

UCH-FC
DOC-Q
CA17
c1

Efecto de moléculas anfipáticas en la generación de
potencial eléctrico en membranas poliméricas
selectivas a iones.

Tesis

Entregada a la
Universidad de Chile
En cumplimiento parcial de los requisitos
Para optar al Grado de

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Walton José Cabrera Aréstegui

ENERO - 2006

Director de Tesis Dr : Hernán Ríos Peña y Lillo





FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

WALTON JOSÉ CABRERA ARÉSTEGUI

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 27 de Noviembre de 2005.

Director de Tesis:

Dr. Hernán Ríos Peña y Lillo

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram
(Presidente)

Dra. María Jesús Aguirre

Dra. María Angélica del Valle D.

Dr. Pablo Richter Duk

Dr. Boris Weiss López



Mi nombre es Walton José Cabrera Aréstegui, hijo de José e Ignelia, nací en la Salitrera Victoria, 1ra Región, lugar donde hago mis estudios básicos. Luego en Iquique realizo mis estudios secundarios. Me titulo de profesor de Química en la ciudad de Arica, para posteriormente trasladarme a Santiago para estudiar en el laboratorio del Dr. Luis Sepúlveda y realizar un Magíster. Es aquí, a la vera de Don Luis, donde aprendo no sólo ciencia, sino y por sobre todo, la humildad de un verdadero maestro.

Santiago, Diciembre 2005.-



AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al director de esta tesis, Dr Hernán Ríos Peña y Lillo y a los demás integrantes del laboratorio de Físico-Química de Superficie, quienes con su constante apoyo y motivación permitieron en gran medida que se obtuvieran los objetivos propuestos en este trabajo.



INDICE DE MATERIAS

AGRADECIMIENTOS	iv
INDICE DE MATERIAS	v
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURA	xiv
RESUMEN	xvii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Sensores químicos	1
1.2 Funcionamiento de un sensor químico	2
1.3 Sensores electroquímicos	3
1.4 Un poco de historia	5
1.5 ¿Cómo funcionan los electrodos selectivos?	6
1.6 Selectividad	7
1.7 Métodos para determinar k_{ij}	9
1.8 Detección límite	11
1.9 Estado del arte	13
1.10 Hipótesis de trabajo	18
1.11 Objetivos de la tesis	18
1.12 Bibliografía	21
2. MATERIALES Y METODOS	24
2.1 Reactivos utilizados	24
2.2 Electrodo selectivo a ion isopropilxantato	25
2.3 Electrodo selectivo a ion nitrato	27
2.4 Electrodo selectivos a p-alkilbencensulfonatos	30
2.5 Electrodo selectivos a Procaina, Lidocaina y Papaverina	32
2.6 Estructura molecular de los plastificantes	35
2.7 Estructura molecular de los dopantes	37
2.8 Sistema de medición potenciométrico	39
2.9 Equipo de medición de ángulo de contacto	40
2.10 Bibliografía	40
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1 Introducción	41
3.2 Efecto del 1-dodecanol en la respuesta potenciométrica de un Electrodo selectivo a ion Isopropil Xantato	45
3.3 Efecto de fenoles tBBA y 2,3 DHN en la respuesta potenciométrica de un Electrodo selectivo a ion Nitrato	57
3.4 Influencia del 1-decanol en la respuesta potenciométrica de	

tres Electroodos selectivos a p-Alquilbencensulfonato	72
3.5 Electroodos selectivos a cationes RN+H (Procaína, Lidocaína y Papaverina)	81
3.6 Medición de ángulo de contacto	90
3.7 Bibliografía	92
4. CONCLUSIONES	94
5. ANEXO 1	96
5.1 Publicaciones	96
5.2 Referencias	96
6. ANEXO 2	99
6.1 Desarrollo histórico y clasificación de los electroodos selectivos	99



LISTA DE TABLAS

1. <i>Introducción.</i>	
1.1 Diferentes plastificantes utilizados para algunos iones orgánicos e inorgánicos.	16
3. <i>Resultados y Discusión.</i>	
3.1. Angulos de contacto, Θ , para membranas formuladas con 3 μmol de dodecil alcohol (DDA) por membrana y con diferentes plastificantes.	48
3.2 Pendientes de $E(\text{mV})$ versus $\text{Log}[i\text{PXa}^-]$ para membranas de DOA con diferentes concentraciones de dodecil alcohol.	50
3.3 Pendientes de $E(\text{mV})$ versus $\text{Log}[i\text{PXa}^-]$ para membranas de DOP con diferentes concentraciones de dodecil alcohol.	51
3.4 Coeficientes de selectividad para membranas de DOA y DOP con cero y 3 μmol por membrana de dodecil alcohol, para nitrato e $i\text{BuXa}^-$.	55
3.5 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas conteniendo 3 y 30 μmol de fenoles desactivados.	59
3.6 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con 3 y 30 μmol de fenoles activados.	63
3.7 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con 3 μmol de tert-butilbencilalcohol y diferentes plastificados.	69
3.8 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con diferentes concentraciones de 2,3 DHN y DOP como plastificante.	70
3.9 Efecto de 1-decanol en $d(E)/d(\text{Log}[p\text{-RBS]})$	74

3.10	Coeficientes de selectividad (k_{ij}) de aniones interferentes para p-EtBS.	78
3.11	Efecto de 1-decanol en $d(E)/d \text{Log}([RN^+H])$	82
3.12	Coeficientes de selectividad para membranas de procaína formuladas con 0 μmol y 3 μmol de 1-decanol por membrana y 1×10^{-3} M en interferentes.	89
3.13	Medición de ángulo de contacto para diversas membranas selectivas de PVC, DOP y diferentes dopantes.	91

LISTA DE FIGURAS

1. Introducción.

- 1.1 Generación de señales medibles con un sensor. 4
- 1.2 Curvas de calibración para la obtención de (a) coeficiente de selectividad: (●) sin ion interferentes y (○) con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de ion interferente. (b) detección límite. 12
- 1.3 Esquema de un electrodo de: (a) membrana líquida y (b) sólido de monocristal o policristalino. 14

2. Materiales y Métodos.

- 2.1. Estructura del ionóforo de $\text{TOMA}^+ \text{-iPXantato}^-$. 26
- 2.2 Estructura del ionóforo $\text{TOMA}^+ \text{-NO}_3^-$. 28
- 2.3 Estructura del ionóforo $\text{TOMA}^+ \text{-p-RBS}^-$. 31
- 2.4 Estructura de ionóforo $\text{TPB}^- \text{-RN}^+ \text{H}$. 33
- 2.5 Clorhidrato de Procaína. 34
- 2.6 Lidocaína. 35
- 2.7 Clorhidrato de Papaverina. 35
- 2.8 Dioctil ftalato (DOP) 36
- 2.9 Dioctil adipato (DOA) 36
- 2.10 Dioctilsebacato (DOS). 36
- 2.11 Tritoluil fosfato (TTP). 36
- 2.12 2-Nitrofeniloctil éter (o-NPOE) 37
- 2.13 Dibutil ftalato (DBP) 37
- 2.14 1-Decanol. 37
- 2.15 Fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo:
(a) 2,4-Dinitrofenol, (b) 2-Bromo-4-metilfenol,
(c) 2,6-Dibromo-4-metilfenol, (d) 3,4,5,6-Tetrabromofenol. 37
- 2.16 Fenoles con sustituyentes activadores de anillo:

	(a) 2,4-Dimetilfenol, (b) 4- <i>n</i> -Propilfenol, (c)4-terc-Butilfenol, (d) 4- ter-Amilfenol, (e) 2-Metoxi-4-metilfenol, (f) 2-Amino-4-terc-amilfenol, (g)4-Amino-3-metilfenol.	38
2.17	(a) 2,3-Dihidroxi-naftaleno (2,3 DHN), (b) p-ter-Butilbencilalcohol (p-tBBA).	38
2.18	Montaje experimental para la medición de diferentes membranas. Los componentes básicos incluyen un potenciómetro, un conmutador de seis posiciones y un agitador magnético.	39
2.19	OCA Plus 15 de Dataphysics, medidor de ángulo de contacto.	40
<i>3. Resultados y Discusión.</i>		
3.1	Curvas de calibración para electrodos con DOA y diferentes concentraciones de n-dodecanol : (●) 0 μmol, (○) 0,6 μmol, (▼) 3 μmol , (Δ) 6 μmol y (◆) con 30 μmol de dodecanol por membrana.	46
3.2	Curvas de calibración para electrodos con DOP y diferentes concentraciones de n-dodecanol: (●) 0 μmol , (○) 1 μmol , (▼) 3 μmol y (Δ) con 30 μmol de dodecanol por membrana.	50
3.3	Curvas de calibración para electrodos de DOA sin dodecil alcohol en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (○) nitrato, (▼)cloruro, (Δ) acetato, (■) carbonato, (□) isobutilxantato (1×10^{-3} M) y (●) sin agente interferente.	52
3.4	Curvas de calibración para electrodos de DOP sin dodecil alcohol en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (○) nitrato, (▼)cloruro, (Δ) acetato, (■) carbonato y (●) sin agente interferente.	53
3.5	Curvas de calibración para electrodos de DOA con 3 μmol de dodecil alcohol/ membrana en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (○) nitrato, (▼)cloruro, (Δ) acetato, (■) carbonato, (□) isobutilxantato y (●) sin agente interferente.	55

3.6	Curvas de calibración para electrodos de DOP con 3 μmol de dodecil alcohol / membrana en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (\circ) nitrato, (\blacktriangledown) cloruro, (Δ) acetato, (\blacksquare) carbonato y (\bullet) sin agente interferente.	56
3.7	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo aromático.	59
3.8	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.	62
3.9	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.	63
3.10	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo aromático.	64
3.11	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.	65
3.12	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μmoles /membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.	66
3.13	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con diferentes plastificantes conteniendo 0 y 3 μmoles /membrana de ter-butilbencilalcohol.	68
3.14	Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con diferentes concentraciones de 2,3 DHN.	71
3.15	Curvas de calibración para electrodos de RBS^- sin n-decanol : (\bullet) Bencensulfonato (BS^-), (\circ) Metilbencensulfonato (MeBS^-) y (\blacktriangledown) Etil bencensulfonato (EtBS^-), con DOP como plastificante.	73

- 3.16 Curvas de calibración para electrodos de RBS^- con 3 $\mu\text{moles/membrana}$ de n-decanol : (●) Bencensulfonato (BS^-), (○) Metilbencensulfonato (MeBS^-) y (▼) Etil bencensulfonato (EtBS^-), con DOP como plastificante. 75
- 3.17 Curvas de calibración para electrodos de EtBS^- con interferentes $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de aniones hidrofílicos, en membranas sin n-decanol.: (○) NO_3^- , (Δ) SO_4^{2-} , (▼) Cl^- y (●) sin interferente. 77
- 3.18 Curvas de calibración para electrodos de EtBS^- con interferentes $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de aniones hidrofílicos, en membranas con 3 μmol de n-decanol.: (○) NO_3^- , (▼) SO_4^{2-} , (Δ) Cl^- y (●) sin interferente. 78
- 3.19 Curvas de calibración para electrodos de EtBS^- con interferentes $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de aniones hidrofóbicos, en membranas sin n-decanol : (○) Acetato, (Δ) Oxalato, (▼) Benzoato, (■) Bencensulfonato, (□) p-metilbencensulfonato y (●) sin interferente. 79
- 3.20 Curvas de calibración para electrodos de EtBS^- con interferentes $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de aniones hidrofóbicos, en membranas con 3 μmol de n-decanol : (○) Acetato, (Δ) Oxalato, (▼) Benzoato, (■) Bencensulfonato, (□) Metilbencensulfonato y (●) sin interferente. 80
- 3.21 Curvas de calibración para electrodos de RN^+HCl^- sin n-decanol: (●) Procaina, (○) Lidocaina y (▼) Papaverina, con DOP como plastificante. 83
- 3.22 Curvas de calibración para electrodos de RN^+H con 3 $\mu\text{moles/membrana}$ de 1-decanol: (●) Procaina, (○) Lidocaina y (▼) Papaverina, con DOP como plastificante. 84
- 3.23 Curvas de calibración para electrodo de Clorhidrato de Procaina, sin n-decanol y diferentes interferentes con concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$: (○) Na^+ , (▼) K^+ , (Δ) NH_4^+ , (■) Ca^{2+} , (□) Lidocaina, (◆) Papaverina y (●) sin interferente. 86

3.24	Curvas de calibración para electrodo de Clorhidrato de Procaína, con 3 μmol /membrana de n-decanol y diferentes interferentes con concentración $1 \times 10^{-3} \text{ M}$: (\circ) Na^+ , (\blacktriangledown) K^+ , (Δ) NH_4^+ , (\blacksquare) Ca^{2+} , (\square) Lidocaína, (\blacklozenge) Papaverina y (\bullet) sin interferente.	88
5.	<i>Anexos.</i>	
5.1.	Clasificación de los electrodos selectivos de acuerdo a las recomendaciones dadas por la IUPAC.	106

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURA

o-NPOE <i>o-nitrofeniloctil éter</i>	DBE <i>dibencil éter</i>
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOS}_2\text{Na}$ <i>Isopropilxantato de sodio</i>	DBP <i>Dibutil ftalato</i>
2,3 DHN <i>2,3-Dihidroxi-naftaleno</i>	DBS <i>Dibutil sebacato</i>
a_i <i>Actividad del ion i</i>	DDP <i>Didecil ftalato</i>
Aliquat® <i>Cloruro de Trioctilmetilamonio</i>	DDS <i>Didecil sebacato</i>
BBDG <i>bis (1-butilpentil)decano-1, 10-diil diglutarato</i>	DMSNE <i>(R,R)-2,3-(ácido dimetoxisuccínico) bis(1-butilpentil) éster</i>
BBPA <i>bis (1-butilpentil) adipato</i>	DOA <i>bis (2-etilhexil) adipato ("Dioctil adipato")</i>
BEHA <i>bis (2-etilhexil) adipato</i>	DOP <i>bis (2-etilhexil) ftalato ("Dioctil ftalato")</i>
BEHS <i>bis (2-etilhexil) sebacato</i>	DOPP <i>Dioctil fenilfosfonato</i>
BSNa <i>Bencensulfonato de sodio</i>	DOS <i>bis(2-etilhexil) sebacato ("Dioctilsebacato")</i>
CHEMFETs <i>Chemically sensitized Field Effect Transistor</i>	DOS <i>bis (n-octil) sebacato</i>
C_i <i>Concentración molar del ion i</i>	E <i>Potencial de celda</i>
CP <i>Cloroparafina</i>	E^0 <i>Potencial estándar</i>
CPy ⁺ <i>Ion cetilpiridinium</i>	ESI <i>Electrodo Selectivo a Iones</i>
C_{st} <i>Concentración molar del estándar</i>	ETH 469 <i>Decano-1,10-diil diglutarato di(1-</i>
CTA ⁺ <i>Ion cetiltrimetilamonio</i>	

butilpentil) éster

ETH 500
Tetradodecilamonio tetrakis(4-clorofenil) borato

ETH 5373
o-nitrofenil dihidrofitil éter

F
Constante de Faraday

Fem
Fuerza electromotriz

FNDPE
2-fluorofenil 2-nitrofenil éter

iBuXa⁻
Ion isobutilxantato

iPXa⁻
Ion isopropilxantato

IUPAC
Internacional Union of Pure and Applied Chemistry

Lido
Lidocaina

m
Pendiente potenciométrica del electrodo

MIF
Método de Interferencia Fija

MPI
Método de Potenciales Iguales

MSM
Método de Solución Mixta

MSS
Método de Soluciones Separadas

mV
miliVolt

oNPOE

Pap
Papaverina

p-EtBSNa
p-etilbencensulfonato de sodio

p-MeBSNa
p-metilbencensulfonato de sodio

Proc
Procaína

p-tBBA
p-terc-Butilbencil alcohol

PVC
Cloruro de polivinilo

R
Constante de los gases

R₁₀OH
n-Decanol

R₁₂OH
n-Dodecanol

RN
Cationes Papaverina, Procaína o Lidocaina

RN·HCl
Clorhidrato de RN

SRE
Solución de Referencia Externa

SRI
Solución de Referencia Interna

TBEP
tributoxi-etil fosfato

TBP
tri-n-butil fosfato
TBT
tetra-n-undecil-3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxilato

TDA-Ch
tetradodecilamonio colato

TEHP <i>tris(2-etilhexil) fosfato</i>	Z_1 Carga del ion <i>i</i>
HF <i>Tetrahidrofurano</i>	
TOMA ⁺ <i>Ion trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ -BS ⁻ <i>Bencensulfonato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ Cl ⁻ <i>Cloruro de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ -EtBS ⁻ <i>Etilbencensulfonato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ -iPXa ⁻ <i>isoPropilxantato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ -MeBS ⁻ <i>Metilbencensulfonato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ NO ₃ ⁻ <i>Nitrato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOMA ⁺ -p-RBS ⁻ <i>p-alquilbencensulfonato de Trioctilmetilamonio</i>	
TOPO <i>Óxido de trioctilfosfina</i>	
TPB ⁻ <i>Ion Tetrafenilborato</i>	
TPB ⁻ -RN ⁺ H <i>Tetrafenilborato de RN⁺H</i>	
TPP <i>trifenil fosfato</i>	
TTP <i>Tritoluilfosfato</i>	

RESUMEN

La presente tesis analiza el efecto de moléculas anfipáticas tensoactivas sobre la respuesta potenciométrica de membranas plásticas selectivas a iones. En general, la mayor parte de los trabajos realizados en esta área apuntan a que el comportamiento potenciométrico de los electrodos selectivos a iones construidos en base a membranas de PVC está determinado por la naturaleza del plastificante utilizado en su formulación. En esta tesis se demostró que el fenómeno está al menos parcialmente determinado por la polaridad de la superficie de la membrana polimérica. En efecto, mediciones de ángulo de contacto apuntan a que la polaridad de la superficie de la membrana se modifica en presencia de los agentes dopantes utilizados en la presente tesis. El uso de moléculas tales como alcoholes de cadena larga, 4-ter-butilbencilalcohol, 2,3-dihidroxi-naftaleno y diferentes fenoles conteniendo sustituyentes con distinto grado de activación, cambian la respuesta potenciométrica de los electrodos, afectando el transporte de iones a través de la membrana. Además, se determina que sus selectividades también dependen de la presencia de los dopantes utilizados. La tesis pone de manifiesto que el efecto de estos agentes sobre el comportamiento potenciométrico es general, esto es, los fenómenos ocurren tanto en membranas sensibles a cationes como aniones.

ABSTRACT

The effect of amphipathic doping molecules on the potentiometric behavior of several PVC ion selective membranes is analyzed. Hitherto the major part of this type of works was related with the kind of plasticizers molecule used in the membrane formulation. The present thesis shows that the potentiometric behavior is at least partially dependent on the polarity of the membrane surface. In fact, contact angle measurements suggest modifications of the surface polarity due to the presence of several doping agents. Molecules such as aliphatic long chain alcohols, 4-tertbutyl alcohol, 2,3-dihydroxy naphthalene and several phenols with different substituents in the aromatic ring are probably affecting the ion transport across the membrane and consequently the potentiometric behavior observed. Moreover, the selectivity of these membranes is clearly dependent on the presence of these doping agents. Finally, it is demonstrated that the effect of these doping molecules is general affecting the potentiometric behavior of membranes able to detect anionic and cationic species.

INTRODUCCIÓN

1.1 Sensores químicos.

Convencionalmente y de forma genérica se ha denominado transductores a todos aquellos dispositivos que son capaces de convertir un tipo de señal, adquirido en un ámbito específico, en un tipo diferente de señal¹. Desde esta perspectiva, un transductor físico es aquel dispositivo que proporciona una señal electrónica en respuesta a algún estímulo que le proporciona su entorno². Algunas variables físicas como temperatura, presión, humedad e intensidad luminosa pueden ser medidas con este tipo de dispositivos. Por otra parte, se ha introducido como sinónimo el término sensor físico para señalar a aquellos dispositivos que responden a variables tales como campos magnéticos, fuerzas mecánicas y a todas aquellas que no impliquen la existencia de interfases químicas³. Tales dispositivos tienen una sensibilidad y selectividad suficientes para los parámetros a medir y son de fácil adquisición, físicamente robustos, fáciles de calibrar y de emplear.

Los sensores químicos corresponden a una categoría diferente. Estos dispositivos responden de manera selectiva a un analito en particular que puede estar en fase líquida o gaseosa, de manera que la información química que genera esta especie es traducida en una señal física cuantificable en el dominio eléctrico u óptico de acuerdo a la diversidad de procesos físicos y químicos

involucrados. La determinación de la señal resultante permite la detección y la cuantificación del compuesto químico en la muestra ⁴.

Existen ciertas interpretaciones acerca de dónde deberían estar los principios de funcionamiento del receptor, considerado como la parte del sensor en donde se transforma la información química de la muestra en algún tipo de energía que pueda ser medida por el transductor.

Catrall³ ha propuesto que el principio de la respuesta selectiva del receptor está basado en una reacción química. Otras interpretaciones más amplias, en cambio, insisten en que el concepto diferenciador de los sensores químicos ha de fundamentarse en el tipo de información transformada que ha de ser necesariamente química, y no únicamente en el principio de actuación del receptor, abriendo así la posibilidades a otro tipo de interacciones del receptor.

1.2 Funcionamiento de un sensor químico.

La figura 1.1 muestra esquemáticamente el funcionamiento de un sensor químico. Inicialmente el analito es reconocido selectivamente por el sistema generando una señal primaria. En este momento es convertida al dominio eléctrico por el transductor proporcionando una señal secundaria. En una tercera etapa, la señal será amplificada, condicionada y procesada para posteriormente ser presentada de acuerdo a las necesidades analíticas.

El primer material responsable de la etapa del reconocimiento del analito, ion molécula o microorganismo, es el que determinará las características de

selectividad del dispositivo.

La detección de analitos, como consecuencia de una reacción química o una interacción selectiva, permitirá la generación de una señal primaria en cualquier dominio (eléctrico, óptico, térmico, etc.). Algunos de los cambios químicos detectados por el dispositivo serán asociados a variaciones luminosas, cambios de color o temperatura, un cambio de potencial superficial, un flujo de electrones u otra propiedad.

Un segundo material será el encargado de traducir la energía generada en la etapa de reconocimiento y llevada al dominio generalmente eléctrico, generándose con ello la señal secundaria. La información transmitida por esta señal es de tipo cuantitativa y podrá ser relacionada posteriormente con la concentración o actividad. Por último, en la tercera etapa la señal es preparada para ser evaluada de acuerdo a los requerimientos del sistema.

1.3 Sensores electroquímicos.

Este tipo de sensores es capaz de generar una señal eléctrica a partir de la interacción del analito y el electrodo o bien pueden ser el resultado de la interacción espontánea, a intensidad eléctrica cero, entre estos dos componentes del sistema.

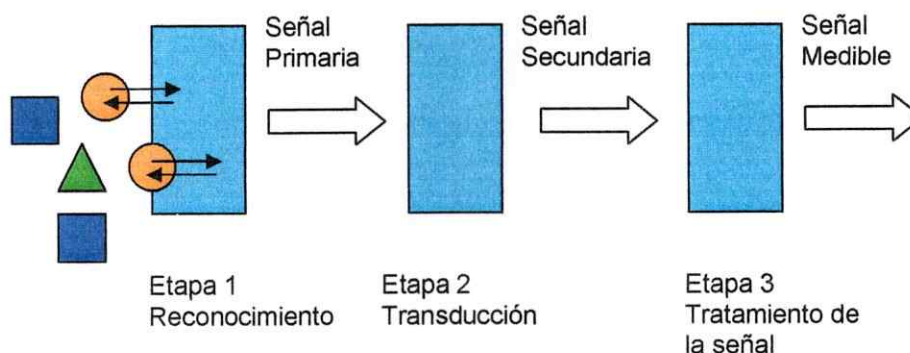


Fig. 1.1 Generación de señales medibles con un sensor.

Dentro de este último grupo se encuentran aquellos dispositivos que han sido profusamente estudiados y que son conocidos como los *electrodos selectivos a iones (ESI)*.

Los sensores electroquímicos se pueden subdividir en dos subcategorías: Los sensores voltamperométricos y los sensores potenciométricos. En éstos últimos, el potencial eléctrico es generado por el electrodo indicador y es comparado con el de un electrodo de referencia. Dentro de esta subcategoría se pueden encontrar los *ESI*, electrodos redox y los electrodos metal/óxido del metal. Recientemente, se han introducido variantes novedosas como son los electrodos CHEMFETs, donde el efecto de la interacción del analito con la capa activa que recubre los transistores, se transforma en una señal física

cuantificable. Por último, están los sensores potenciométricos selectivos para gases como el electrodo para O_2 .

1.4 Un poco de historia.

Los métodos de análisis electroquímicos tienen una larga historia de desarrollo. A principios de 1900 aparecen los primeros esfuerzos para explorar y entender los mecanismos que rigen a los dispositivos gobernados por los fenómenos de transporte iónico. En 1906 el botánico, Max Cremer (1865-1935), descubre que delgadas capas de vidrio responden a variaciones de acidez de una solución, transformándose en el tiempo en el clásico electrodo utilizado hasta nuestros días. En efecto, un electrodo de pH tiene una membrana de vidrio que separa la muestra y la solución de referencia interna, está especialmente construido y consta de átomos de oxígeno cargados negativamente disponibles para la coordinación del catión de tamaño adecuado. Algunos cationes monovalentes, particularmente el ion sodio, tienen movilidad dentro de la matriz de silicato. En ambos lados de la membrana se produce un equilibrio en la capa superficial donde el H^+ toma el sitio de enlace en la superficie del vidrio de los cationes monovalentes. De esta manera, se crea un potencial debido a la diferencia de concentración de ion hidronio en ambas caras de la membrana de vidrio. El catión Na^+ dentro del vidrio (no participante en el equilibrio), transfiere cargas a través de la membrana.

Hoy en día son muy utilizados en electroanalítica química⁵ especialmente en el estudio de transferencia de energía para sistemas de transporte iónico y las cinéticas que se producen en las interfases de cristales iónicos insolubles, membranas con matriz poliméricas y plastificantes con sitios fijos o móviles, o membranas líquidas con electrolitos inmiscibles. Un análisis más detallado de la evolución y clasificación de estos electrodos se pueden encontrar en el anexo 2.

1.5 ¿Cómo funcionan los electrodos selectivos?

Como se ha establecido, la membrana selectiva a iones separa la solución de la muestra del electrodo, generándose un potencial debido a la diferencia en la concentración de las especies entre ambos lados de la membrana. Para un electrodo convencional la solución de muestra es separada de la solución de referencia interna por una membrana. Se puede emplear el término *potencial de frontera o límite* para especificar el potencial formado entre las dos fases, membrana-solución. Una derivación común de la ecuación de Nernst (Ecuación 1) describe el potencial existente sobre la membrana en equilibrio entre la solución de muestra y la solución de referencia interna (Ecuación 2).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (1)$$

Donde

E^0 = potencial estándar de celda
 n = nº de electrones en el proceso redox
 F = Constante de Faraday

a_x = actividad del ion a_i
 T = temperatura
 E = potencial

A 25°C y transformando el logaritmo neperiano en logaritmo decimal se puede escribir

$$\Delta E_m = E_{b1} - E_{b2} = \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

donde ΔE_m = Potencial de membrana
 E_{b1} y E_{b2} = potencial de frontera en el lado 1 y el lado 2 de la membrana ion-selectiva.

Eisenmann y colaboradores.⁶ advirtieron que el potencial de membrana en *ESI* debe ser descrita como la suma de los dos potenciales de membrana más el potencial de difusión dentro de la membrana. Sin embargo, el potencial de difusión puede ser despreciado en muchos sensores y es ignorado en muchas aplicaciones. En la ecuación 2 se puede apreciar que a_2 corresponde a la actividad de la solución de referencia interna y es constante, permitiendo la medición directa de la actividad en la solución de referencia. La Ecuación 2 nos muestra que, a 25°C, el potencial ideal por década de concentración será de 59,16 mV para un catión monovalente, en tanto que para un ion divalente, (59,16)/2 mV, o sea, 29,58 mV.

1.6 Selectividad

Los electrodos selectivos pueden ser sensibles a un tipo de ion más que a otros, pero prácticamente no existen electrodos que sean exclusivamente selectivos a un ion específico. El electrodo de vidrio (pH), responde en ciertas ocasiones a Na^+ . Otros electrodos pueden ser alterados por iones interferentes

produciendo errores experimentales considerables. La capacidad de un electrodo para discriminar a un determinado analito por sobre otro encuentra su expresión cuantitativa en lo que se conoce como *coeficiente de selectividad*, K_{ij} , o bien coeficiente de Nikolskii y se calcula a partir de la ecuación de Nikolskii-Eisenmann (Ecuación 3) para el ion interferente.

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{z_i F} \log(a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}) \quad (3)$$

donde

- a_i = actividad del ion primario
- a_j = actividad del ion interferente
- z_i = carga del ion primario
- z_j = carga del ion interferente
- $K_{i,j}^{pot}$ = coeficiente de selectividad

Para un electrodo extremadamente selectivo, el coeficiente de Nikolskii debería ser muy pequeño. Ahora bien, la ecuación de Nikolskii-Eisenmann está sujeta a algunas limitaciones y se han planteado otros modelos con el objeto de describir la selectividad de los electrodos.

En efecto, se han propuesto varios métodos diferentes para medir la selectividad entre ellos el método de interferencia fija (MIF), utilizado en la presente tesis, el método de potenciales igualados (MPI), el método de solución mixta (MSM) y el método de las soluciones separadas (MSS). En el año de 1976 la IUPAC recomendó el uso de los métodos MSS en sus dos variantes y el MIF ⁷.

1.7 Métodos para determinar K_{ij} .

1. Métodos de Interferencia Fija, MIF. En este método, el potencial de la celda comprendida por un electrodo selectivo y un electrodo de referencia es medido en una solución que tiene una concentración constante del ion interferente, en tanto que la del ion primario se hace variar en un amplio rango de concentración. Los valores de la fuerza electromotriz (fem) obtenidos se grafican en función del logaritmo de la concentración del ion primario. La intersección de la extrapolación de la parte lineal de este gráfico indica el valor de la concentración del ion primario la cual puede ser usada para calcular el coeficiente de selectividad $K_{i,j}^{pot}$ de la ecuación de Nikolsky-Eisenman.

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (4)$$

2. Método de soluciones separadas (MSS) I. La fem de una celda comprendida por un electrodo selectivo y un electrodo de referencia, es medida en dos soluciones separadas, una contiene el ion i con actividad a_i , en ausencia de j y la otra contiene al ion j a la misma actividad $a_j = a_i$ pero en ausencia del ion i esta vez. Si los valores de potencial son E_i y E_j respectivamente, entonces el valor de $K_{i,j}^{pot}$ se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\log K_{i,j}^{pot} = \frac{(E_j - E_i)Z_i F}{2,303RT} + \left(1 - \frac{Z_i}{Z_j}\right) \log a_i \quad (5)$$

3. Método de soluciones separadas (MSS) II. Las concentraciones de una celda, comprendida por un electrodo selectivo a iones y un electrodo de la referencia (celda de *ESI*), se ajustan con soluciones separadas, una que contiene el ion *i* de actividad a_i (en ausencia de *j*), y el otro que contiene el ion *j* (en ausencia de *i*) de actividad tan alta como la necesaria para alcanzar el mismo voltaje medido en la celda. De cualquier par de las actividades a_i y a_j que dan el mismo voltaje de celda, el valor de $K_{i,j}^{pot}$ puede ser calculado de la ecuación:

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (6)$$

En la figura 1.2 se puede apreciar el comportamiento potenciométrico de una membrana en un amplio rango, en términos de concentraciones del ion primario, sin interferente. Por otra parte, es posible observar en el mismo gráfico el comportamiento de la membrana cuando la solución del ion primario tiene, por ejemplo, interferentes en concentraciones de 1×10^{-3} M. La razón entre la concentración del ion primario a la cual la membrana ha dejado de responder potenciométricamente y la concentración del ion interferente, es el coeficiente de Nikolskii, K_{ij} , obtenido según el método de interferencia fija (MIF). La

ecuación que permite obtener la concentración de la concentración del ion primario es,

$$C_i = C_{St} \cdot 10^{\frac{mV_2 - mV_1}{m}}$$

(7)

donde

- C_i = concentración del ion primario
- C_{St} = concentración del estándar más cercano
- mV_1 = potencial del estándar
- mV_2 = potencial de la muestra
- m = pendiente

1.8 Límite de Detección.

La IUPAC⁷, teniendo en cuenta una serie de consideraciones estadísticas, define y recomienda de una manera simple, práctica y conveniente a la detección límite como el punto de intersección entre las líneas extrapoladas de los segmentos lineales generados en un gráfico de fem vs. $\log a_i$ cuando el electrodo responde adecuadamente y cuando éste no presenta respuesta (Zona 1), como es posible observar en la figura 1.2

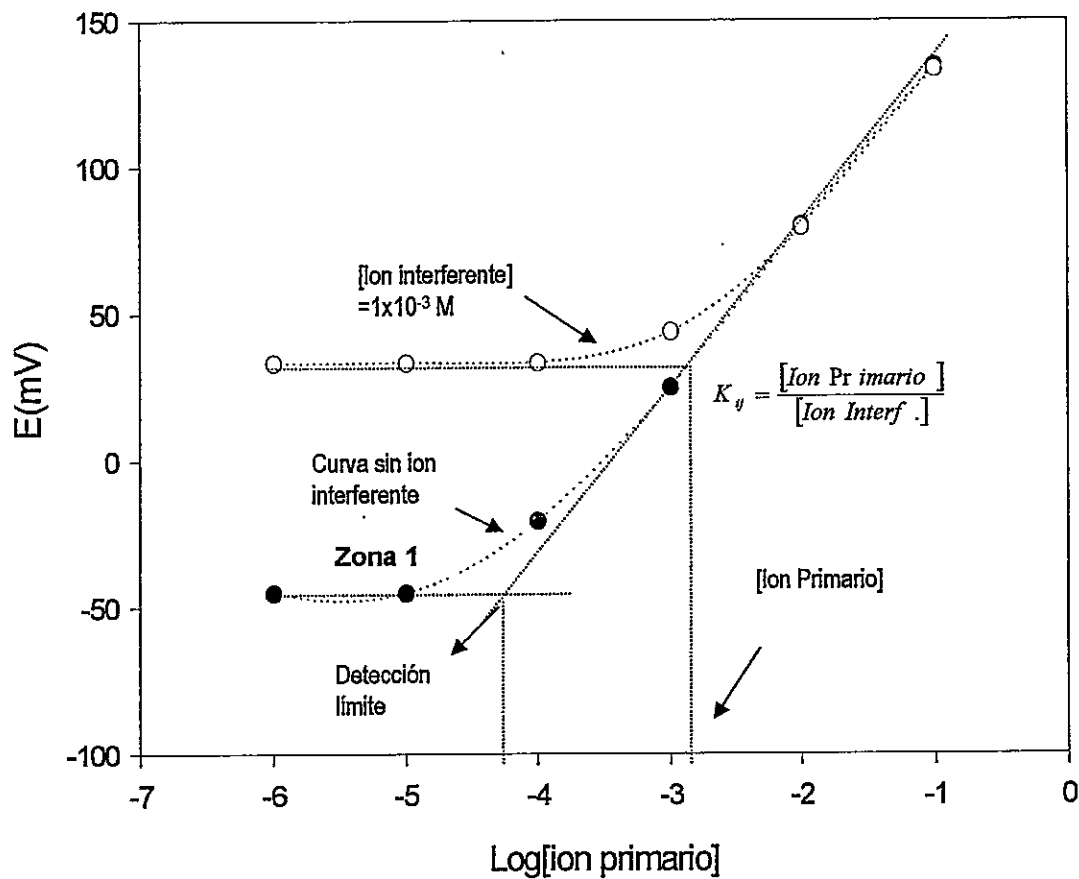


Fig. 1.2 Curvas de calibración para la obtención de (a) coeficiente de selectividad: (●) sin ion interferentes y (○) con $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ion interferente. (b) detección límite.



1.9 Estado del arte.

Con millones de rutinarios análisis anuales en diversos laboratorios de todo el mundo, los ESI se han transformado en instrumentos muy confiables para la detección de los más diversos analitos de una manera rápida y económica⁸⁻¹⁶, son fáciles de manejar y sobre todo muy utilizados en el análisis directo de electrólitos en fluidos biológicos. Otro aspecto no menos relevante, es el bajo costo de operación y mantención de estos sensores iónicos que asociados con el bajo volumen de líquido requerido para el análisis hacen de los ESI una valiosa y económica herramienta de análisis en ciencias básicas como por ejemplo en el estudio de las concentraciones de iones *in-situ* en células biológicas¹⁷.

Actualmente, se utilizan en general tres tipos de membranas selectivas de iones para la confección de ESI. En efecto, existen membranas sólidas que están compuestas por un mono cristal de una sustancia insoluble en agua que contiene el ion a detectar. Por ejemplo, el electrodo de fluoruro hecho a partir de un mono cristal de LaF_3 ¹⁸⁻²⁰, como también aquellas membranas que resultan de la compactación de polvos de sustancias insolubles como los electrodos de haluros confeccionados a partir de sales insolubles de ion Ag^+ ²¹⁻²². La figura 1.3 muestra un esquema de tales electrodos.

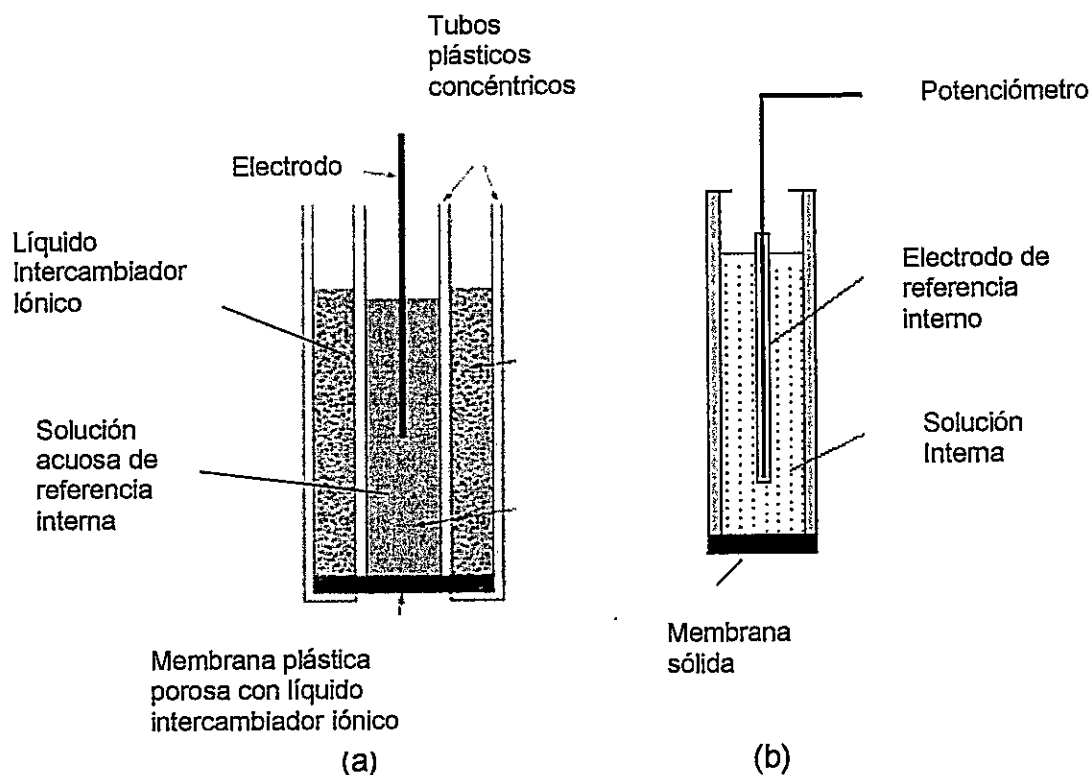


Fig 1.3 Esquema de un electrodo de: (a) membrana líquida y (b) sólida de monocristal o policristalino.

Por otra parte, se han desarrollado otros tipos de membranas líquidas utilizando un disolvente orgánico insoluble en agua en contacto con un soporte inerte como fibras porosas de teflón, como se muestra en la figura 1.3.a. En estos sistemas líquidos el responsable de la generación de la diferencia de potencial de membrana es un ionóforo, generalmente un par iónico que contiene el ion a detectar. Ejemplos de este tipo de electrodos son los de Ag^+ o Hg^{2+} ^{23,24}. En la figura 1.3.b se puede apreciar un esquema con este tipo de electrodos. Por último, existe una enorme variedad de ESI que han sido desarrollados utilizando membranas plásticas en donde el ionóforo se encuentra solubilizado en ésta ²⁵⁻²⁷. El polímero más ampliamente utilizado como soporte es el cloruro de

polivinilo, PVC, dado su bajo costo y su fácil manipulación. La flexibilidad de la membrana plástica se logra mediante la incorporación de plastificantes tales como dioctilftalato (DOP), dioctilsebacato (DOS) o tritoluifosfato (TTP), etc.

Para un mismo tipo de ionóforo, la mayor parte de los trabajos que utilizan membranas plásticas apuntan a que la respuesta del electrodo está fundamentalmente determinada por la fluidez de la membrana plástica. Es así como se encuentra en la literatura una gran cantidad de trabajos enfocados a estudiar el efecto del tipo de plastificante sobre el comportamiento potenciométrico del electrodo²⁸⁻³⁰. En efecto, en la literatura es posible encontrar que para un ión determinado se han reportado una enorme diversidad de membranas cuya única diferencia radica en el tipo de plastificante utilizado. Por ejemplo, de acuerdo con los datos proporcionados por Umezawa et. al³¹⁻³³, en una serie de excelentes y extensos reviews sobre coeficientes de selectividad, es posible comprobar que el estudio de los *ISE* se ha centrado casi exclusivamente en la calidad de la respuesta potenciométrica y la selectividad de los electrodos con el objetivo práctico de crear dispositivos analíticos eficientes. La tabla 1.1 resume algunos de los datos de electrodos selectivos a iones orgánicos e inorgánicos, al menos los más representativos. Pese a la gran cantidad de este tipo de trabajos, poco o nada se ha hecho en torno a comprender cuáles son los factores que modulan el comportamiento de dichas membranas.

Tabla 1.1. Diferentes plastificantes utilizados para algunos iones orgánicos e inorgánicos.

Cationes Inorgánicos	Plastificantes (Ref. 24)				
Li⁺	o-nitrofenil octil éter Nitrofenilbencil éter Nitrofenilbutil éter	o-NPOE BBPA BEHA	TOPO CP BEHS	o-NPPE FNDPE DOS	DOPP TEHP DBP
Na⁺	Dipentil ftalato Diisodecil fosfato	FNDPE DOS BBPA	DOP TEHP DBE	BEHS DOA DPP	o-NPOE DBS
K⁺	Dinonil adipato Dietil ftalato Nitrobenceno	BBPA o-NPOE	DOS DBS	BEHS DBP	DOA
NH₄⁺	Tris(2-etilhexil) fosfato Difenil éter Dinonil adipato	DOA DOS	DEA DBP	o-NPOE DBS	DOPP
Mg²⁺	5-fenil-1-pentano(31,8%) 2,3 DMNB	o-NPOE ETH 5373	TEHP	DBE	ETH 500
Ca²⁺	Tri-p-cresil fosfato Didodecilsfosfato Dinonil sebacato	o-NPOE DOA	DOPP CP	BEHS TBEP	DOS Nitro benceno
Aniones Inorgánicos	Plastificantes (Ref. 25)				
CO₃²⁻	ETH 469	o-NPOE	DOP	DOA	
SCN⁻	DMSNE BEHS	BBPA DOS	DBS	DDS	o-NPOE
NO₂⁻	ETH 469 DBP	o-NPOE	BBPA	DOA	DOS
OH⁻	DOA	DOP			
Cl⁻	ETH 469 1-decanol	BBPA DBS	TPP	ETH 500	o-NPOE
Iones Orgánicos	Plastificantes (Ref. 26)				
Amonios Cuatemarios	o-NPOE	BEHS			
Derivados de Guanidinium	DBP TEHP	DOA o-NPPE	DOS	BEHS	o-NPOE
Nitrógenos aromáticos	o-NPOE TBT	DOP TBP	o-NPPE	DBP	BBDG

Salicilatos	DBS Dinonil sebacato	o-NPOE DBP	BBPA	DOA	BEHS
Carboxilatos	DOP	DBS	o-NPOE		
Sulfonatos	p-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol	o-dicloro benceno	1-octanol		
Dodecil sulfatos	o-NPOE	DBP	DDP		

* Abreviaturas y símbolos en el Prefacio.

Consecuentemente, el propósito de la presente tesis apunta a establecer los factores que determinan el comportamiento potenciométrico de membranas plásticas. Específicamente, a demostrar la importancia de la polaridad superficial. Para el logro de este objetivo se propone dopar las membranas con distintas moléculas anfipáticas como alcoholes alifáticos de cadena larga, fenoles sustituidos y otras moléculas tensoactivas.

La presencia de estas moléculas puede alterar la polaridad de la superficie de la membrana y determinando la respuesta potenciométrica del electrodo. Estas moléculas anfipáticas pueden adoptar en la interfaz una posición tal que les permita separar adecuadamente sus partes polares y apolares. Es probable que esta disposición pueda originar una conformación específica de la interfaz caracterizada por la polaridad y tamaño de los intersticios o canales intermoleculares tal que, dependiendo de la naturaleza del ionóforo, el transporte iónico resulte facilitado a través de estos canales. Se pretende demostrar que el efecto de las moléculas anfipáticas dopantes es general, esto es, debería afectar la generación del potencial de membrana tanto para detectar aniones como cationes.

1.10 Hipótesis de trabajo

En el marco conceptual del presente trabajo de Tesis de Doctorado se plantea la siguiente hipótesis:

1. El comportamiento potenciométrico, así como la selectividad de las membranas de PVC sensibles a iones, es dependiente de la naturaleza del par iónico y de la presencia de agentes dopantes cuya polaridad y capacidad tensoactiva altera la polaridad superficial de las membranas. El efecto de estos aditivos mejora la respuesta de los electrodos, independiente de la naturaleza de los plastificantes utilizados.

1.11 Objetivos de la Tesis

En el marco de las hipótesis planteadas se proponen los siguientes objetivos:

1.11.a Objetivos Generales.

1. Demostrar que la respuesta potenciométrica de los electrodos contruidos con membranas poliméricas está determinada, entre otros factores, por la naturaleza de los agentes dopantes adicionados.
2. Probar que la selectividad de las membranas depende de la naturaleza del ionóforo y de las moléculas de agente dopante ubicadas en la interfaz.

1.11.b Objetivos Específicos.

1. Obtener el ionóforo de trioctilmetil amonio con aniones hidrofílicos como nitrato e hidrofóbicos, como iso-propilxantato, bencensulfonato, p-metilbencensulfonato, p-etilbencensulfonato y laurilbencensulfonato.
1. Obtener los complejos de tetrafenilborato con cationes hidrofóbicos como lidocaina, papaverina y procaina.
2. Confeccionar las membranas poliméricas respectivas utilizando plastificantes como: dioctilftalato, dioctilsebacato y tritoluilsulfato. Alternativamente, se variará el tipo de agente dopante, utilizándose dodecilaalcohol, decilaalcohol, tBBA, 2,3 DHN y fenoles sustituidos.
3. Construir los diferentes tipos de electrodos.
4. Determinar su comportamiento potenciométrico y los límites de detección.
5. Medir las constantes de selectividad según el método de interferencia fija.
6. Medir ángulos de contacto en la interfaz membrana/agua en cada uno de los sistemas objeto de estudio en la presente tesis, esto es, en la membrana de PVC puro, de PVC en presencia de plastificante y de PVC en presencia de agentes dopantes.

1.12 Bibliografía.

1. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. "Principios de Análisis instrumental" 5ª Ed. McGraw-Hill, Madrid, 2001.
2. D. Diamond, " Principles of Chemical and Biological Sensor", J. Wiley and Son, Inc, New York, 1998.
3. R.W. Catrall, Chemical Sensor, Oxford iversity Press, New York, (1997).
4. J. Janata. "Principle of Chemical Sensor". Plenum Press, New York, 1990.
5. Buck, R. P. In *Ion-Transfer Kinetics. Principles and Applications*; Sandifer, J. R., Ed.; VCH , Publishers: New York, 1995; Chapter 2, pp 1954.
6. Ciani, SM; Eisenmanm, G; Szabo, G. *Journal of Membrane Biology*, 1, 1969, 1.
7. http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec322.pdf
8. Lee Yook Heng & Elizabeth A.H. Hall, *Analytica Chimica Acta*. 2001, **443**, 25-40.
9. Eric Bakker & Mark E. Meyerhoff, *Analytica Chimica Acta*. 2000, **416**, 121-137.
10. K.C. Gupta & Mujawamariya Jeanne D'Arc, *Analytica Chimica Acta*. 2001, **437**, 199-215.

11. Mojtaba Shamsipur, Mehran Javanbakht, Mir Fazlollah Mousavi, Mohammad Reza Ganjali, Vito Lippolis, Alessandra Garau & Lorenzo Tei. *Talanta* 2001, **55** 1047-1054.
12. Su Jeong Park, Ok Jae Shon, Jeong Ah Rim, Jae Kwang Lee, Jong Seung Kim, Hakhyun Nam & Hasuck Kim. *Talanta*. 2001, **55**, 297-304.
13. Hyejin Oh, Eun Mi Choi, Haesang Jeong, Kye Chun Nam & Seungwon Jeon. *Talanta*. 2000, **53**, 535-542.
14. Tamàs Vigassy, Werner E. Morf, Martin Badertscher, Alan Ceresa, Nicolaas F. de Rooij & Ernő Pretsch, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, **76**, 477-482.
15. Güler Somer, Sükrü Kalaycı & Güler Ekmekci, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, **81**, 122-127.
16. Yurii A. Shchipunov & Elena V. Shumilina. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1995, **173**, 192-201.
17. Matthew L. Fielden, Per M. Claesson, *J. Colloid & Interface Sci.* 1998, **198**, 261-265.
18. Atef . Al-Othman & Jamal A. Sweileh, *Talanta* 2000, **51**, 993 – 999.
19. A.C. Lopes da Conceição, M.M. Correia dos Santos, M.L.S. Simões Gonçalves & Fernando J.V. Santos, *Talanta*, 2000, **50**, 1245 - 1252.
20. M. Bralic, N. Radic, S. Binic, & E. Generalic. *Talanta*, 2001, **55**, 581-586.
21. M. Baret, D.L. Massart, P. Fabry, C. Menardo & F. Conesa. *Talanta* 1999, **50**, 541-558.

22. M. Baret, D.L. Massart, P. Fabry, F. Conesa, C. Eichner & C. Menardo. *Talanta*, 2000, **51**, 863-877.
23. Chen, L. He, X. Zhao & B. Liu, Y., *Anal. Chim. Acta*, 2000.
24. Anker Peter , Wieland Erich, Ammann Daniel, Dohner Rene E., Asper Robert, Simon Wilhelm; *Anal.Chem.*, Jan 1981.
25. Ibrahim Isildak & Adem Asan, *Talanta*. 1999, 48:4:967 - 978 .
26. Walton J. Cabrera, Eduardo S. Maldonado, Hernán E. Ríos, *J. Colloid & Interface Sci.*, 2001, **237**, 76-79.
27. Hyejin Oh, Eun Mi Choi, Haesang Jeong, Kye Chun Nam & Seungwon Jeon, *Talanta*. 2000, **53**, 535-542.
28. K.C. Gupta & Mujawamariya Jeanne D'Arc. *Anal. Chim. Acta*. 2001, **437**, 199-216.
29. Yu Qin, Yanming Mi, Eric Bakker. *Anal. Chim. Acta*. 2000, **421**, 207-220.
30. K.C. Gupta, Mujawamariya Jeanne D'Arc. *Talanta*. 2000, **52**, 1087-1103.
31. Yoshio Umezawa, Philippe Bühlmann, Kayoko Umezawa, Koji Tohda and Shigero Amemiya. *Pure Appl. Chem. Vol. 72, N° 10, pp 1851-2082, 2000.*
32. Yoshio Umezawa, Kayoko Umezawa, Philippe Bühlmann, Naoko Hamada, Hiroshi Auki, Jun Nakanishi, Moritoshi Sato, Kang Ping Xiao and Yukiko Nishimura. *Pure Appl. Chem. Vol. 74, N° 6, pp 923-994, 2002.*

33. Yoshio Umezawa, Philippe Bühlmann, Kayoko Umezawa, Naoko Hamada. *Pure Appl. Chem. Vol. 74, N° 6, pp 995-1099, 2002.*

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos utilizados.

El Cloruro de Trioctilmetilamonio (TOMACI) ó Aliquat[®] 336 fue de TCI S.U. (Tokio, Kasei, Japan).

El Dioctiladipato (DOA), Dioctilsebacato (DOS), Dioctilftalato (DOP), Dibutilftalato (DBP), Tritoluil Fosfato (TTP), Tetrahidrofurano (THF), Dodecil Alcohol (DDA), 1-Decanol, Cloruro de Polivinilo con un peso molecular promedio de 233.000, Bencensulfonato de Sodio, el 4-Metilbencensulfonato de Sodio y el ácido 4-Etilbencensulfónico fueron de Aldrich. Este último fue previamente neutralizado con NaOH acuoso y recristalizado varias veces desde acetona antes de ser usado como sal de sodio.

Tetrafenilborato de Sodio (TPBNa), los clorhidratos de Procaina (Proc), Lidocaina (Lido) y Papaverina (Pap), (RN·HCl) también fueron de Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

El Isopropil Xantato de Sodio fue de Hoechst A.G. (Frankfurt, Alemania) y fue varias veces recristalizado desde acetona antes de ser usado.

El Ácido Nítrico, Ácido Clorhídrico, Diclorometano, Acetona y p-tert-Butilbencil Alcohol (tBBA) fueron de Merck, Darmstadt, Alemania. Los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico. El agua empleada en todos los experimentos fue bidestilada. Todas las mediciones fueron

realizadas a $25 \pm 0,1$ °C en un potenciómetro de Investigación Corning Modelo 12.

2.2 Electrodo selectivo a ion isopropilxantato.

1. Preparación de ionóforo de Trioctilmetilamonio-isopropilxantato (TOMA-iPXa).

Una cantidad de $2,5 \times 10^{-3}$ mol de Cloruro de Trioctilmetilamonio o Aliquat[®] 336, fue disuelto en diclorometano y una cantidad equivalente de isopropilxantato de sodio fue disuelta en agua. Estas soluciones fueron puestas en un embudo de decantación y agitadas vigorosamente hasta que el cloruro desplazado no fue detectado en la fase acuosa con solución de AgNO_3 .

La siguiente ecuación representa al desplazamiento del Cl^- por iPXa^- .



El complejo de aspecto aceitoso correspondiente a TOMA-iPXa (Fig. 2.1), fue fácilmente obtenido después de evaporar el solvente, posteriormente el complejo fue secado a presión reducida.

2. Construcción de la membrana de isopropilxantato.

Dos tipos de membranas fueron preparadas en función de los plastificantes utilizados, disolviendo 0,35 g de cloruro de polivinilo

(PVC) con 1,14 g de dioctiladipato (DOA) o dioctilftalato (DOP) y 0,01 g de TOMA-iPXa en 20 mL de THF. Como se indica posteriormente,

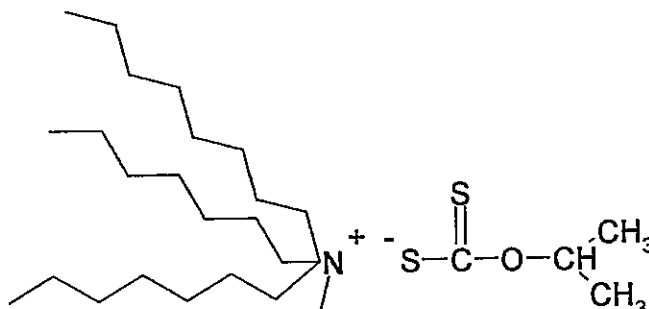


Fig 2.1. Estructura del ionóforo de TOMA⁺-iPXantato⁻.

estas membranas también fueron preparadas con diferentes cantidades de n-dodecanol. Las soluciones anteriormente descritas fueron puestas en cápsulas de Petri de 10 cm de diámetro. El solvente fue lenta y exhaustivamente evaporado a temperatura ambiente.

3. Construcción del electrodo para isopropilxantato.

Una pequeña porción de la membrana plástica fue adherida con una pasta de PVC/THF al final de un tubo de PVC de 10 mm de diámetro. El tubo fue llenado con una solución acuosa de 0,01 M KCl. Los electrodos de Ag/AgCl y de Calomel fueron usados como electrodos de referencia interna y de referencia externa, respectivamente. La

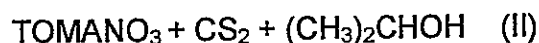
solución de referencia fue 0,01 M de KCl, y además se usó un puente salino de agar-agar conteniendo KNO_3 . El siguiente esquema muestra la celda que fue usada en esta parte del trabajo.

$\text{Ag/AgCl} \mid \text{KCl } 0,01\text{M}; \parallel \text{isopropilxantato de sodio(ac)} \mid \text{KCl } 0,01 \text{ M} \mid$
calomel

2.3 Electrodo selectivo a ion nitrato.

1. Preparación de ionóforo de trioctilmetilamonio-nitrato (TOMA- NO_3)

El complejo de TOMANO₃ fue obtenido de acuerdo a las siguientes reacciones:



1.1 Obtención del complejo de TOMA-Xantato (I)

Una muestra de 0,444 g de TOMA-Cl fue disuelta en diclorometano y una cantidad equimolar de isopropil xantato fue disuelta en agua. Ambas soluciones fueron puestas en un vaso de precipitado y agitadas por 24 horas hasta no detectar la presencia de ion cloruro en la fase acuosa con solución de nitrato de plata. El complejo de TOMA-

Xantato fue fácilmente obtenido por evaporación del solvente y secado bajo presión reducida.

1.2 Obtención del complejo de TOMANO₃

El complejo de TOMA-Xantato fue disuelto en isopropil alcohol y se le adicionó un exceso de una solución diluida de HNO₃. El ácido reaccionó inmediatamente con el complejo de TOMA-Xantato, desplazando y descomponiendo al xantato. Luego la solución fue puesta en contacto con agua, las dos fases fueron fuertemente agitada para eliminar el disulfuro de carbono, el ácido nítrico y el isopropil alcohol en exceso. El complejo de TOMA-NO₃ fue extraído con diclorometano y secado con MgSO₄ anhidro. Después de filtrar, el solvente fue eliminado por rotavaporación. El complejo obtenido de TOMA-NO₃ fue el único producto que se detectó por cromatografía en capa fina.

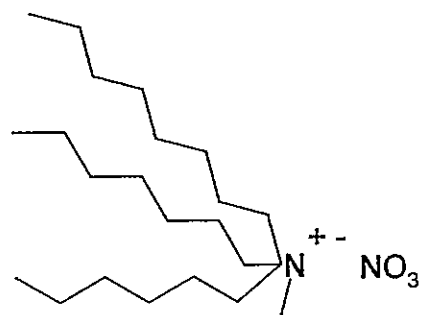


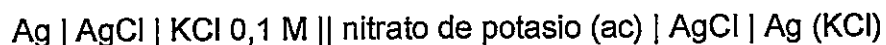
Fig. 2.2 Estructura del ionóforo TOMA⁺-NO₃⁻.

2. Construcción de la membrana de nitrato.

En todos los casos, 0,35 g de PVC, 1,14 g de DOP y 0,01 g del complejo $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ fueron disueltos en 20 mL de THF anhidro. Por otra parte se adicionaron 3 μmoles de fenol, 2,3 DHN o tBBA por membrana, desde una solución de fenol o alcohol en THF. La mezcla fue puesta en una cápsula de Petri de 10 cm de diámetro en donde el solvente fue evaporado lentamente a temperatura ambiente.

3. Construcción del electrodo de nitrato.

Una pequeña porción de membrana fue pegada al final de un tubo de PVC usando una mezcla adhesiva de PVC y THF. El tubo fue llenado con una solución 0,1 M de KCl. Como electrodo de referencia interna se utilizó electrodo de Ag/AgCl y como electrodo de referencia externa se utilizó un electrodo de referencia Orion® de doble unión. El siguiente esquema muestra la celda utilizada:



Todos los electrodos fueron probados después de 45 días y sus respuestas fueron altamente reproducibles con la excepción de aquellas que contenían fenol y 2,4-dinitrofenol.

2.4 Electrodo selectivo a p-alkilbencensulfonatos.

1. Preparación de los ionóforos de Trioctilmetilamonio-p-alkilbencensulfonatos (TOMA⁺-p-RBS⁻).

El complejo TOMA⁺-p-RBS⁻, con R = H, CH₃- o C₂H₅-, fue preparado disolviendo TOMA⁺-Cl⁻ en diclorometano y una cantidad equimolar de sal de sodio de p-RBS en agua. Estas soluciones fueron puestas en un embudo de decantación y agitadas varias veces hasta que el anión cloruro no fue detectado con solución de nitrato de plata en la fase acuosa. Las fases fueron separadas y la fase orgánica que contenía el complejo fue secada con MgSO₄ anhidro, luego el complejo TOMA⁺-p-RBS⁻ fue obtenido por destilación bajo presión reducida. En cada caso los complejos de TOMA⁺-p-RBS⁻ fueron los únicos productos que se detectaron por cromatografía de capa fina.

2. Construcción de la membrana de p-alkilbencensulfonato.

Todas las membranas fueron construidas disolviendo 10 mg del complejo TOMA⁺-p-RBS⁻, 1,14 g de DOP y 0,35 g de PVC en 20 mL

de THF. En algunos casos se adicionó 3 μmol de 1-decanol a las membranas desde una solución stock de 1-decanol en THF. Esta mezcla fue cuidadosamente calentada hasta que el volumen final fue aproximadamente 8 mL. Entonces la solución resultante fue puesta en una cápsula de Petri de 10 cm de diámetro dejando evaporar al solvente lentamente por 24 horas.

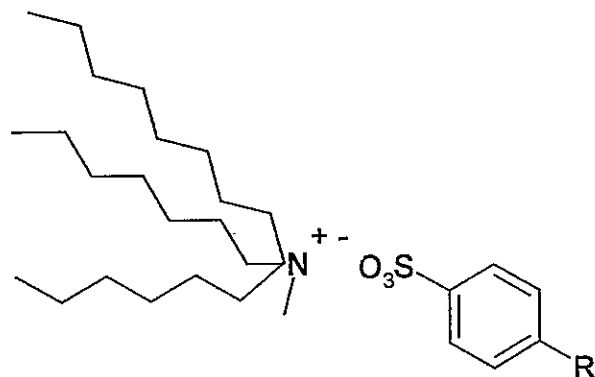


Fig. 2.3 Estructura del ionóforo $\text{TOMA}^+ \text{-p-RBS}^-$.

3. Construcción del electrodo para p-alkilbencensulfonato.

Un disco de aproximadamente 1 cm de diámetro fue pegado a la base de un tubo de PVC. El tubo fue parcialmente llenado con una solución compuesta de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de p-RBSNa y $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de KCl. El electrodo de referencia interno fue Ag/AgCl y el electrodo de referencia externo fue un electrodo Orion® de doble unión de Ag/AgCl. La celda usada fue la siguiente:

Ag/AgCl | solución de referencia interna || p-RBSNa(ac) | Ag/AgCl

Todas las respuestas potenciométricas fueron muy rápidas, entre 1 a 5 segundos y fueron también muy estables sin importar si las membranas contenían o no agentes dopantes. En todos los casos los coeficientes de selectividad fueron determinados con 0,001 M de interferente adicionado. Para evaluar estos coeficientes se utilizó el método de interferencia fija.

2.5 Electrodo selectivo a Procaina, Lidocaina y Papaverina (RN·HCl)

1. Preparación de ionóforo Tetrafenilborato⁻-RN⁺H.

Una cantidad de 1,00 g de tetrafenilborato de sodio (TPBNa) fue disuelta en una solución acuosa de ácido clorhídrico a pH 3. Otra cantidad equimolar de RN·HCl fue disuelta en solución acuosa con la misma acidez. Posteriormente, las soluciones fueron mezcladas con agitación constante. Los precipitados obtenidos de TPB⁻-RN⁺H, fueron profusamente lavados con solución acuosa ácida para eliminar los iones que se encuentran en exceso y en seguida fueron filtrados. Los precipitados fueron secados a 40 °C por 24 horas. Los cristales obtenidos, fueron disueltos en acetona y la solución orgánica fue secada con MgSO₄ anhidro. Las mezclas resultantes fueron filtradas y

las soluciones rotavaporadas obteniéndose los complejos de TPB^- - RN^+H . Kulapina y colaboradores¹ reportaron una relación estequiométrica 1:1 para este tipos de complejos entre TPB^- y RN^+H . Un análisis de cromatografía de capa fina mostró un único compuesto para cada complejo examinado.

2. Construcción de membranas para RN^+H .

Dos tipos de membranas fueron preparadas en consideración al dopante utilizado, disolviendo 0,35 g de cloruro de polivinilo (PVC) con 1,14 g de dioctilftalato (DOP) y 0,01 g de TPB^- - RN^+H en 20 mL de THF. Como se indicará posteriormente, estas membranas fueron también preparadas con 3 μmol /membrana de n-decanol. Las soluciones anteriormente descritas fueron puestas en cápsulas de Petri de 10 cm de diámetro. El solvente fue lenta y exhaustivamente evaporado.

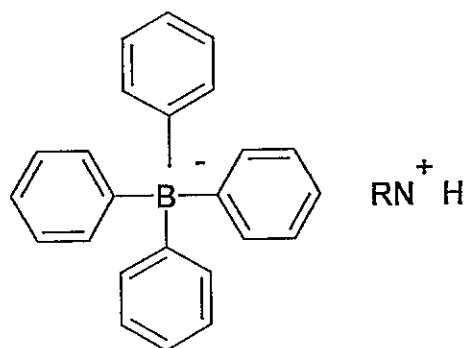


Fig. 2.4 Estructura de ionóforo TPB^- - RN^+H .

3. Construcción de electrodos para RN^+H .

Una pequeña porción de membrana fue pegada al final de un tubo de PVC usando un adhesivo apropiado de PVC y THF. El tubo fue llenado con una solución acuosa de 5×10^{-3} M de KCl y 5×10^{-3} de $RN \cdot HCl$. Como electrodo de referencia interna se utilizó electrodo de $Ag/AgCl$ y como electrodo de referencia externa se utilizó un electrodo de referencia de Calomel marca Orion® de doble unión. El siguiente esquema muestra la celda utilizada en este trabajo:

$Ag/AgCl | KCl 0,005M, RN \cdot HCl 0,005M; || RQ \cdot HCl (ac) | KCl saturado | calomel$

Todos los electrodos fueron probados después de 60 días y sus respuestas fueron altamente reproducibles.

3.1. Estructura molecular de cationes poliatómicos utilizados en la construcción de los electrodos para RN^+H .

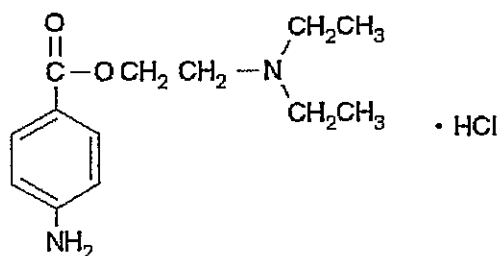


Fig. 2.5 Clorhidrato de Procaína.

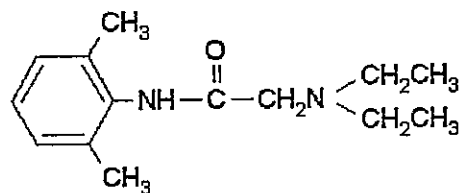


Fig. 2.6 Lidocaína.

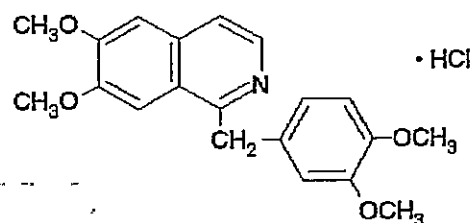


Fig. 2.7 Clorhidrato de Papaverina.



2.6 Estructura molecular de los plastificantes.

Los plastificantes juegan un rol importante en la respuesta potenciométrica de las membranas ion-selectivas. Diferentes autores señalan, que la viscosidad, constante dieléctrica y polaridad son algunas variables a tomar en cuenta al momento de analizar las respuestas de los electrodos². En la presente tesis se utilizan diferentes plastificantes y las estructuras moleculares de estos solventes como la de los agentes dopantes son presentados a continuación:

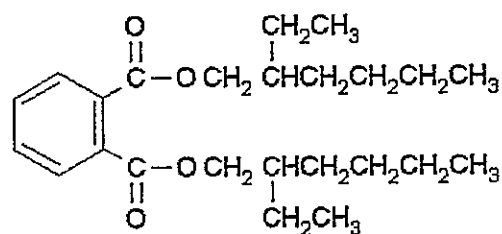


Fig. 2.8 Diocil ftalato (DOP)

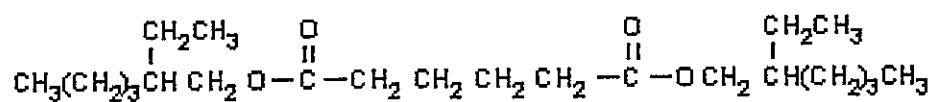


Fig. 2.9 Diocil adipato (DOA)

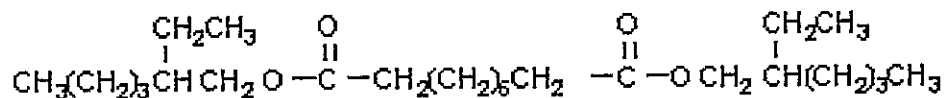


Fig 2.10 Diocilsebacato (DOS).

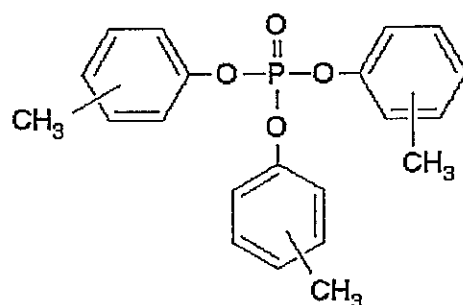


Fig. 2.11 Tritolulil fosfato (TTP).

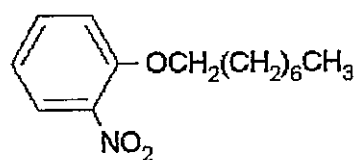


Fig. 2.12 2-Nitrofenilooctil éter (o-NPOE)

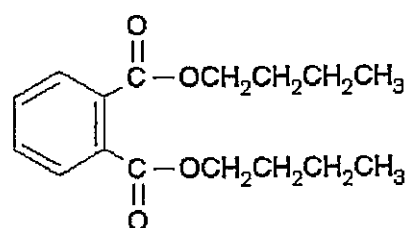


Fig. 2.13 Dibutil ftalato (DBP)

2.7 Estructura molecular de moléculas dopantes.

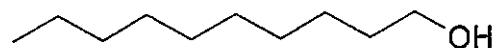


Fig. 2.14 1-Decanol.

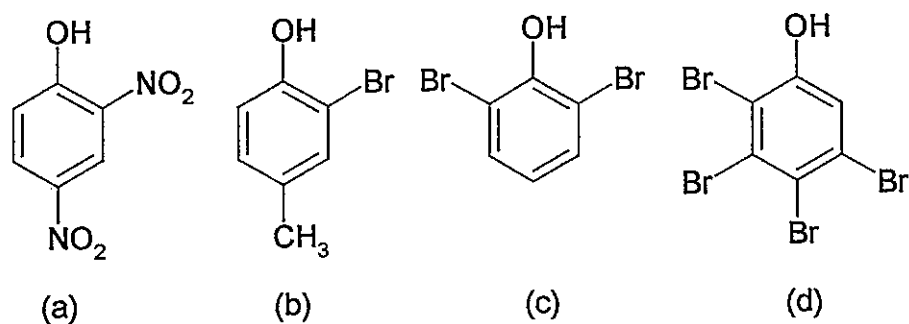


Fig. 2.15 Fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo: (a) 2,4-Dinitrofenol, (b) 2-Bromo-4-metilfenol, (c) 2,6-Dibromo-4-metilfenol, (d) 3,4,5,6-Tetrabromofenol.

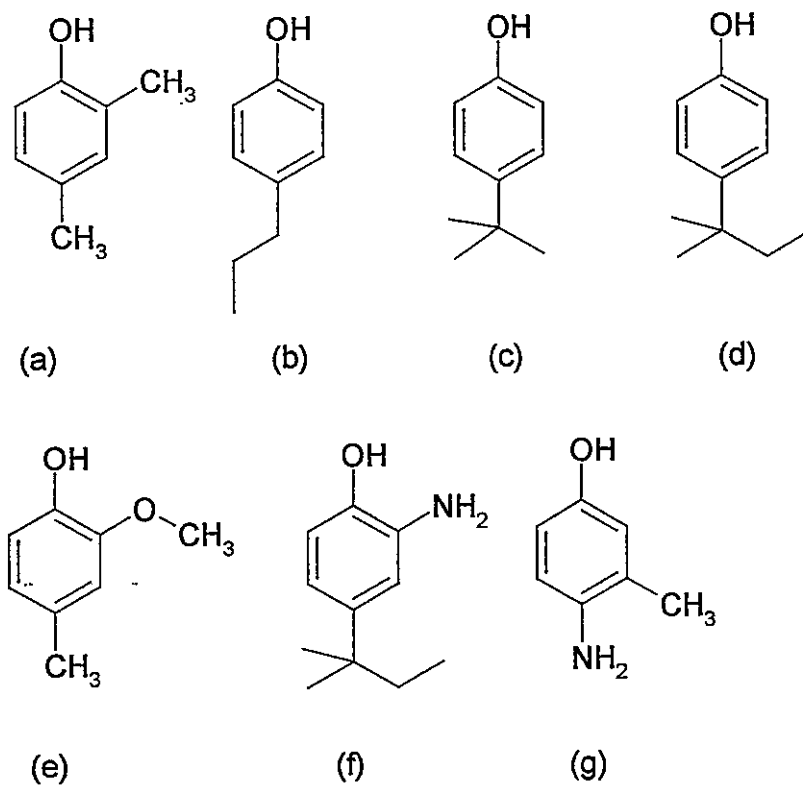


Fig. 2.16 Fenoles con sustituyentes activadores de anillo: (a) 2,4-Dimetilfenol, (b) 4-*n*-Propilfenol, (c) 4-*ter*-Butilfenol, (d) 4-*ter*-Amilfenol, (e) 2-Metoxi-4-metilfenol, (f) 2-Amino-4-*ter*-amilfenol, (g) 4-Amino-3-metilfenol.

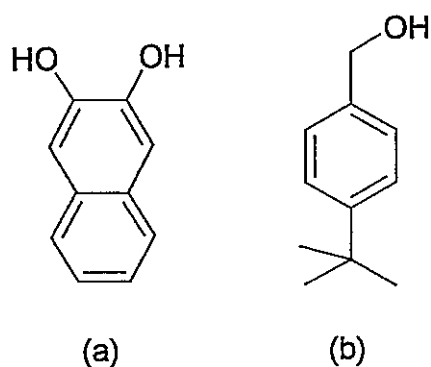


Fig. 2.17 (a) 2,3-Dihidroxi-naftaleno (2,3 DHN), (b) *p*-*ter*-Butilbencilalcohol (*p*-*t*BBA).

2.8 Sistema de Medición Potenciométrico.



Fig. 2.18 Montaje experimental para la medición de diferentes membranas. Los componentes básicos incluyen un potenciómetro, un conmutador de seis posiciones y un agitador magnético.

2.9 Equipo de medición de ángulo de contacto.

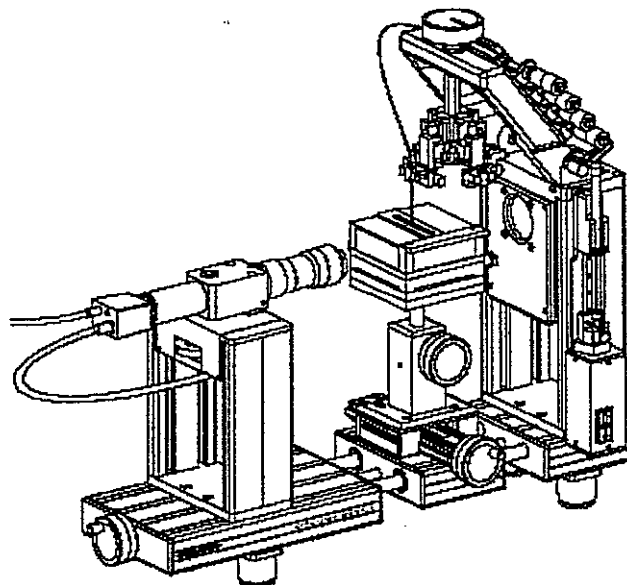


Fig. 2.19 OCA Plus 15 de Dataphysics, medidor de ángulo de contacto.

2.10 Bibliografía.

1. E. G. Kulapina and O. V. Barinova. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001, 56(5): 457.
2. María de los Angeles Arada Pérez; Mehrdad Yazdani-Pedram, *J.Chil. Chem.Soc.*,49N3(2004):227-230.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Introducción.

Los xantatos alifáticos han sido usados en química analítica como agentes quelantes¹ y en muchas otras aplicaciones tales como agentes acelerantes en procesos de vulcanización de elastómeros², como coadyuvantes en la industria de la celulosa³, como catalizadores en la polimerización de olefinas⁴, etc. Sin embargo, la principal aplicación de este tipo de moléculas se encuentra en la industria minera a causa de la enorme cantidad de producto requerido para la flotación de minerales. Desde el punto de vista básico, se ha estudiado la interacción de los xantatos alifáticos con micelas catiónicas⁵⁻⁶ y polielectrolitos⁷ lo que convierte a estos materiales en una alternativa para la depleción de xantatos en la minería. Recientemente, algunos complejos de xantatos han sido propuestos como agentes antivirales y antitumorales⁸⁻¹¹. Consecuentemente, es muy importante conocer su real concentración no sólo en los sistemas industriales sino también en sistemas relevantes desde el punto de vista biológico.

Los métodos analíticos más ampliamente usados para determinar las concentraciones de xantatos han sido la titulación, gravimetría, polarografía y fotometría. Estos métodos son muy dificultosos de aplicar y poco confiables a baja concentración. Por esta razón, se ha propuesto el uso de electrodos

selectivos de iones, ISE, para medir las concentraciones de xantatos en solución. En efecto, Chan et al.¹² usaron el complejo de tetraheptilamonio-etilxantato como ionóforo para construir membranas útiles para medir etil, heptil y ciclohexil xantato de potasio. Estos autores reportaron diferentes pendientes potenciométricas para este tipo de electrodos dependiendo del sistema medido encontrando límites de detección comprendidos entre $1,5 \times 10^{-5}$ y $7,1 \times 10^{-5}$ M.

En la presente tesis se construye y se prueba un electrodo selectivo a isopropilxantato, usando el complejo trioctilmetilamonio-isopropilxantato (TOMA-IPXa), para medir concentraciones de este xantato, uno de los reactivos de flotación más masivamente usados en la industria minera.

El objetivo propuesto es establecer si la respuesta potenciométrica es afectada por la presencia de un alcohol alifático lineal de cadena larga que probablemente cambia la polaridad superficial de la membrana, independiente de los plastificantes con que ellas estén construidas. En efecto, la presencia del alcohol puede modificar el balance hidrofóbico-hidrofílico de la superficie la que puede jugar un rol importante en el transporte iónico y, consecuentemente, en la respuesta eléctrica de este tipo de ISE, tanto o más que la fluidez misma de la membrana.

Para explorar este nuevo punto de vista se construyeron y evaluaron una serie de membranas que contienen moléculas dopantes o aditivos tales como: fenoles sustituidos y alcoholes bencílicos con sustituyentes alquílicos con el propósito de evaluar el efecto de la interacción de los anillos bencénicos con los complejos que contienen grupos amonio cuaternario y su efecto en el potencial

eléctrico de la membrana selectiva a iones nitratos. Para lograr este objetivo se ha obtenido el complejo de trioctilmetil amonio-nitrato, $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ por el método propuesto por Sepúlveda y colaboradores¹³

También se estudió el efecto de moléculas anfipáticas como 1-decanol en la respuesta de potencial eléctrico para membranas selectivas a aniones de *p*-alquilbencensulfonatos.

Entre los electrodos selectivos para sulfonatos más importantes están aquellos relacionados con los detergentes sulfonados, debido a su enorme relevancia industrial. En efecto, un electrodo para dodecil bencensulfonato, DBS, dopado con polipirrol ha sido desarrollado por polimerización anódica de pirrol en presencia de dodecilbencensulfonato¹⁴. Este electrodo de PVC muestra una respuesta cercana a la Nernstiana cuando se utiliza como plastificante al *o*-nitrofeniloctileter y como aditivo a la tiamina, cloruro de (N-bencil-N,N-dimetil-N-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxietil]) amonio.

En esta parte de la tesis se construyeron tres electrodos usando el complejo de trioctilmetilamonio-*p*-alquilbencensulfonato, $\text{TOMA}^+-\text{p-RC}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, donde R = H, CH_3 - o C_2H_5 -. Se estudió el efecto de la adición de 1-decanol a la membrana y sus consecuencias en la respuesta potenciométrica con el propósito de explorar si el efecto del alcohol es general después de haber estudiado el efecto de 1-dodecanol sobre el comportamiento potenciométrico de un electrodo de anión xantato. Adicionalmente, la presencia de grupos alifáticos en posición *para* del anillo bencensulfonato puede contribuir a un mejor entendimiento acerca del efecto hidrofóbico sobre dicho comportamiento.

Por último, la hipótesis propuesta para el flujo de complejos iónicos a través de la membrana debería ser igualmente válida para complejos donde esta vez sea el catión la especie que se solubiliza en el medio acuoso, mientras que el carrier aniónico e hidrofóbico, permanecería en el seno de la membrana. En efecto, la incorporación de complejos de tetrafenilborato de procaina, lidocaina o papaverina ($\text{TPB}^- \text{-RN}^+\text{H}$) en membranas que consideran en su formulación 1-decanol, deberían mostrar un comportamiento similar a la de los aniones anteriormente señalados. Esto es, debería también haber un incremento en el valor de las pendientes cuando la membrana contiene 1-decanol en comparación con aquellos electrodos cuyas membranas no contienen 1-decanol en su formulación.

3.2 Efecto del 1-dodecanol en la respuesta potenciométrica de un Electrodo selectivo a ion isopropil Xantato.

La figura 3.1 muestra la dependencia del potencial de celda, E, con el logaritmo de la concentración molar del ion isopropilxantato para el electrodo construido con el plastificante DOA en ausencia de 1-dodecanol. Como puede observarse en esta figura, la respuesta de este electrodo es lineal hasta aproximadamente 1×10^{-5} M y la pendiente resultante es de -50.2 mV/década de concentración.

Por otra parte, se sabe que los plastificantes juegan un rol relevante en las propiedades de las membranas, principalmente bajando la energía de cohesión entre los segmentos macromoleculares. En efecto, la mayor fluidez de la membrana permite que el transporte a través de ella se vea facilitado. Sin embargo, como ya se planteó, este fenómeno no sólo puede ser dependiente de la fluidez de la membrana como se desprende de la gran cantidad de trabajos reportados en literatura que apuntan a esta variable; también su polaridad superficial podría estar desempeñando un rol muy importante. Efectivamente, la estructura de las moléculas de agua en estrecho contacto con la superficie apolar de la membrana de PVC, deben ser muy diferente de aquella que tienen las moléculas de agua que están en contacto con membranas que contienen moléculas anfipáticas en su superficie. En las primeras, en membranas con superficies hidrofóbicas, las moléculas de agua pueden estar altamente ordenadas formando estructuras tipo hielo¹⁵, mientras que aquellas en contacto con el segundo tipo de membranas pueden formar

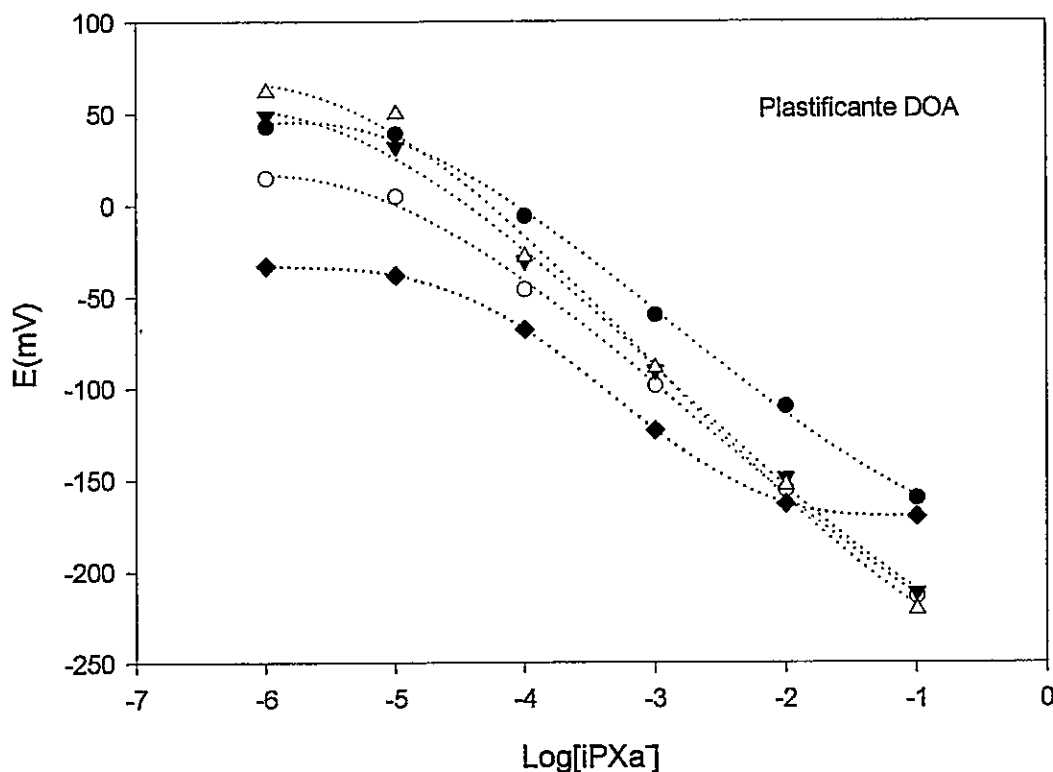


Fig. 3.1 Curvas de calibración para electrodos con DOA y diferentes concentraciones de n-dodecanol : (●) 0 μmol , (○) 0,6 μmol , (▼) 3 μmol , (Δ) 6 μmol y (◆) con 30 μmol de dodecanol por membrana.

estructuras tipo "clusters" solvatando a los grupos polares OH del alcohol alifático usado como dopante. Consecuentemente, el transporte de iones solvatados a través de este tipo de membranas puede verse facilitado en la medida que la polaridad de la superficie de la membrana se incrementa. Por esta razón, se adicionó 1-dodecanol a las membranas para analizar de qué manera la respuesta eléctrica de los electrodos es probablemente afectada por los cambios de la polaridad de la superficie de las membranas debido a la

presencia de moléculas anfipáticas. En la figura 3.1 también se muestra el comportamiento nernstiano de diferentes membranas formuladas con DOA como plastificante en función de diferentes concentraciones de 1-dodecanol añadido. Como puede comprobarse, todas las curvas presentan un rango de linealidad y límites de detección similares a la de la membrana formulada en ausencia de alcohol. Sin embargo, las pendientes son claramente dependientes de la concentración de alcohol. Si la membrana contiene 30 μ moles de alcohol la respuesta deja de ser lineal como puede observarse en la figura aludida. Sin embargo, si se adiciona a la preparación de la membrana tan sólo 3 μ moles de dodecil alcohol, la respuesta eléctrica en términos de su pendiente potenciométrica es de -59,5 mV por década de concentración. Es preciso hacer presente que la cantidad de alcohol adicionada es muy pequeña comparada con la concentración monomérica de PVC o de plastificante, pero es más que suficiente para cubrir la superficie de la membrana con grupos OH. En efecto, las moléculas de dodecil alcohol muestran un área de alrededor de 22 Å^2 para su cabeza polar; por tanto 3 μ moles, es decir unas $1,8 \times 10^{18}$ moléculas, pueden cubrir 3.960 cm^2 , suficientes para cubrir ambas caras de la membrana (127 cm^2), suponiendo que la superficie de la membrana sea completamente lisa.

La hipótesis de que la polaridad de la superficie de la membrana es diferente en presencia de alcohol está soportada por mediciones de ángulos de contacto. La tabla 3.1 resume los valores de ángulos de contacto encontrados para los diferentes sistemas estudiados. Las membranas formuladas con 3 μ moles de 1-dodecanol para DOA y para DOP presentan un ángulo de contacto

menor que sus respectivas membranas en ausencia de 1-dodecanol, lo que permite inferir que las superficies de las membranas formuladas con alcohol tienen una mayor polaridad, debido a la presencia de los grupos OH de las moléculas de alcohol que se ubicarían en la superficie de la membrana.

Tabla 3.1 Ángulos de contacto, Θ , para membranas formuladas con 3 μmol de dodecil alcohol (DDA) por membrana y con diferentes plastificantes.

	Θ , con DOA y DDA	Θ con DOA y sin DDA	Θ con DOP y DDA	Θ con DOP y sin DDA
Promedio*	47,9	50,7	56,1	61,9
Desv. Estd*	0,79	0,53	0,63	0,86

*Resultados obtenidos a partir de diez mediciones de ángulo de contacto, por membrana.

La figura 3.2 muestra un gráfico similar para electrodos de isopropilxantato cuyas membranas fueron construidas con DOP como plastificante. En ausencia de alcohol, se puede observar un comportamiento lineal al menos hasta 1×10^{-4} M, con una pendiente de -56 mV/década. Este valor de la pendiente difiere del encontrado para DOA, lo que se podría atribuir a las diferentes polaridades de las membranas dado por el tipo de plastificante utilizado en cada una de ellas. El comportamiento potenciométrico de ambas membranas, con DOA o bien DOP, resulta ser dependiente de la concentración de 1-dodecanol adicionado. En efecto, en ambas membranas la pendiente aumenta en directa relación con la presencia del dopante, 1-dodecanol. Este comportamiento corrobora la hipótesis de que la polaridad de la superficie jugaría un rol importante en la

respuesta eléctrica, independiente de la naturaleza del plastificante utilizado. No es menos significativo el hecho que ambas membranas, con DOA ó DOP, presenten el mismo valor de la pendiente potenciométrica predicha por Nernst, cuando en ambas la concentración de dodecilalcohol es de 3 $\mu\text{mol}/\text{membrana}$. Las tablas 3.2 y 3.3 resumen los resultados de las pendientes de los potenciales de electrodo con la concentración de xantato en función de la concentración de dodecil alcohol adicionado. Los valores de coeficientes de correlación y de desviación estándar son más que aceptables, como se muestra en las mismas tablas anteriores.

3.2.1 Selectividad de la membrana de TOMA-iPXa.

Por otra parte, con el propósito de evaluar el efecto del cambio de polaridad superficial de las membranas en la selectividad de éstas, se determinaron los coeficientes de selectividad, K_{ij} , por el método de interferencia fija. Los electrodos fueron construidos con membranas con DOA ó DOP como plastificantes, en ausencia o en presencia de 3 μmoles de dodecil alcohol por membrana.

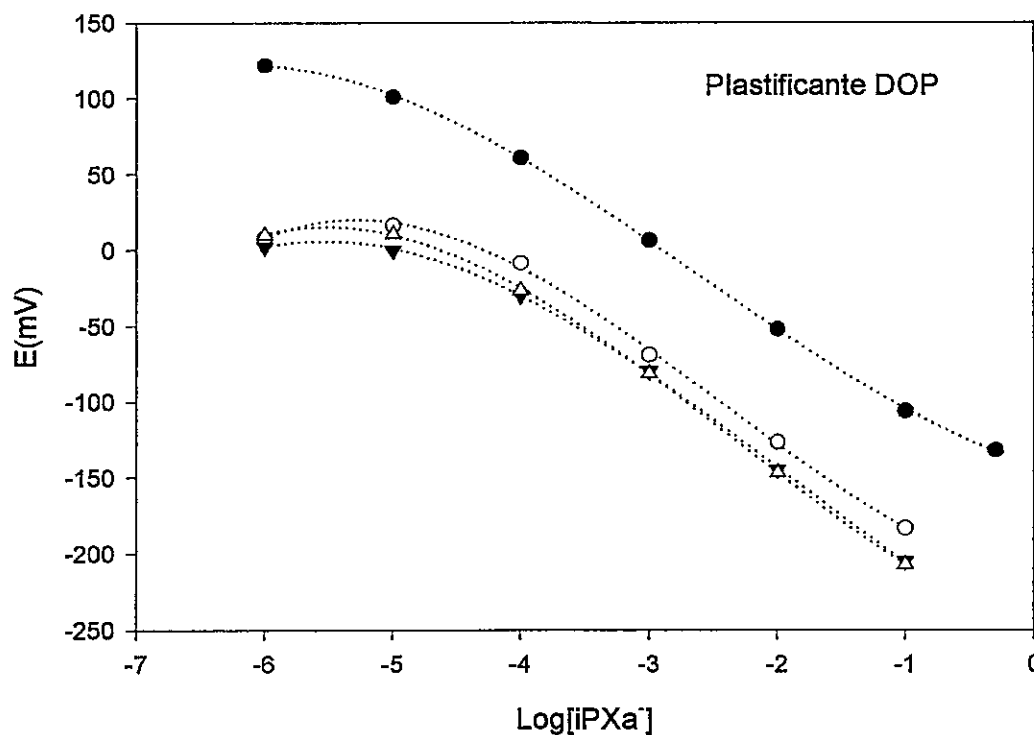


Fig. 3.2 Curvas de calibración para electrodos con DOP y diferentes concentraciones de n-dodecanol: (●) 0 μmol , (○) 1 μmol , (▼) 3 μmol y (Δ) con 30 μmol de dodecanol por membrana.

Tabla 3.2 Pendientes de $E(\text{mV})$ versus $\text{Log}[i\text{PXa}]$ para membranas de DOA con diferentes concentraciones de dodecil alcohol.

μmol de dodecil alcohol/membrana:	$dE / d \text{Log}[i\text{PXa}]$ (rango 1×10^{-1} – 1×10^{-5} M)	R^2	Desviación Estándar
0	-50,2	0,9986	0,69
0,6	-54,6	0,9990	0,90
3	-59,6	0,9999	0,55
6	-66,7	0,9984	1,10

Tabla 3.3 Pendientes de $E(\text{mV})$ versus $\text{Log}[i\text{PXa}^-]$ para membranas de DOP con diferentes concentraciones de dodecil alcohol.

μmol de dodecil alcohol/membrana	$dE / d \text{Log}[i\text{PXa}^-]$ (rango 1×10^{-1} – 1×10^{-4} M)	R^2	Desviación Estándar
0	-56,0	0,9998	0,61
1	-58,1	0,9998	0,65
3	-59,0	0,9974	0,52
30	-60,6	0,9990	0,35

Con la excepción de isobutilxantato, cuya concentración fue de 1×10^{-3} M, las concentraciones de los demás iones interferentes fue de 1×10^{-2} M. El coeficiente de selectividad fue determinado para los iones cloruro y nitrato, aniones comúnmente encontrados en las muestras minerales. Adicionalmente, se determinaron los K_{ij} para acetato y carbonato. Para establecer si el electrodo es capaz de discriminar a otro tipo de xantato, se determinó la interferencia del isobutilxantato, al menos con los electrodos construidos con membranas con DOA como plastificante.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran el comportamiento potenciométrico de las membranas formuladas con DOA y DOP, respectivamente, en ausencia de 1-dodecanol. Como es posible apreciar en estas figuras, sólo el ion nitrato interfiere levemente en ambas membranas, mientras que el resto de los interferentes no afectan la respuestas de ambos tipos de electrodos, a excepción del $i\text{BuXa}^-$ en la membrana con DOA como plastificante. En este

último caso, cuando el interferente es $iBuXa^-$, existe un notable efecto, lo que indica que este tipo de membrana no es capaz de discriminar entre moléculas de la misma familia de xantatos.

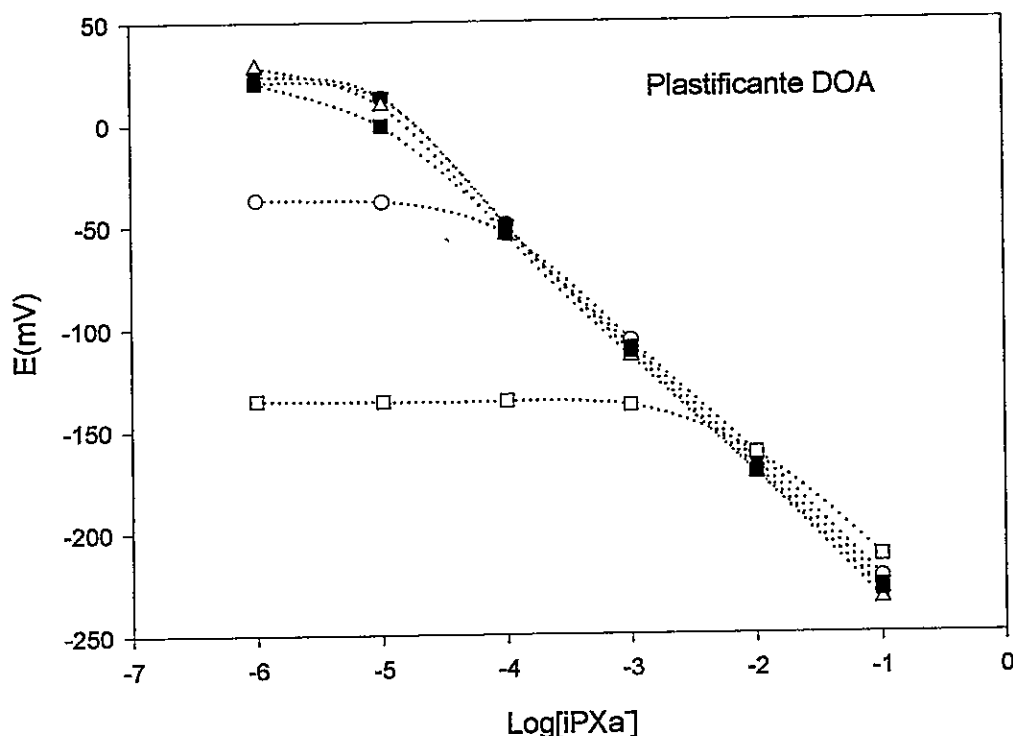


Fig. 3.3 Curvas de calibración para electrodos de DOA sin dodecil alcohol en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (o) nitrito, (v) cloruro, (Δ) acetato, (■) carbonato, (□) isobutilxantato (1×10^{-3} M) y (●) sin agente interferente.

Los coeficientes de selectividad para nitrito en membranas con DOA y DOP y en ausencia de dopante, fueron $7,33 \times 10^{-3}$ y $2,01 \times 10^{-3}$, respectivamente. Sin embargo, el coeficiente de selectividad para el $iBuXa^-$ en membranas de DOA en ausencia de 1-dodecanol fue 6,4 debido probablemente, a la mayor afinidad de $iBuXa^-$ por $TOMA^+$ que $iPXa^-$ por este catión.

La figura 3.5 muestra que, con la excepción de nitrato nuevamente, la respuesta eléctrica para el electrodo cuya membrana contenía DOA como plastificante y 3 μ moles de 1-dodecanol fue tan buena como aquella que no tiene aniones interferentes, o incluso mejor.

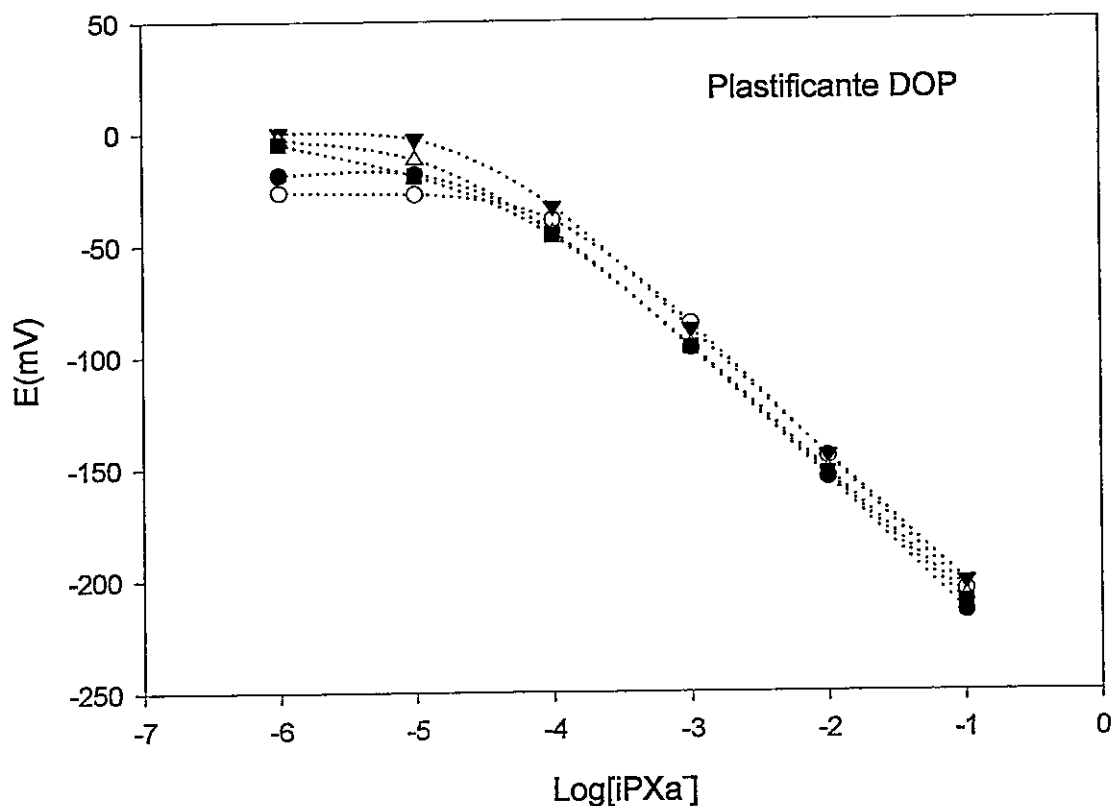


Fig. 3.4 Curvas de calibración para electrodos de DOP sin dodecil alcohol en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (o) nitrato, (▼) cloruro, (Δ) acetato, (■) carbonato y (●) sin agente interferente.

La figura 3.6 muestra un gráfico análogo para el electrodo de membrana con DOP y en ausencia de 1-dodecanol y los resultados son muy cercanos a los de aquel que no tiene sal adicionada.

Los coeficientes de selectividad para nitrato para electrodos con membrana de DOA y DOP con 3 μ moles de alcohol fueron $6,9 \times 10^{-3}$ y $1,7 \times 10^{-3}$, respectivamente. Para todos los otros aniones no se observa interferencia. La respuesta eléctrica para estos electrodos en presencia de agentes interferentes son incluso mejores que aquellos reportados por Chan et al.¹², considerando la alta concentración de sal adicionada. Sin embargo, el gráfico de la figura 3.5 muestra que el isobutilxantato 1×10^{-3} M es un anión fuertemente interferente para los electrodos construidos con membranas conteniendo DOA como plastificante y alcohol como dopante. Nuevamente, el electrodo no puede distinguir entre isopropil e isobutil xantato. El coeficiente de selectividad resultante para este tipo de xantato fue de 6.0.

Como se puede observar en la tabla 3.4, los coeficientes de selectividad de las membranas disminuyen aunque levemente, cuando existe alcohol en la interfaz, tanto para el nitrato en membranas con DOA y DOP como para el $iBXa^-$ en el electrodo con membrana con DOA como plastificante. Esto podría significar que la interfaz membrana-solución, con moléculas anfipáticas como los alcoholes de cadena larga, podría constituirse en una primera barrera selectiva en función de la polaridad del anión que migre a través de ella.

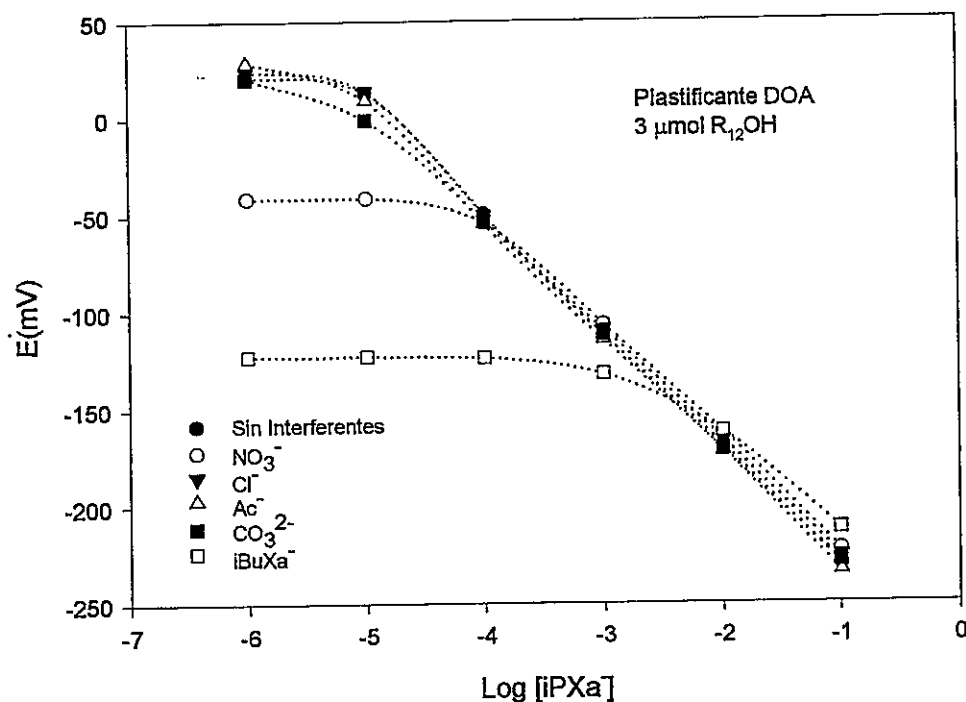


Fig. 3.5 Curvas de calibración para electrodos de DOA con 3 μmol de dodecil alcohol/ membrana en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (\circ) nitrato, (\blacktriangledown) cloruro, (Δ) acetato, (\blacksquare) carbonato, (\square) isobutilxantato y (\bullet) sin agente interferente.

Tabla 3.4 Coeficientes de selectividad para membranas de DOA y DOP con cero y 3 μmol por membrana de dodecil alcohol, para nitrato e iBuXa $^-$.

Plastificante	Sin $R_{12}\text{OH}$	Con $R_{12}\text{OH}$	Interferentes
DOA	$7,33 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$	NO_3^-
DOP	$2,01 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	NO_3^-
DOA	6,4	6,0	iBuXa $^-$

El isopropilxantato estudiado es un anión de mediana hidrofobicidad y el comportamiento de su disociación del TOMA⁺ en la superficie de la membrana, compuesta por alcoholes alifáticos de cadena larga, pareciera estar favorecida por la polaridad de dichas cadenas, que generarían un medio propicio para el transporte del xantato a través de la interfaz membrana-agua. Pero si en lugar de isopropilxantato, el contraion fuera un anión más hidrofílico como NO₃⁻ y si es efectivamente la polaridad de la superficie quien modula el transporte de los aniones, entonces el nitrato debería verse dificultado de transportarse a través de la interfaz con las características de las membranas estudiadas para xantatos. Esta interrogante abre nuevas posibilidades a ser exploradas.

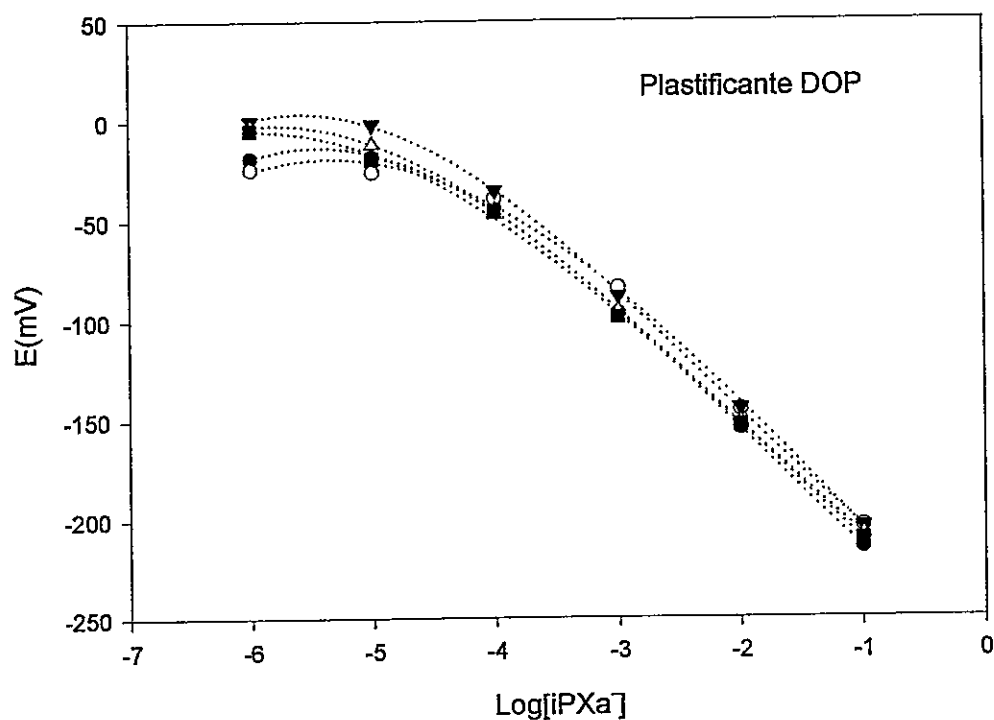


Fig. 3.6 Curvas de calibración para electrodos de DOP con 3 μmol de dodecil alcohol / membrana en presencia de 1×10^{-2} M de agentes interferentes: (○) nitrato, (▼) cloruro, (▲) acetato, (■) carbonato y (●) sin agente interferente.

3.3 Efecto de fenoles, tBBA y 2,3 DHN en la respuesta potenciométrica de un Electrodo selectivo a ion Nitrato.

3.3.1 Efecto de fenoles.

En la figura 3,7 se muestran las respuestas potenciométricas de los electrodos contruidos con aditivos fenólicos conteniendo sustituyentes fuertemente desactivadores del anillo bencénico, como 2,4 dinitrofenol y sustituyentes moderadamente desactivadores como el 2-bromo-4-metilfenol, 2,6-dibromo-4-metilfenol y 3,4,5,6- tetrabromo-2-metilfenol. En todos los casos las membranas fueron contruidas con DOP como plastificante y con 0,1 M KCl como solución de referencia interna (SRI) y 3 μ moles del fenol dopante por membrana. Como se puede observar, el comportamiento es claramente lineal en el rango comprendido entre 10^{-1} a 10^{-3} - 10^{-4} M, perdiéndose la linealidad a concentraciones más bajas de nitrato. En la misma figura se incluye el comportamiento potenciométrico del electrodo conteniendo $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ sin aditivos fenólicos. La pendiente de esta última curva es mucho mejor que aquellas mostradas por las membranas que contienen fenoles. La tabla 3.5 resume las pendientes de este gráfico calculadas en la región de concentración lineal mencionada anteriormente. El fuerte efecto desactivador de los grupos nitro del 2,4-dinitrofenol, pKa 3,9, comparado con el fenol de pKa 9,9, hace que el grupo OH del 2,4-dinitrofenol sea muy ácido, lo cual puede afectar la

capacidad de este grupo para estructurar agua a su alrededor por enlace de hidrógeno. Por otra parte, es posible que estos grupos OH fenólicos puedan interactuar con el $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ produciendo HNO_3 y el fenóxido se asociaría al TOMA^+ de acuerdo al mecanismo propuesto por Ito et al¹⁶. Sin embargo en todos los casos, con la sola excepción de fenol y 2,4-dinitrofenol, no se detectó generación de HNO_3 debido a que el pH de la fase acuosa en contacto con esas membranas permaneció inalterado.

El comportamiento potenciométrico observado puede ser explicado en términos de la interacción entre el TOMA^+ y el ion nitrato. No se tiene referencia de la magnitud específica de esta última asociación, sin embargo la asociación de nitrato a detergentes catiónicos homólogos al TOMA^+ como el cetiltrimetil amonio, CTA^+ , es al menos 5,6 veces más fuerte que para cloruro¹⁷, de aquí que no es sorprendente que Ito et al¹⁶, en experimentos de dos fases, hayan encontrado que el cloruro fue efectivamente desplazado por el anión fenóxido. Los fenoles tales como aquellos usados en la presente tesis pueden interactuar con $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ para formar complejos del tipo $\text{HOAr}\cdots\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$, es decir a través de la interacción catión- π

Efectivamente, la interacción de fenoles no disociados¹⁸ con grupos catiónicos similares, como micelas de CTAB, es ilustrativa. La contribución del grupo aromático del fenol a la energía libre estándar total de transferencia desde agua a micelas de CTAB es $-23,43$ kJ/mol, comparado con sólo $-5,02$ kJ/mol para la contribución electrostática del grupo fenóxido y de tan sólo $-1,34$ kJ/mol

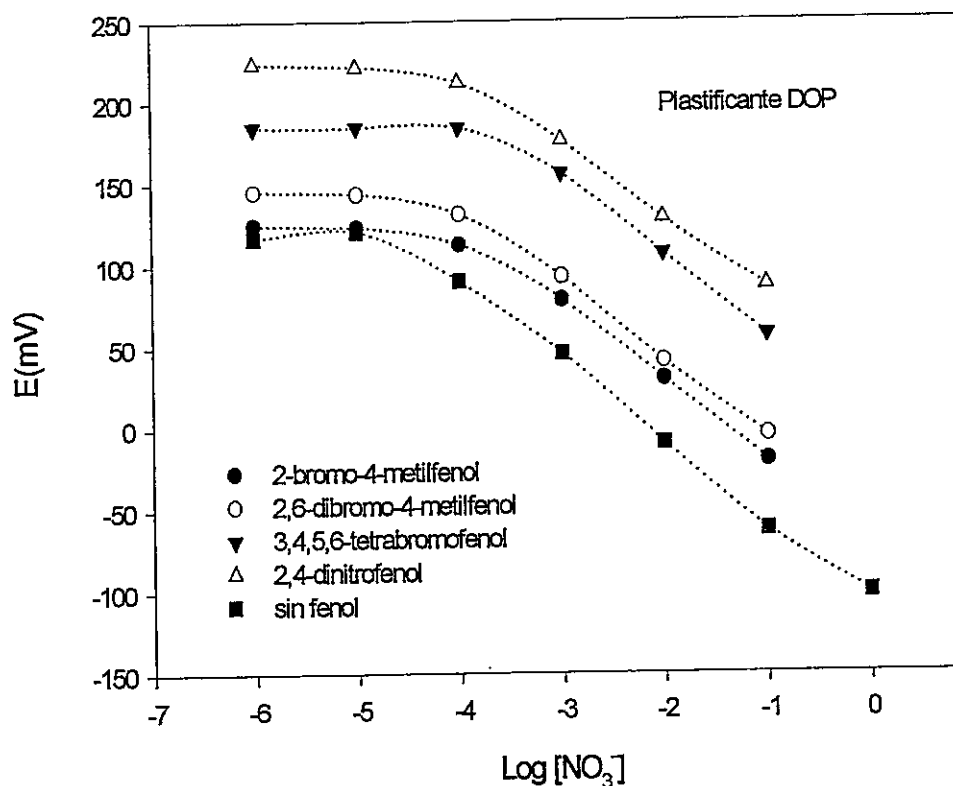


Fig. 3.7 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo aromático.

Tabla 3.5 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas conteniendo 3 y 30 μ mol de fenoles desactivados.

Aditivo de membrana	Pendiente (mV/década) ^a	Desviación Estándar	Pendiente (mV/década) ^b	Desviación Estándar
2,4-dinitrofenol	-44,5	1,97	-11,8	0,84
2-Bromo-4-metilfenol	-49,3	0,43	-41,3	1,14
2,6-Dibromo-4-metilfenol	-48,5	1,73	-42,1	0,61
3,4,5,6-Tetrabromofenol	-49,3	0,43		
Sin aditivo	-51,3	0,58	-----	

^a 3 μ moles/membrana. ^b 30 μ moles/membrana.

para la contribución de cada grupo metileno del sustituyente p-alquilo del fenol. En todos los casos reportados, la energía libre estándar total de transferencia de fenoles desde agua a micelas del tipo amonio cuaternario es negativa, reflejando la espontaneidad de este proceso de transferencia, independiente de la naturaleza del contraion del detergente micelar¹³. Así entonces, los fenoles en estas membranas de PVC están localizados en asociación con $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$, pero no presentan una ulterior disociación de NO_3^- a la fase acuosa en forma de HNO_3 . Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que los fenoles afectan el transporte iónico a través de la membrana y, al parecer, lo hacen afectando la intensidad de la interacción entre el TOMA^+ y el anión NO_3^- , que depende de cuán activado esté el anillo bencénico del fenol por efecto de sus sustituyentes. Las respuestas sub-Nernstianas encontradas pueden ser explicadas en términos de la interacción anteriormente mencionada. En efecto, si el anillo fenólico está fuertemente desactivado por los grupos sustituyentes, entonces su interacción con $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ debe ser más débil que aquella que ocurre con fenoles conteniendo sustituyentes activadores. Por lo tanto, en el primer caso, los aniones nitrato están más fuertemente asociados al TOMA^+ , produciendo bajas respuestas potenciométricas. Por otra parte, como la razón molar fenol/ $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ es tan sólo 0,13, los fenoles pueden estar asociados al $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ en una magnitud dependiente de cuán activados estén los fenoles, debido a la naturaleza de sus sustituyentes. Como el efecto desactivador de los grupos sustituyentes en los fenoles decrece, la pendiente potenciométrica se

incrementa, pero el efecto no se aprecia en los valores cuando, por ejemplo, aumenta el número de grupos bromuro en el anillo aromático.

Por otra parte, las figuras 3.8 y 3.9 muestran los comportamientos potenciométricos de las membranas conteniendo como aditivos a fenoles con grupos débiles, moderadamente débiles y fuertemente activadores del anillo fenólico. La tabla 3.6 resume las respectivas pendientes en la región lineal. Como se puede observar, la presencia de estos grupos activadores en los fenoles incrementa la respuesta Nernstiana de todos los electrodos comparados con aquellos que contienen grupos desactivadores. Aparentemente, cuando el fenol contiene grupos activadores, la interacción catión- π es más intensa y, por lo tanto, nitrato estaría menos fuertemente asociado a TOMA^+ , disociándose y presentando respuestas casi Nernstianas. Además, aditivos con grupos lineales en posición *para* producen una mejor respuesta potenciométrica que las moléculas con grupos ramificados tales como el ter-amil o ter-butil. Probablemente, el 4-propilfenol adopta un mejor empaquetamiento en la superficie de la membrana, haciendo más fácil en transporte del complejo $\text{HOAr}\cdots\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ hacia la interfaz. Los fenoles con grupos sustituyentes amino y metoxi están fuertemente activados, incrementando la densidad

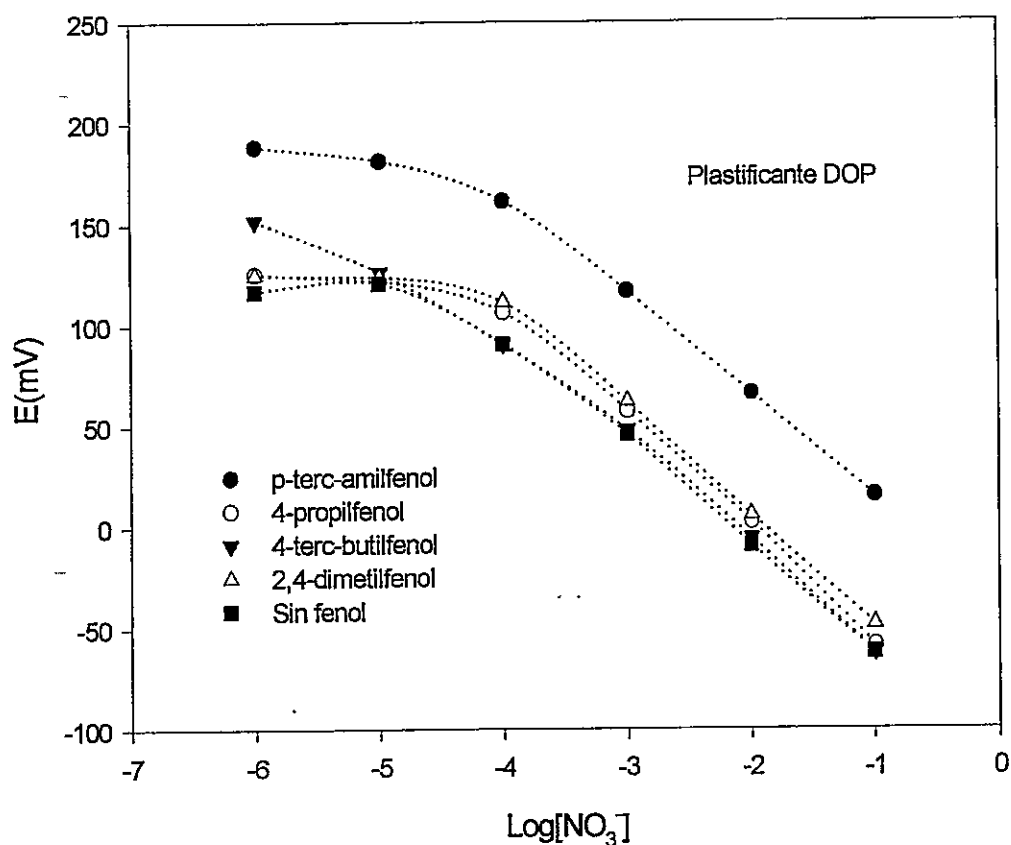


Fig. 3.8 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.

electrónica del anillo aromático, produciendo una fuerte interacción catión- π la cual genera una alta disociación del nitrato.

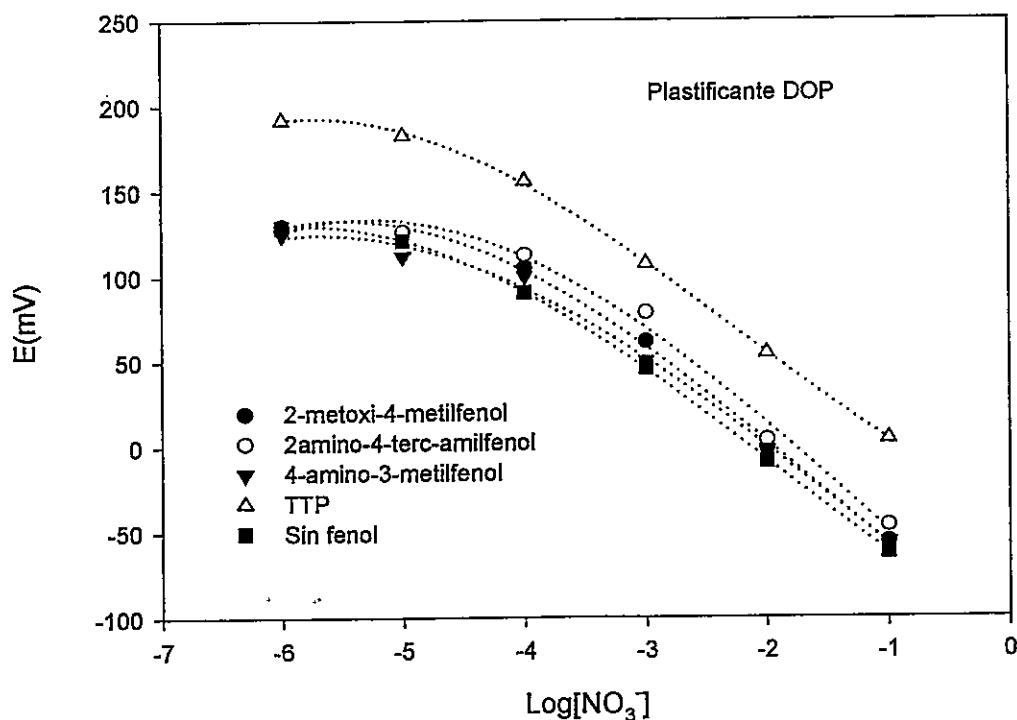


Fig. 3.9 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 3 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.

Tabla 3.6 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con 3 y 30 μ mol de fenoles activados.

Aditivo de membrana	Pendiente (mV/década) ^a	Desviación Estándar	Pendiente (mV/década) ^b	Desviación Estándar
2,4-Dimetilfenol	-55	0,58	-47,5	0,47
4- <i>n</i> -Propilfenol	-58	1,73	-44,6	1,44
4- <i>tert</i> -Butilfenol	-55	0,86	-46,2	0,64
4- <i>tert</i> -Amilfenol	-50,8	0,15	-44,1	0,65
2-Metoxi-4-metilfenol	-58,8	2,45	-33,5	0,47
2-Amino-4- <i>tert</i> -amilfenol	-62,5	5,31	-17,6	0,52
4-Amino-3-metilfenol	-53,2	0,43	-50,5	1,31
Tritolulfosfato	-51,5	0,58	---	
Sin aditivo	-51,3	0,32		

^a 3 μ mol / membrana ; ^b 30 μ mol/membrana.

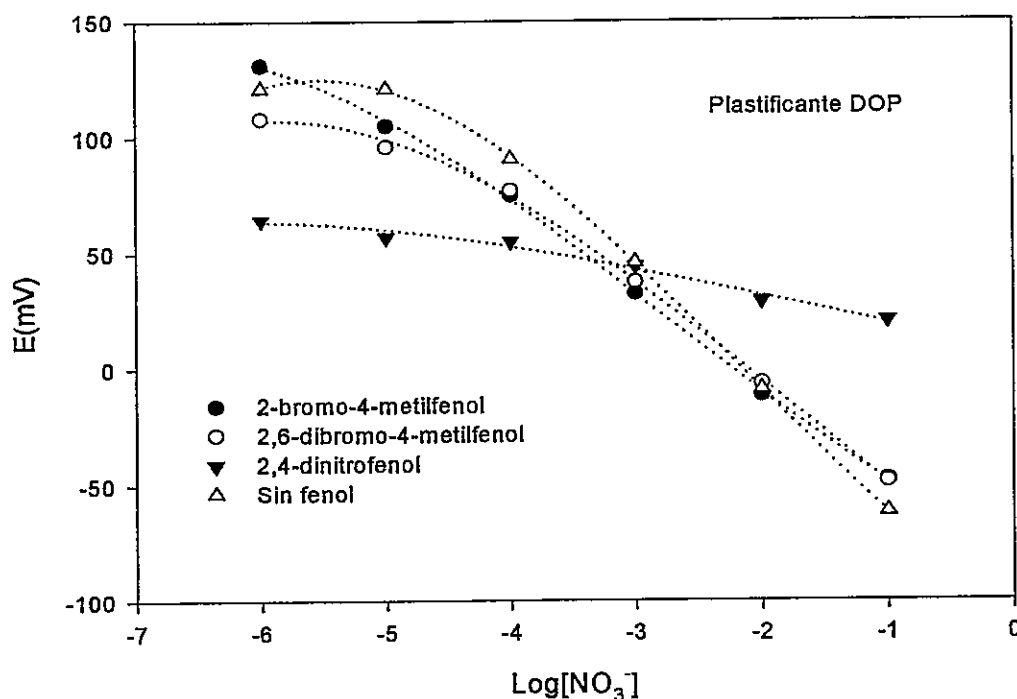


Fig. 3.10 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes desactivadores de anillo aromático.

Si la membrana plástica contiene sólo plastificante, tal como DOP, estas moléculas en la interfaz se podrán acomodar de tal manera que su parte polar, principalmente el grupo éster, permanece en contacto con agua y su parte apolar; el anillo aromático o la cadena alifática, se orientará hacia la fase membrana, bajando la energía cohesiva entre las macromoléculas de PVC. Así, los grupos fenilos del DOP pueden estar asociados al $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ en la misma forma que lo hacen los fenoles. Una conformación similar adquiere el tritoluilfosfato, TTP, en la interfaz cuando es usado como plastificante, el grupo fosfato debería orientarse hacia la fase acuosa y los grupos fenilos probablemente se asocian con $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$. Como resultado, el

comportamiento de estas membranas, es decir, aquellos que contienen sólo DOP o TTP, muestran casi la misma pendiente potenciométrica, como se puede observar en la Fig. 3.9.

Con el propósito de analizar el efecto de la concentración de fenol en la respuesta de los electrodos, fueron construidas membranas conteniendo 30 μ moles/membrana y los resultados se muestran en las figuras 3.10 a 3.12. La alta concentración de fenoles hace que las pendientes potenciométricas se alejen de la idealidad. Probablemente, una alta concentración de fenoles esté formando multicapas en la superficie de la membrana lo cual hace que se dificulte el transporte iónico del complejo a través de ésta.

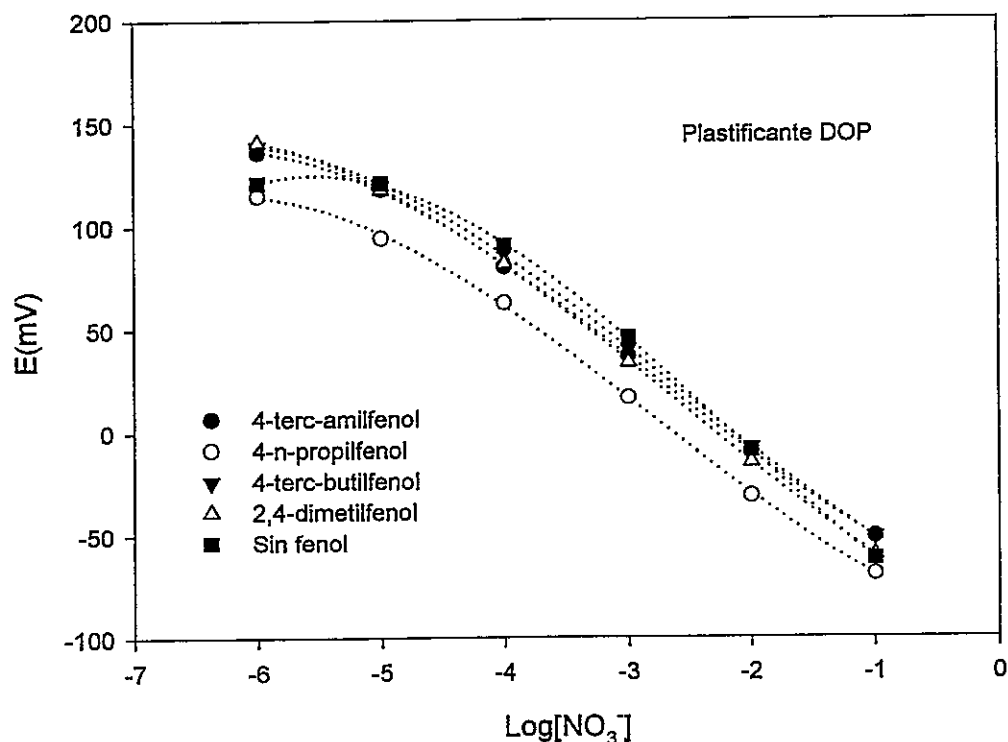


Fig. 3.11 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.

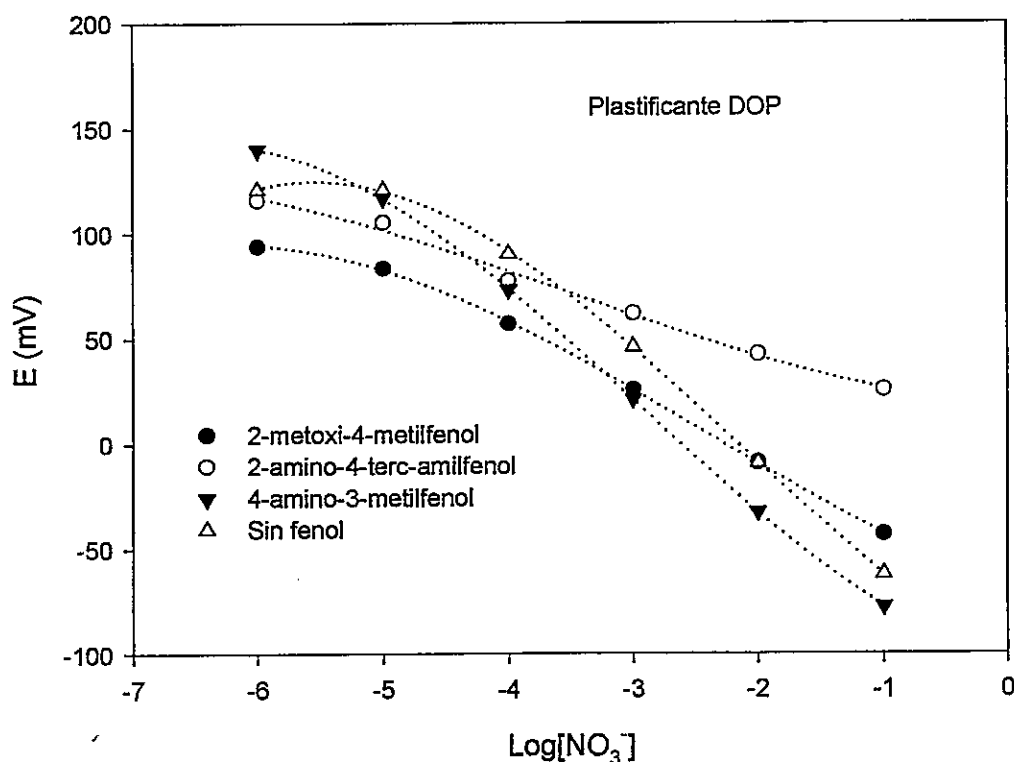


Fig 3.12 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con membranas que contienen 30 μ moles/membrana de fenoles con sustituyentes activadores de anillo aromático.

3.3.2. Efecto del p-ter-Butilbencilalcohol (tBBA).

Con el propósito de corroborar la hipótesis que el potencial eléctrico generado en las membranas está modulado por la intensidad de la interacción del complejo catión- π , se formularon membranas con aditivos conteniendo anillos aromáticos cuya acidez y solubilidad en agua, es muy baja. Para tal propósito, se utilizó el p-ter-Butilbencilalcohol (tBBA). En la figura 3.13 se puede apreciar la respuesta potenciométrica de los electrodos construidos con 3 μ moles de tBBA/membrana como aditivo y diferentes plastificantes, tales como DOP, DOS

y TTP. En todos los casos, se utilizó como solución de referencia (SRI) 0,1 M de KCl. Tal como se puede observar, el comportamiento es lineal en el rango de concentración de nitrato comprendido entre 10^{-1} y 10^{-3} - 10^{-4} M. A concentraciones menores, la curva se desvía de la linealidad. En la misma figura se incluyen el comportamiento del electrodo de $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ sin tBBA y con distintos plastificantes. En todos los casos, las pendientes de los electrodos con tBBA tienen un comportamiento Nernstiano, a diferencia de aquellos electrodos que no contienen el aditivo en cuyo caso las pendientes en la zona lineal es de alrededor de -51 mV. La tabla 3.7 resume las pendientes de estas curvas calculadas desde la región lineal anteriormente señalada.

A diferencia de los fenoles utilizados, el tBBA es una molécula muy débilmente ácida comparada con la de cualquier grupo -OH fenólico. Este alcohol, cuya estructura es similar a la de un fenol, pero con un grupo metilénico separando el grupo funcional del anillo aromático, tiene un pKa de 15,2¹⁹. En efecto, la fase acuosa en contacto con este tipo de membrana no presenta cambios de pH debido a la eventual generación de HNO_3 . De esta manera, es posible acotar el efecto de la generación del potencial eléctrico únicamente a la interacción tBBA- $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ a través de la interacción catión- π . Así entonces, como el radical p-ter-butil- actúa como un agente activador del anillo aromático del tBBA, se produce una mayor interacción con el complejo $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ permitiendo, a su vez, que el ion nitrato esté más dissociado del catión TOMA^+ , creando con ello, una mejor respuesta potenciométrica, las que en los tres casos, con

distintos plastificantes, están cercanos a la idealidad. En efecto, como se muestra en la tabla 3.7, las pendientes en la zona lineal, para cada uno de los electrodos formulados con tBBA, son virtualmente Nernstianas e independientes de la polaridad de la membrana dada por el tipo de plastificante utilizado.

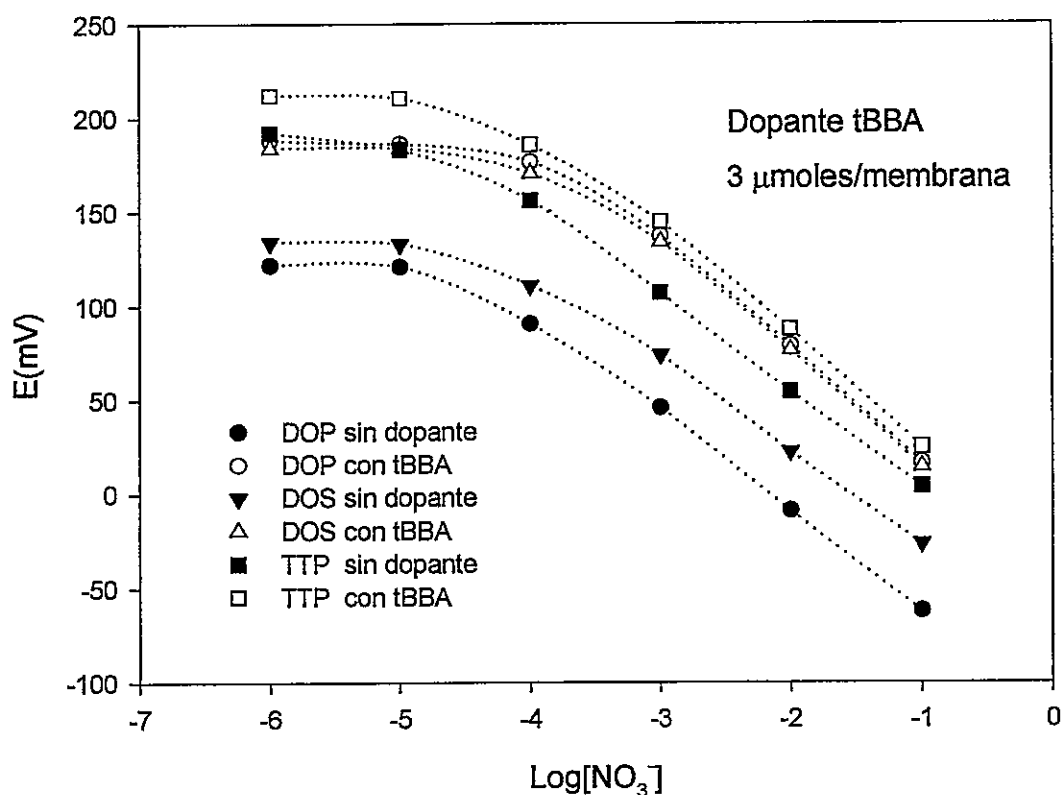


Fig. 3.13 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con diferentes plastificantes conteniendo 0 y 3 μ moles/membrana de ter-butylbencilalcohol.

Tabla 3.7 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con 3 μmol de ter-butilbencilalcohol y diferentes plastificados.

Plastificante	Pendiente (mV/década) ^a	Desviación Estándar	Pendiente (mV/década) ^b	Desviación Estándar
DOP	-60,3	1,3	-51,3	0,32
DOS	-59,8	0,15	-50,3	0,72
TTP	-59,7	1,59	-50,8	0,58

^a con 3 μmol de tBBA ; ^b sin tBBA

Se muestra así un claro efecto del tBBA en el comportamiento potenciométrico de estos electrodos concordante con la hipótesis planteada para el efecto de los fenoles.

3.3.3 Efecto de la concentración del 2,3 di-hidroxinaftaleno (2,3 DHN).

Como el potencial eléctrico generado en este tipo de membranas parecería estar modulado por la interacción catión- π , se utilizó a modo de dopante, el 2,3 DHN. Esta molécula tensoactiva debería tener un efecto significativo en el transporte del complejo TOMA- NO_3 desde la membrana hacia la fase acuosa. Consecuentemente, se construyó un electrodo selectivo a nitrato para estudiar el efecto de la concentración de 2,3 DHN sobre la respuesta potenciométrica en estos sistemas. Las membranas fueron formuladas con DOP como plastificante,

TOMA-NO₃ como complejo iónico y PVC, en las cantidades usuales, más 2,3 DHN en diferentes concentraciones.

Como se puede observar en la figura 3.14 las diferentes concentraciones de 2,3 DHN en la membrana tienen un efecto directo en la respuesta potenciométrica de este tipo de electrodo. La tabla 3.8 resume los valores de las pendientes a distintas concentraciones de 2,3 DHN en la membrana. El valor de la pendiente aumenta en función de la concentración del naftol hasta 5 μ moles/membrana, luego este valor permanece constante, muy cercano a comportamiento ideal predicho por la ecuación de Nernst. Sobre los 7 μ moles/membrana la respuesta deja de ser lineal. Estos datos sugieren que existe una concentración crítica de dopante en la membrana que genera comportamientos nernstianos, determinado probablemente por la capacidad del dopante de agruparse en la interfaz, que en este caso resultó ser de 5 μ moles/membrana.

Tabla 3.8 Pendientes potenciométricas de electrodos con membranas dopadas con diferentes concentraciones de 2,3 DHN y DOP como plastificante.

2,3 DHN μ mol/membrana	Pendiente (mV/década)	R ²	Desviación Estándar
0	-51,0	0.9999	0.32
3	-54,5	0.9998	0.61
5	-60.5	0.9992	1.73
7	-60.0	0.9972	3.17

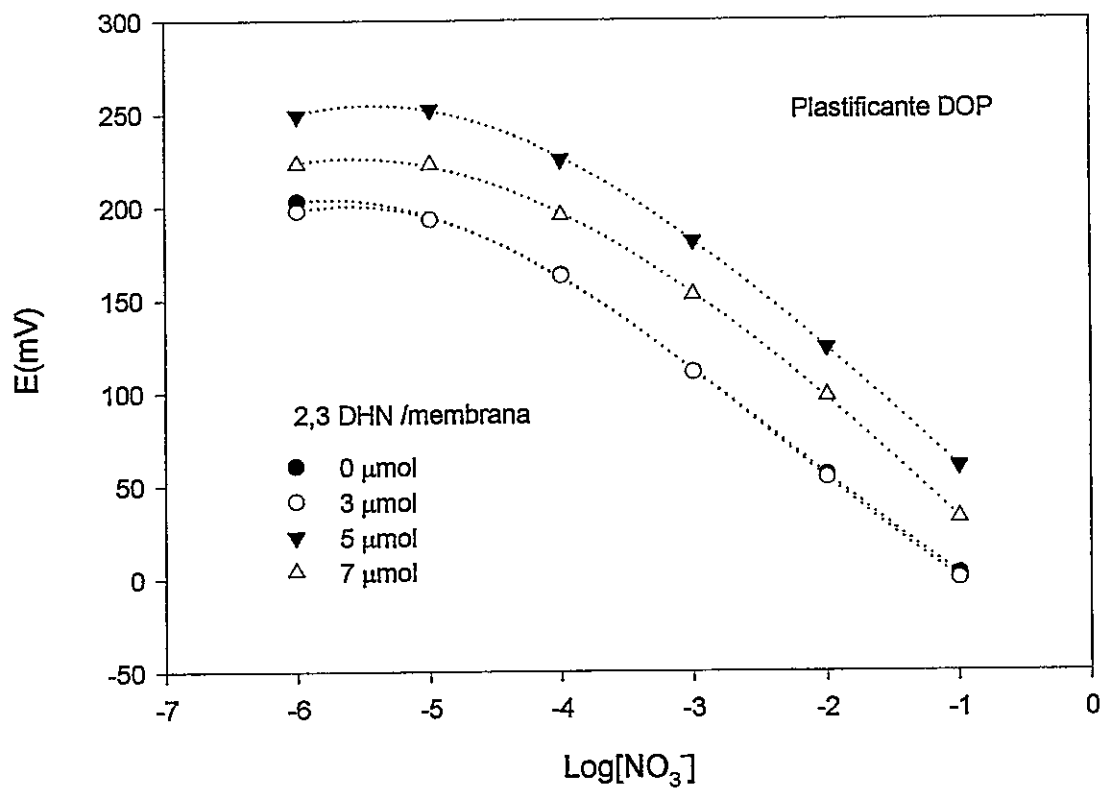


Fig. 3.14 Comportamiento potenciométrico de electrodos de nitrato con diferentes concentraciones de 2,3 DHN.

3.4 Influencia del 1-decanol en la respuesta potenciométrica de tres electrodos selectivos a p-alkilbencensulfonato.

La figura 3.15 muestra la respuesta potenciométrica de los electrodos construidos como se explicó anteriormente en el punto 2.4. En todos los casos, el comportamiento fue muy cercano a la linealidad hasta 10^{-3} - 10^{-4} M en p-RBS. La figura 3.16 muestra un gráfico similar para membranas que contienen 3 μ moles/membrana de 1-decanol. Las pendientes de las partes lineales para los diferentes electrodos están resumidas en la tabla 3.9. Como se puede observar, las pendientes aumentan a medida que el grupo en posición *para* incrementa su tamaño. El complejo $\text{TOMA}^+ \text{-BS}^-$ es el más hidrofílico comparado con los complejos de $\text{TOMA}^+ \text{-MeBS}^-$ y $\text{TOMA}^+ \text{-EtBS}^-$ y muestra el mayor impedimento en alcanzar la superficie de la membrana en contacto con la fase acuosa. Este efecto es explicable debido a la presencia de 1-decanol en la membrana pues no sólo puede modificar la polaridad de la superficie de la membrana por su grupo OH que se orienta hacia la fase acuosa, sino que además puede generar una barrera hidrofóbica formada por sus colas alifáticas, perpendicular a la superficie de la membrana. Aparentemente, esta barrera puede ser más fácilmente atravesada por el complejo $\text{TOMA}^+ \text{-EtBS}^-$, el más hidrofóbico de ellos. Como se estableció, un efecto semejante de 1-dodecanol fue reportado en el electrodo de isopropilxantato²⁰. Estos resultados también apuntarían a soportar la hipótesis fundamental de esta tesis en el sentido que la polaridad de la superficie de la membrana parece jugar un rol tanto o más importante que la

fluidez de la misma. Como el electrodo de p-EtBS muestra la mejor respuesta potenciométrica, el estudio de interferencia fue realizado en función de este electrodo.

Las figuras 3.17 y 3.18 muestran el comportamiento potenciométrico de estas membranas en función del $\text{Log}[p\text{-EtBS}]$ con algunos aniones hidrofílicos a concentración fija como interferentes²¹ en membranas formuladas en ausencia y con 3 $\mu\text{moles/membrana}$ de 1-decanol, respectivamente. En las figuras 3.19 y

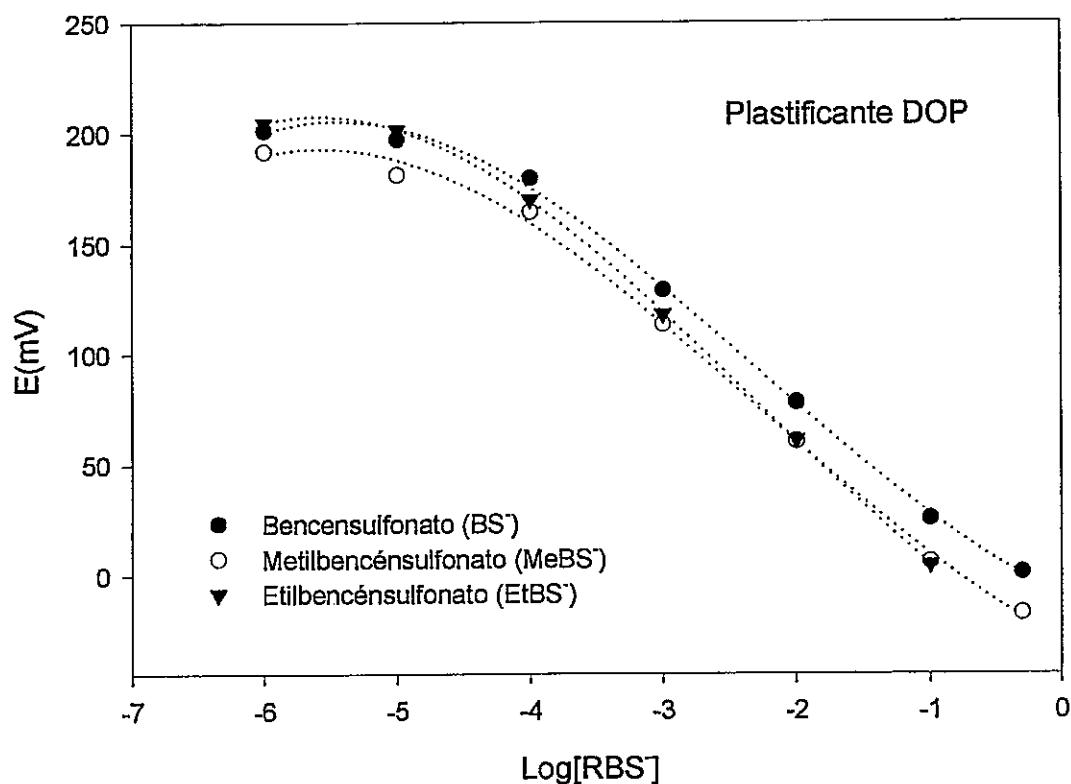


Fig. 3.15 Curvas de calibración para electrodos de RBS^- sin n-decanol : (●) Bencensulfonato (BS^-), (○) Metilbencensulfonato (MeBS^-) y (▼) Etilbencensulfonato (EtBS^-), con DOP como plastificante.

Tabla 3.9 Efecto de 1-decanol en $d(E)/d(\text{Log}[p\text{-RBS]})$

Electrodo	Sin 1-decanol	Desviación Estándar	Con 3 μmol de 1-decanol	Desviación Estándar
TOMA+BS ⁻	-51,40	0,29	-53,65	0,51
TOMA+p-MeBS ⁻	-52,85	0,55	-54,95	0,61
TOMA+p-EtBS ⁻	-55,35	0,81	-58,40	0,26

3.20 se muestra el comportamiento potenciométrico en función del $\text{Log}[p\text{-EtBS}]$ de algunos aniones hidrofóbicos como interferentes, en ausencia y en presencia de 3 $\mu\text{moles/membrana}$ de 1-decanol.

En la tabla 3.10 se resumen los valores de las constantes de selectividad, K_{ij} , en presencia y ausencia de 1-decanol, respectivamente. Los valores de la tabla muestran que el electrodo de $p\text{-EtBS}^-$ presenta una alta selectividad para $p\text{-EtBS}^-$ respecto de todos los interferentes aniónicos, hidrofílicos e hidrofóbicos. La sola excepción es $p\text{-MeBS}^-$, cuyo K_{ij} se aproxima a uno. Por otra parte, los aniones hidrofílicos tales como nitrato, cloruro y sulfato se comportan como agentes interferentes en el siguiente orden en ausencia de 1-decanol en la membrana:

Nitrato > Cloruro > Sulfato,

Estos aniones son bases duras de Pearson cuya fuerza es precisamente

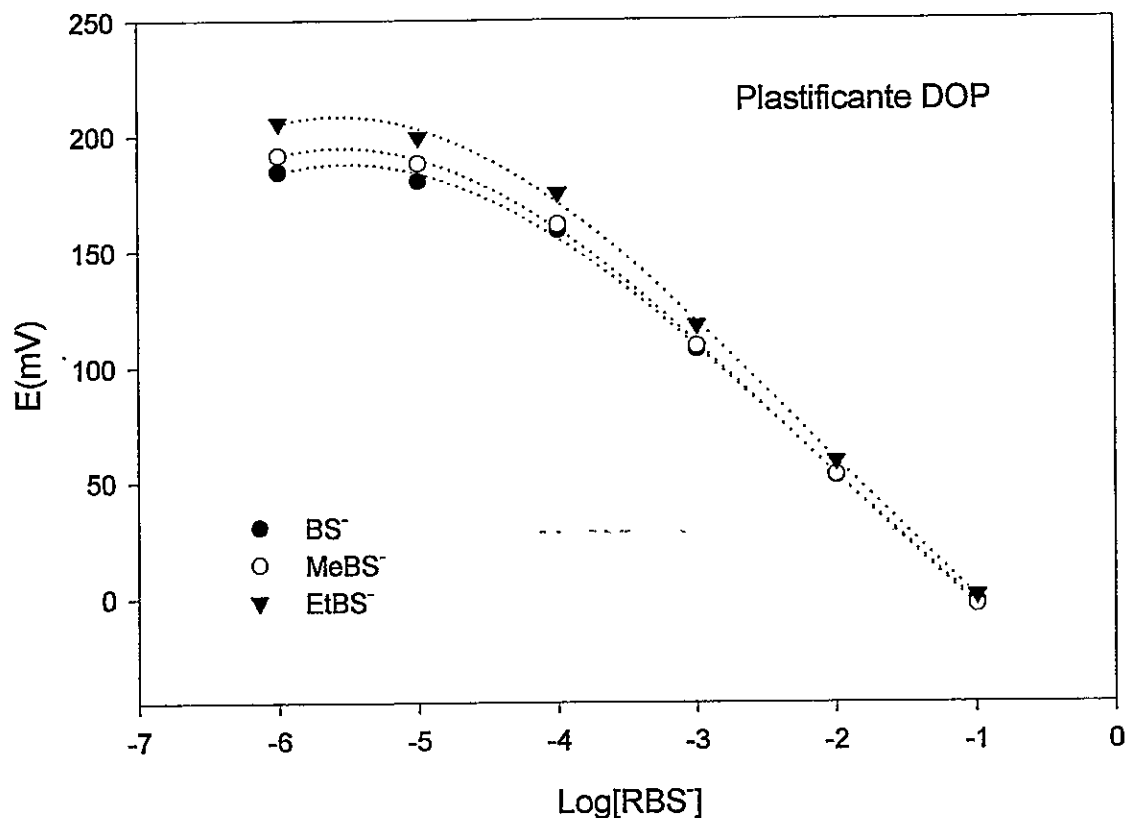


Fig. 3.16 Curvas de calibración para electrodos de RBS^- con 3 $\mu\text{moles/membrana}$ de n -decanol : (●) Bencensulfonato (BS^-), (○) Metilbencensulfonato (MeBS^-) y (▼) Etil bencensulfonato (EtBS^-), con DOP como plastificante.

inversa a la capacidad interferente observada. El grupo amonio es un ácido duro, pero el TOMA^+ puede ser considerado un ácido blando debido al gran tamaño de sus sustituyentes alifáticos. Los grupos sulfonatos son claramente bases blandas, entonces su capacidad para enlazar al TOMA^+ es mayor que la que presenta cualquiera de los cationes hidrofílicos citados anteriormente. Por lo tanto, el orden de interferencia puede ser explicado en términos de la dureza

del anión. El anión nitrato es más blando que el sulfato, por lo que compite con sulfato más exitosamente por el TOMA^+ . Obviamente, el cloruro es un caso intermedio. Por otra parte, en ausencia de 1-decanol, la situación parece ser la inversa, al menos en el caso de cloruro y de sulfato. Teniendo estos aniones un carácter hidrofílico, el transporte de sus complejos con TOMA^+ a través de la barrera hidrofóbica formada solo por las moléculas de plastificante en la superficie resulta ser más fácil que si solo estuviese presente la molécula del 1-decanol. En efecto, estas moléculas pueden empacarse de una forma similar a como lo hacen las moléculas del alcohol; con su grupo polar ester apuntando hacia la fase acuosa y su grupo apolar hacia la membrana. Ahora bien, químicamente el 1-decanol, molécula anfipática lineal, puede producir un empacamiento superficial más ordenado en la interfase que las moléculas del plastificante DOP, dada la estructura ramificada de este último.

El comportamiento de los aniones hidrofóbicos resulta esclarecedor. En efecto, los aniones oxalato, acetato y benzoato son bases duras de Pearson, por lo tanto, sus respectivas interacciones con TOMA^+ son menos favorables que la de p-EtBS^- con TOMA^+ , entonces su capacidad interferente, en ausencia de alcohol en la membrana, sigue el siguiente el orden:



Ahora bien, en presencia de 1-decanol el orden de interferencia se invierte. En consecuencia, el complejo TOMA^+ con estos aniones hidrofóbicos puede migrar más fácilmente a través la barrera hidrofóbica que los complejos de TOMA^+ con aniones hidrofílicos.

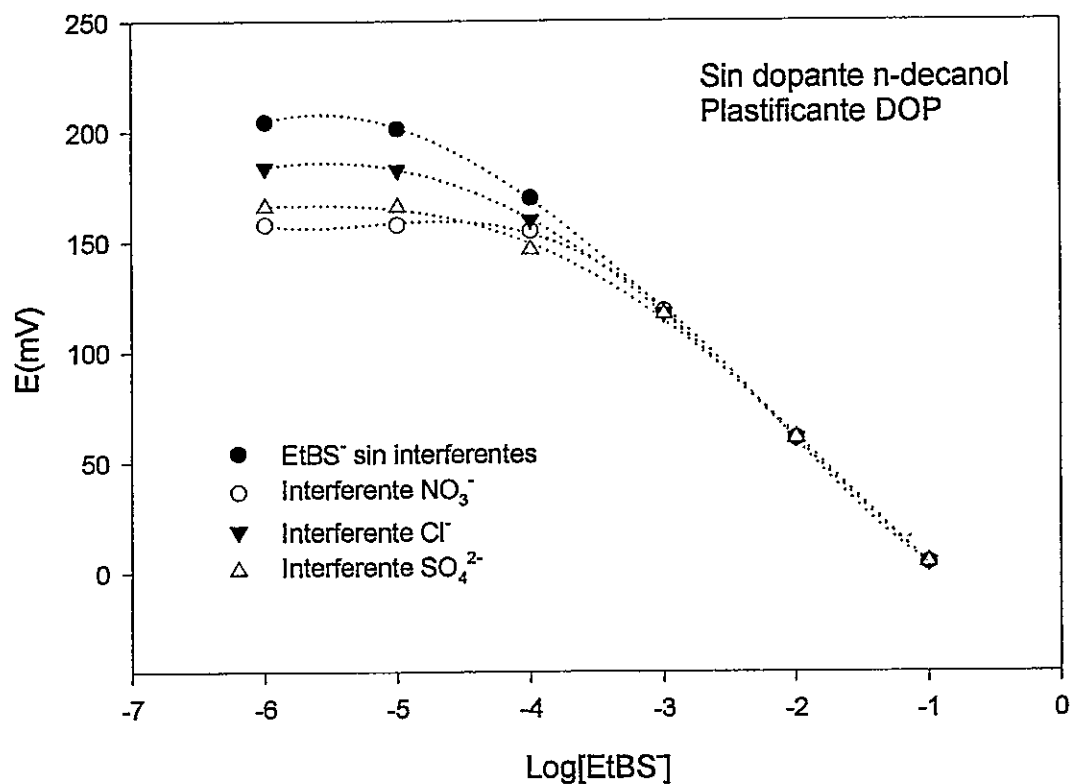


Fig. 3.17 Curvas de calibración para electrodos de EtBS⁻ con interferentes $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de aniones hidrofílicos, en membranas sin n-decanol.: (○) NO₃⁻, (△) SO₄²⁻, (▼) Cl⁻ y (●) sin interferente.

Las capacidades interferentes de BS⁻ y MeBS⁻ son obvias debido a su carácter de bases blandas interactuando con un ácido blando como el TOMA⁺ y esta sería la razón de los altos valores de K_{ij} observados si se les compara con aquellos de aniones hidrofílicos. Ahora bien, hay un efecto adicional debido al mayor carácter hidrofóbico del p-MeBS⁻ comparado con el BS⁻. De hecho, se sabe que existe una mayor interacción de p-MeBS⁻ con las cabezas catiónicas de los amonios cuaternarios²² que la correspondiente con BS⁻. Por esta razón, p-MeBS⁻ es mejor interferente que BS⁻.

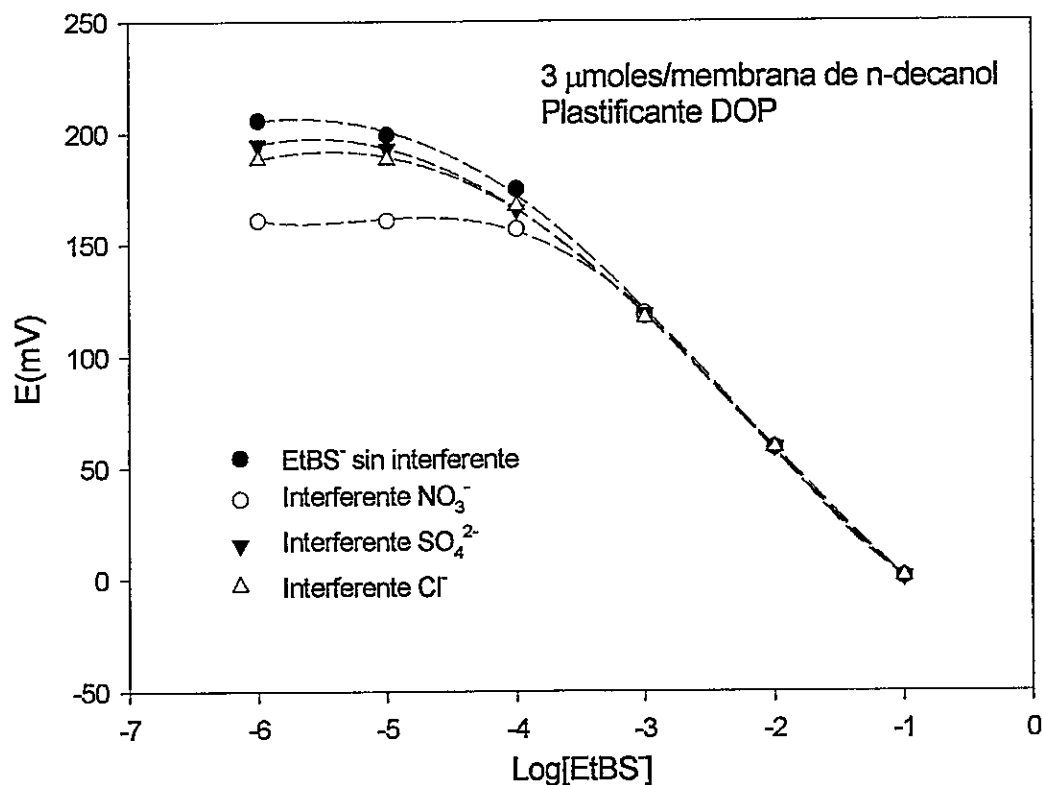


Fig. 3.18 Curvas de calibración para electrodos de EtBS⁻ con interferentes 1×10^{-3} M de aniones hidrofílicos, en membranas con 3 μ mol de n-decanol.: (○) NO₃⁻, (▼) SO₄²⁻, (△) Cl⁻ y (●) sin interferente.

Tabla 3.10 Coeficientes de selectividad (k_{ij}) de aniones interferentes para p-EtBS.

Anión interferente	Sin 1-decanol	Con 1-decanol
Nitrato	0,170	0,176
Cloruro	0,120	0,028
Sulfato	0,054	0,015
Oxalato	0,017	0,060
Benzoato	0,018	0,141
Acetato	0,222	0,264
Bencensulfonato	0,361	0,474
p-metilbencensulfonato	0,936	0,922

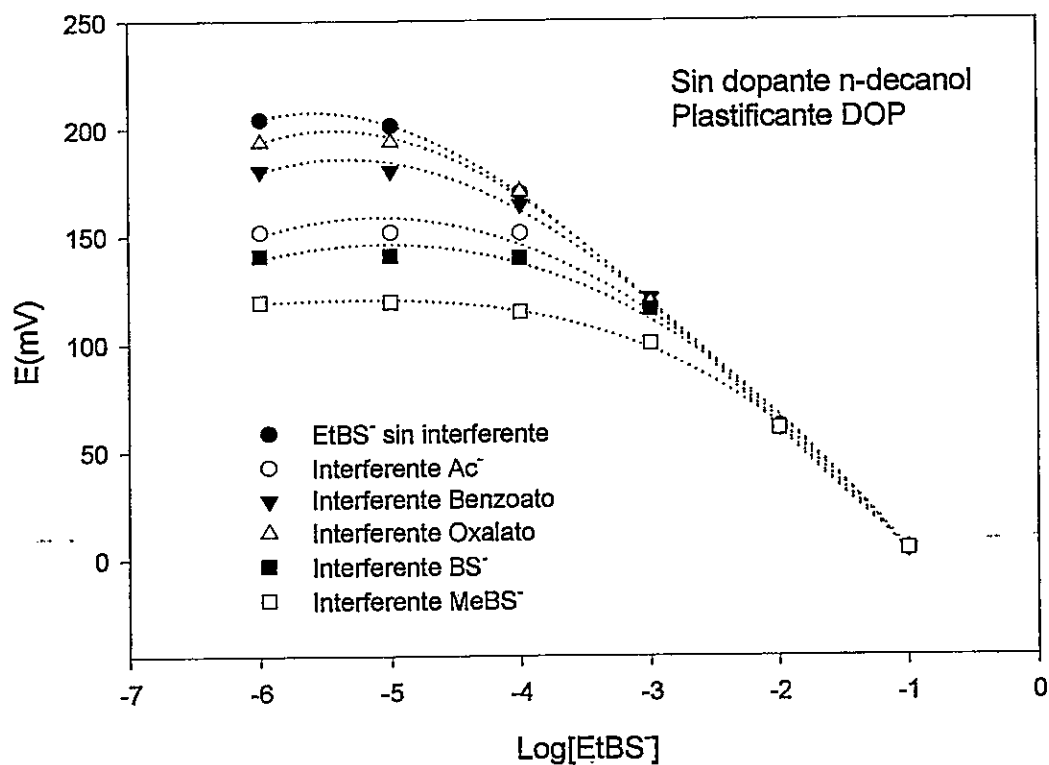


Fig. 3.19 Curvas de calibración para electrodos de EtBS⁻ con interferentes 1×10^{-3} M de aniones hidrofóbicos, en membranas sin n-decanol : (○) Acetato, (△) Oxalato, (▼) Benzoato, (■) Bencensulfonato, (□) p-metilbencensulfonato y (●) sin interferente.

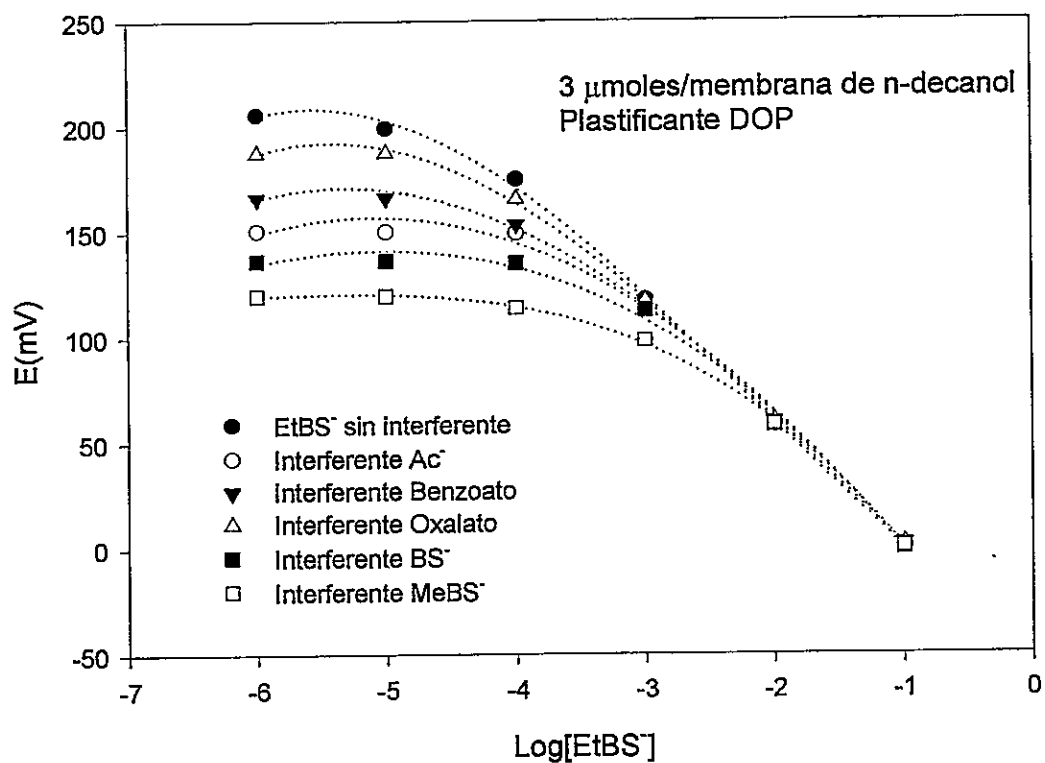


Fig. 3.20 Curvas de calibración para electrodos de EtBS⁻ con interferentes 1×10^{-3} M de aniones hidrofóbicos, en membranas con 3 μ mol de n-decanol : (○) Acetato, (△) Oxalato, (▼) Benzoato, (■) Bencensulfonato, (□) Metilbencensulfonato y (●) sin interferente.

3.5 Electrodo selectivo a cationes RN^+H . (Procaina, Lidocaina y Papaverina)

En la figura 3.21 se puede observar el comportamiento potenciométrico de las membranas para los diferentes cationes estudiados. En todos estos casos las membranas fueron construidas en ausencia de 1-decanol como aditivo. Los electrodos consideran en su formulación DOP como plastificante y TPB^-RN^+H como complejo activo. Como se puede observar, el comportamiento es prácticamente lineal en el rango comprendido entre 1×10^{-1} y $1 \times 10^{-3} - 10^{-4}$ M para procaina y lidocaina, mientras que la papaverina, en virtud de su baja solubilidad, presenta igual comportamiento, pero desde 1×10^{-2} M a 1×10^{-4} M. La figura 3.22 muestra el comportamiento potenciométrico de estos electrodos con membranas que contienen 3 μ moles de 1-decanol. Las pendientes resultantes de la parte lineal de estas curvas, se resumen en la tabla 3.11. Como se puede observar los valores de las pendientes para cada tipo de molécula aumentan cuando las membranas consideran en su formulación este alcohol alifático de cadena larga en una bajísima concentración.

El efecto de la polaridad de la superficie de la membrana encontrado en los diferentes sistemas para los distintos cationes, tiene una extraordinaria relevancia para el conocimiento de estos dispositivos, no sólo de la generación del potencial eléctrico en las membranas plásticas, si no también, como se explicará más adelante, sugiere que estas moléculas anfifílicas de conocida actividad superficial, están actuando a este nivel generando una barrera de

Tabla 3.11 Efecto de 1-decanol en $d(E)/d \log([RN^+H])$

Electrodo	Sin 1-decanol	R ²	Desviación Estándar	Con 1-decanol	R ²	Desviación Estándar
TPB ⁻ -Pro ⁺	54,75	1	0,15	60,2	0,9999	0,43
TPB ⁻ -Lido ⁺	53,75	0,9994	1,30	57,5	0,9996	1,15
TPB ⁻ -Pap ⁺	53,0	1	1,21	56,0	1	0,81

cierta polaridad que permite al sistema ejercer la posibilidad de discriminar a otros iones. Tal mecanismo debería tener validez general, de manera que sería aplicable a membranas selectivas a aniones y cationes. En efecto, tal como se ha mencionado, las moléculas de 1-decanol se ubicarían en la superficie de la membrana orientando su parte polar hacia la fase acuosa mientras que las colas alifáticas estarían dispuestas perpendicularmente a la interfaz, generando con ello una barrera, en este caso altamente apolar que permite el flujo del complejo activo de TPB⁻-RN⁺H desde el seno de la membrana hacia la interfase de una manera efectiva, propiciando con ello un mayor potencial eléctrico por la disociación del catión RN⁺H en la fase acuosa. Por otra parte, en las membranas en ausencia de 1-decanol, la barrera en la superficie podría generarse por la presencia de las moléculas de plastificante mismas, las cuales en virtud de su polaridad se orientarían de manera semejante al 1-decanol, con su parte polar hacia el agua. De esta manera, se puede entender que para un

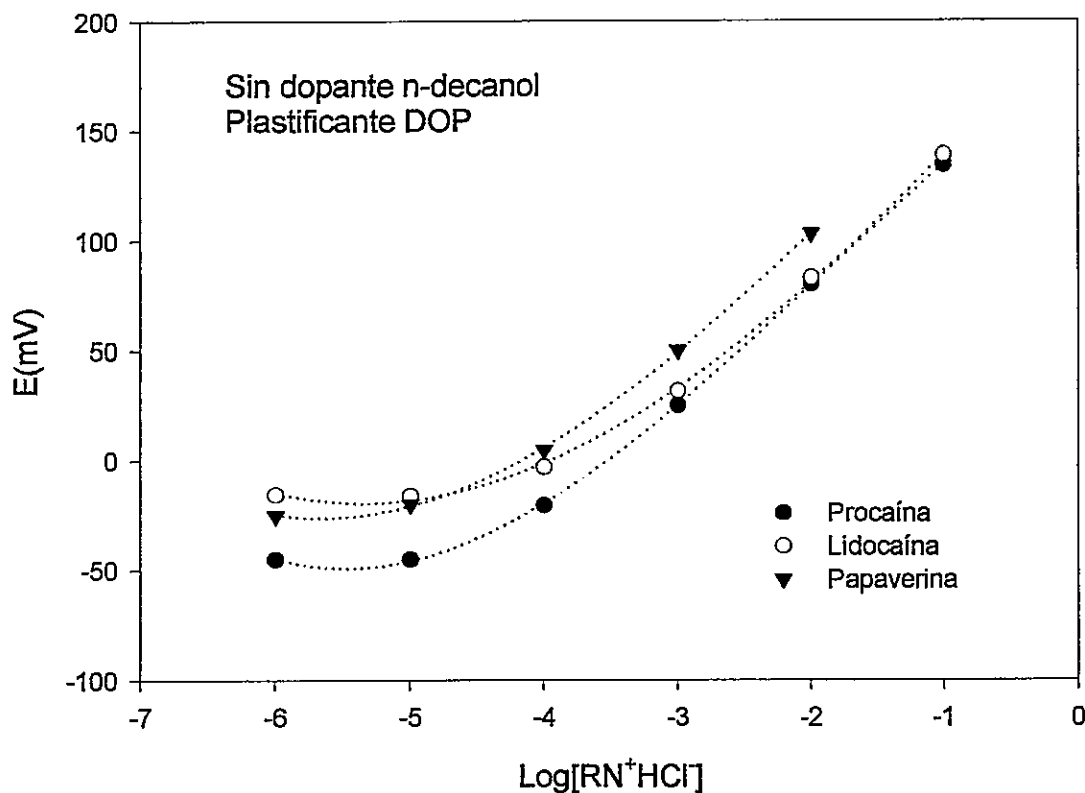


Fig. 3.21 Curvas de calibración para electrodos de RN^+HCl^- sin n-decanol: (●) Procaina, (○) Lidocaina y (▼) Papaverina, con DOP como plastificante.

mismo carrier como es TPB^- , con distintos cationes RN^+H y con un mismo plastificante, sea posible encontrar diferentes pendientes. Las polaridades disímiles de los complejos de $TPB-RN^+H$ encontrarán en esta "barrera" una zona que permita fluir desde la membrana hacia la fase acuosa con mayor o menor facilidad en virtud de las polaridades de ambos actores.

Por otra parte, varios autores han reportado que para un mismo complejo activo y con diferentes contraiones (cationes o aniones), pero con distintos

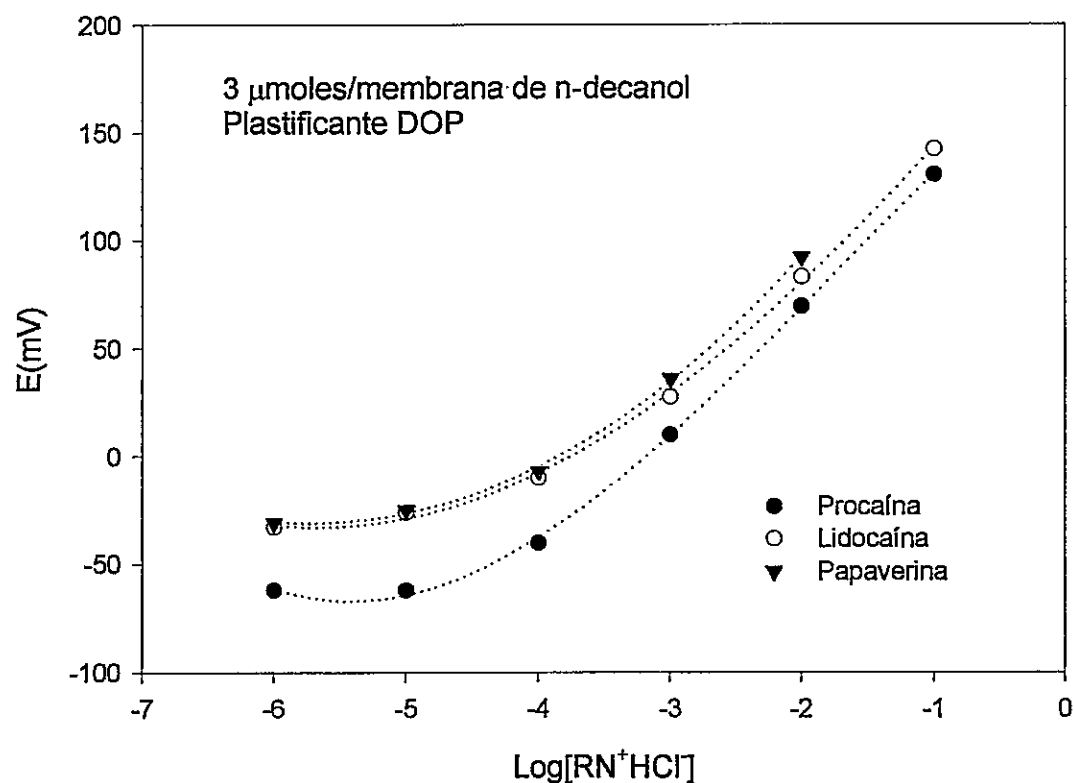


Fig. 3.22 Curvas de calibración para electrodos de RN^+H con 3 μ moles/membrana de 1-decanol: (●) Procaina, (○) Lidocaína y (▼) Papaverina, con DOP como plastificante.

plastificantes, se obtienen diferentes respuestas potenciométricas. En efecto, Campanella et. al., en estudios con sales biliares²³, reportan para un mismo complejo de colato de tetrakisdecilamonio (TDA-Ch), dos pendientes de -58,9 mV y -54,2 mV para dibutilftalato y 2-etilhexil sebacato respectivamente. Ríos y colaboradores²⁴ reportan que para una membrana de un único complejo de trioctilmetilamonio-isopropil xantato (TOMA-iPXa) las pendientes son disímiles para diferentes plastificantes como dioctilftalato, dioctilsebacato y tritoluifosfato.

Estos resultados sugieren que el plastificante se manifiesta como una variable que impide la disociación del par iónico generador del potencial.

La figura 3.23 muestra el comportamiento potenciométrico de la membrana de procaina, en ausencia de 1-decanol y en presencia de diferentes iones interferentes. En todos los casos se usó DOP como plastificante y las concentraciones de los interferentes fueron de 1×10^{-3} M. Como se puede observar, para la membrana de procaina, los iones monovalentes más comunes como Na^+ , K^+ , NH_4^+ o divalentes como Ca^{2+} , no constituyen especies que interfieran mayormente la lectura potenciométrica, sin embargo cuando el interferente es lidocaina, papaverina, cetiltrimetilamonio (CTA^+) o cetilpiridinio (CPy^+), la interferencia es enorme. Efectivamente, para la lidocaina el valor del logaritmo decimal del coeficiente de interferencia, K_{ij} , es de 0,15, mientras que para la papaverina, el logaritmo de K_{ij} es de 2,03. Ambos valores indican que esta membrana no es capaz de discriminar entre tales iones, más aún, en el caso de la papaverina, un reconocido bloqueador de canales de potasio en membranas celulares²⁵, el valor de K_{ij} demuestra la capacidad de asociarse fuertemente al anión, desplazando a la procaina del sitio proporcionado por el TPB⁻. Cuando los interferentes son moléculas anfipáticas como CTA^+ o CPy^+ , que presentan en su estructura molecular largas cadenas lineales alifáticas, los coeficientes de selectividad son extremadamente altos. Esto sugiere que, aparte de la interacción electrostática entre cabezas polares hay un gran efecto hidrofóbico debido a la presencia de esas cadenas alifáticas. En efecto, tanto la procaina como la papaverina, la lidocaina, el CTA^+ y el CPy^+ ,

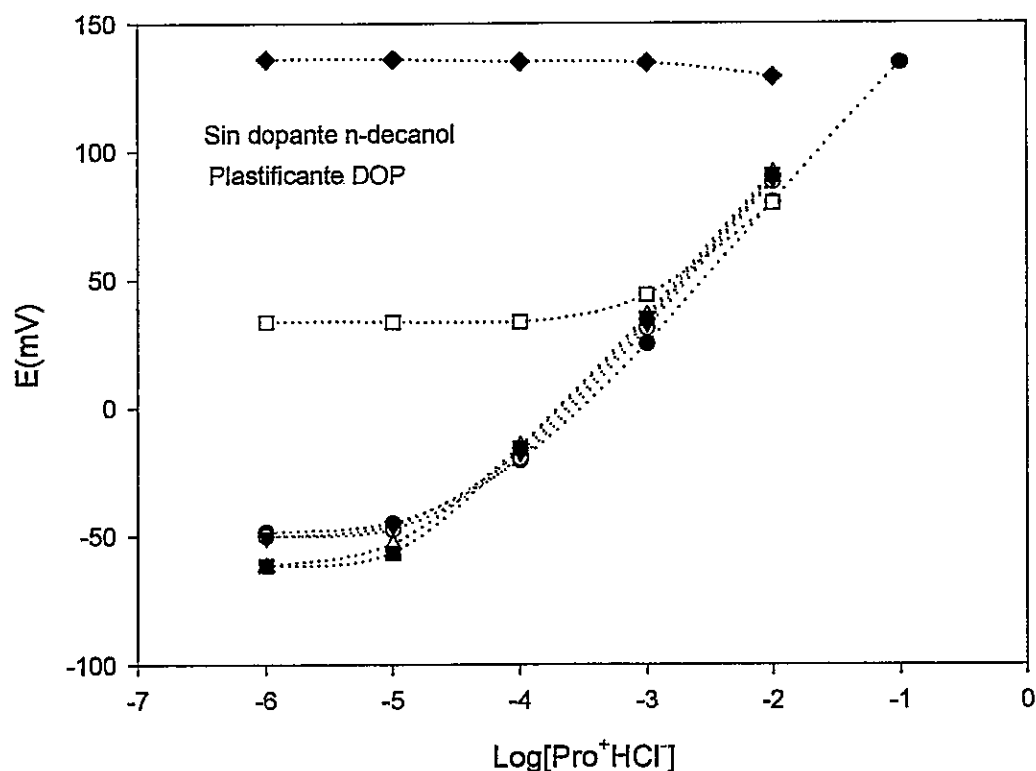


Fig. 3.23 Curvas de calibración para electrodo de Clorhidrato de Procaina, sin n-decanol y diferentes interferentes con concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$: (\circ) Na^+ , (∇) K^+ , (Δ) NH_4^+ , (\blacksquare) Ca^{2+} , (\square) Lidocaina, (\blacklozenge) Papaverina y (\bullet) sin interferente.

se unirían al TPB^- a través de sus grupos amonio cuaternario o bien por el grupo piridinio de este último, de manera que su interacción debería ser muy semejante, por cierto con algunas consideraciones estructurales tales como efectos estéricos que presentan algunas de estas moléculas. Pero cuando existe una nueva variable, como es el efecto hidrofóbico, en particular la de ambos detergentes, la asociación $\text{TPB}^- + \text{N}$ se ve incrementada, desplazando a

la procaina que originalmente estaba asociada al TPB^- como ocurre muy marcadamente con los dos últimos detergentes, CTA^+ y CPy^+ .

Un comportamiento potenciométrico similar se puede observar en la figura 3.24, donde la membrana considera en su formulación 3 μmoles de 1-decanol. Los iones hidrofílicos no interfieren en este tipo de membrana, pero los iones de lidocaina, papaverina, CTA^+ y CPy^+ , nuevamente presentan un comportamiento similar a la de las membranas sin 1-decanol.

La tabla 3.12 resume los coeficientes de selectividad para iones interferentes de diversa naturaleza. En dicha tabla es posible observar que para los iones hidrofílicos, la incorporación de 1-decanol tiene un efecto claro en la magnitud de los coeficientes de selectividad. En todos estos casos, la interferencia desaparece cuando las membranas consideran en su formulación al 1-decanol, sugiriendo que para este tipo de interferentes, el alcohol estructurado en la interfase, actuaría como una barrera selectiva, toda vez que los complejos con cationes hidrofílicos tendrían que atravesar por las cadenas alifáticas del alcohol. Por otra parte, en ausencia de alcohol, todos los cationes hidrofílicos presentan interferencia. Probablemente, sea la parte aromática de las moléculas del plastificante, en este caso el DOP, la que permite que los cationes hidrofílicos se constituyan en interferentes débiles.

Todos los interferentes de alto peso molecular, excepto CPy^+ , muestran un coeficiente de selectividad menor cuando la membrana contiene alcohol. Nuevamente esta capa de moléculas de 1-decanol pareciera constituirse en suerte de barrera selectiva. En efecto, si se calcula la razón entre los K_{ij} para

estos interferentes en ausencia de alcohol con aquellos Kij en presencia de 1-decanol, se encuentra que tal valor para lidocaína es 2,1 veces, mientras que para papaverina es de 1,95 veces y para CTA^+ resulta ser de 9,5 veces. Es decir, el efecto del alcohol es categórico para este tipo de cationes. El CPy^+ no presenta variación en ambos tipos de membranas.

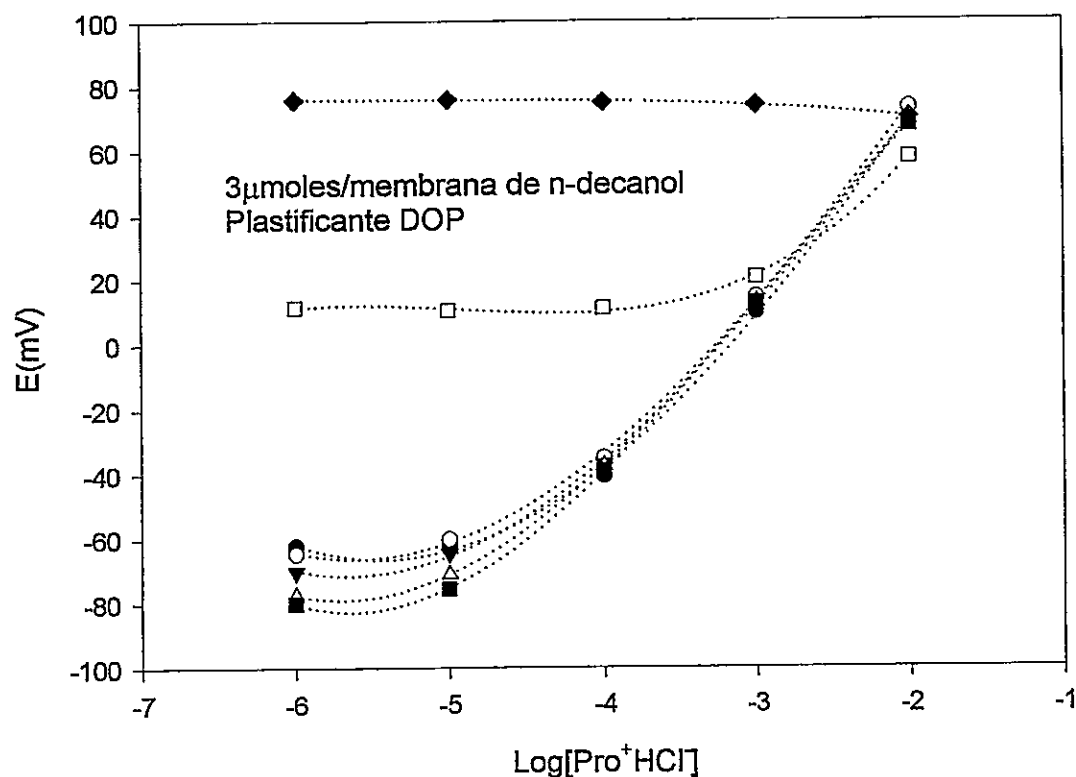


Fig. 3.24 Curvas de calibración para electrodo de Clorhidrato de Procaína, con 3 $\mu\text{mol/membrana}$ de n-decanol y diferentes interferentes con concentración $1 \times 10^{-3} \text{ M}$: (○) Na^+ , (▼) K^+ , (Δ) NH_4^+ , (■) Ca^{2+} , (□) Lidocaína, (◆) Papaverina y (●) sin interferente.

Tabla 3.12 Coeficientes de selectividad para membranas de procaína formuladas con 0 μmol y 3 μmol de 1-decanol por membrana y 1×10^{-3} M en interferentes.

Interferente	Log (k_{ij}) 0 μmol de 1-decanol	Log (k_{ij}) con 3 μmol de 1-decanol
Na ⁺	-2.59	*
K ⁺	-2.56	*
NH ₄ ⁺	-2.71	*
Ca ²⁺	-2.79	*
Lido ⁺	0.15	-0.17
Pap ⁺	2.03	1.74
CTA ⁺	4.36	3.38
CPy ⁺	4.93	4.93

* no se observa interferencia

3.6 Medición de ángulo de contacto.

Con el propósito de demostrar que las moléculas de alcoholes se posicionan en la interfase, modificando por tanto la polaridad de las membranas, se han medido los ángulos de contacto en diversos sistemas, resumidos en la tabla 3.13. Como es posible observar en esta tabla, todos los valores de ángulo de contacto muestran claramente que existe actividad superficial y esta se debería al alcohol. Las moléculas de alcohol estarían claramente orientadas en la interfaz de la membrana de manera análoga a como se disponen moléculas de alcoholes alifáticos en la superficie del agua. Esta conclusión encuentra su explicación en la diferencia de los valores de ángulo de contacto para membranas sin alcohol y en presencia de alcohol. El plastificante, como el DOP, pudiera orientarse de manera análoga, pero su impedimento para adquirir tal conformación en la interfaz es mucho mayor que el de una molécula de alcohol alifático pues el plastificante es un diéster con grupos alifáticos ramificados que tiene un mayor impedimento estérico que las moléculas de alcohol que son prácticamente lineales. Es probable que al momento de fabricar la membrana el THF tenga un efecto orientador de la molécula de alcohol a través de una interacción tipo puente de hidrógeno entre los OH del alcohol y los grupos éter de THF. En el caso del diéster, esta posibilidad no existe porque la molécula de plastificante no contiene H susceptible de generar una interacción semejante con el THF.

Por otra parte, no es menos significativo que la razón molar plastificante/alcohol sea aproximadamente 1000:1, por lo tanto, estaríamos ante un efecto específico de estas moléculas anfipáticas y no uno genérico.

Tabla 3.13 Medición de ángulo de contacto para diversas membranas selectivas de PVC, DOP y diferentes dopantes.

Complejo	0 μmol de dopante	Desviación Estándar	3 μmol de dopante	Desviación Estándar
TOMA-iPXa	93,1	0,70	86,2 ^a	2,47
TOMA-BS	92,0	1,98	81,2 ^a	0,54
TOMA-p-MBS	81,7	0,89	76,7 ^a	1,72
TOMA-p-EtBS	93,3	0,35	91,1 ^a	1,48
TOMA-NO ₃	93,5	0,53	91,2 ^b	1,97
TOMA-NO ₃	"	"	91,4 ^c	0,42
TOMA-NO ₃	"	"	90,2 ^d	3,04
TOMA-NO ₃	"	"	77,4 ^e	1,27
TPB-Procaína	93,6	2,30	88,0 ^a	1,83
TPB-Lidocaína	92,6	0,42	87,2 ^a	0,21
TPB-Papaverina	93,4	1,29	88,8 ^a	0,35

^a 1-decanol, ^b tBBA, ^c tBBA(5 μmol), ^d DHN, ^e ter-amilfenol.

Valores promedio para 14 mediciones.

3.7 Bibliografía.

1. Kiba, T., Terada, N., Okawa, N and Osaka, S., *Talanta* **13**, 1385(1966).
2. Rao, S.R., " Xanthates and Related Compounds," Dekker, New Cork, 1971.
3. Geiger, E., and Weiss, B.J., *Helv. Chim. Acta* **36**, 2009 (1953).
4. Jodinger, L., *J. Polym, Sci.* **11**,1881 (1967).
5. Sepúlveda, L., and Pérez-Cotapos, J., *J. Colloid Interface Sci.* **109**,21 (1986).
6. Sepúlveda, L., Cabrera, W., Gamboa, C., and Meyer, M., *J. Colloid Interface Sci.* **117**,460 (1987).
7. Ríos, H., Sepúlveda, L., and Gamboa, C., *J. Polym Sci.* **28**, 505 (1990).
8. Muller-Decker, K., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **162**, N° 1 (1989).
9. Grates, *Anticancer Res.* **13**,1239 (1993).
10. Povis. *J. Cell. Pharmacol.* **2**,257 (1991)
11. Amtmann, E., *Drugs, Exp. Clin Res.* **22**, 287 (1966).
12. Chan, W.H., Lee, A.W.N., and Fung, K.T., *Talanta* **35**,807 (1988). M.
13. Meyer, W. Cabrera, C. Gamboa, L. Sepúlveda, *J. Colloid Interface Sci.* **117** (1987) 460.
14. N. Alizadeh, H. Khodaei-Thazekendi., *Sensors and Actuators.* **B75** (2001) 5.

15. The Hydrophobic effect: Formation of Micelles and Biological membranes, Charles Tanford, Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1980. pag 21.
16. Ito, et al., J. Am. Chem. Soc. 120 (1999) 3049-3059.
17. D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda, J. Phys. Chem. 84 (1980) 272-275.
18. C. Hirose, L. Sepúlveda, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3689-3694.
19. Menger, F.M.; Ladika, M.J. Amer.Chem.Soc., 1987, 109, 3145.
20. W.J. Cabrera, M. Urzúa, H.E. Ríos., J. Colloid Interface Sci., **265** (2003) 44.
21. Guilbault, G.G., Ion Selective Electrode Rev., **1** (1979) 139.
22. D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda., J. Phys. Chem., **84** (1980) 272
23. O. Arias de Fuentes, L. Campalnella, G. Crecentini, A. Falcioni, M.P. Sammartino, M. Tomassetti., J. Pharm. Biomed. Anal. 23(2000)89-98.
24. W.J.Cabrera, E. Maldonado, H.Ríos., J. Colloid Interfaz Sci., 237, 76-79(2001)
25. Choe et al. The Journal of Pharmacology and Experimental Therapy, 304 (2): 706, 2003.

CONCLUSIONES

1. La membrana de isopropilxantato es altamente selectiva a este ion con la excepción de isobutil xantato que muestra un gran efecto interferente siendo la membrana incapaz de distinguir entre estos iones. Las pendientes potenciométricas resultan ser nernstianas en presencia de tan sólo 3 μ moles de dodecil alcohol independiente del plastificante utilizado.
2. La respuesta del electrodo sensible a nitrato se puede clasificar en dos grupos dependiendo de la naturaleza del fenol utilizado como agente dopante. En efecto, fenoles que contienen grupos activadores generan comportamientos nernstianos en tanto que, aquellos que contienen grupos desactivadores producen un comportamiento subnernstiano. La adición del dopante terc-butilbencilalcohol, afecta nítidamente el comportamiento potenciométrico sugiriendo que el potencial eléctrico producido en estos electrodos, dependería de la fuerza de la interacción catión- π de los complejos anillo aromático...TOMA...nitrato en la membrana. Semejantes conclusiones pueden extraerse del efecto del 2,3-dihidroxinaftaleno como agente dopante.

3. El comportamiento potenciométrico de las membranas sensibles a aniones sulfonatos formuladas con decil alcohol como dopante, sugiere que la polaridad de la superficie, entre otras propiedades de la membrana, podría jugar un rol importante en el transporte de los complejos y en la respuesta potenciométrica en este tipo de electrodos. Efectivamente, la membrana que contiene el complejo más hidrofóbico muestra la mejor respuesta nernstiana. La selectividad de las membranas aumenta en presencia del agente dopante frente a aniones hidrofílicos.

4. Finalmente, el comportamiento de las membranas selectivas a cationes sugiere que el efecto de los agentes dopantes es general. Los resultados de ángulo de contacto encontrados revelan que la polaridad de la superficie de la membrana se modifica en presencia de los agentes dopantes afectando paralelamente el comportamiento potenciométrico observado.

ANEXO 1

5.1 Publicaciones.

El avance de los trabajos de esta tesis ha dado lugar a cuatro publicaciones. En primer lugar se presenta la publicación del efecto del 1-dodecilalcohol en membranas de xantatos. Posteriormente se presenta la publicación del efecto de los fenoles sustituidos en membranas para nitrato, a continuación se presenta la publicación del efecto de alcoholes en membranas para p-alquilbencensulfonatos. Por último, la cuarta publicación, referida al efecto del dopante 1-decilalcohol en membranas selectivas a grandes cationes, ha sido aceptada para publicación en la misma revista que toda las anteriores, apareciendo los primeros meses del 2006, según cita consignada.

5.2 Detalle de las publicaciones generadas por la Tesis.

1. W. J. Cabrera, E. S. Maldonado and Hernán E. Ríos

"Effect of the Dodecyl Alcohol on the Potentiometric Response of an isopropylxanthate Ion-Selective Electrode"

J. Colloid and Interface Sci., **237**(1), 76-79 (2001)

2. W.J. Cabrera, M. Urzúa and Hernán E. Ríos

“Effect of Phenols on the Potentiometric Response of a Nitrate Ion Selective Electrode”

J. Colloid and Interface Sci., **265(1)**, 44-48 (2003)

3. Walton Cabrera, Marcela Urzúa and Hernán E. Ríos

“Influence of decyl alcohol on the potentiometric behavior of three p-alkylbenzene sulfonate ion selective electrodes”.

J. Colloid and Interface Sci., **288(2)**, 517-520 (2005)

4. Walton J. Cabrera, Marianne A. Kaempfe, Marcela D. Urzúa and Hernán E. Ríos

“Potentiometric behavior of ion-selective electrodes to large cationic species modulated by decyl alcohol”

J. Colloid and Interface Science, **295(1)**, 155-158 (2006)

Anexo 2

6.1 Desarrollo histórico y clasificación de los ISEs.

Las membranas sintéticas se pueden adaptar a las condiciones analíticas requeridas seleccionando la naturaleza y el signo de la carga del ion a transportar. Descubrimientos como éstos han permitido que surjan inmejorables oportunidades para desarrollar teórica o experimentalmente este campo de la investigación científica como la síntesis de transportadores neutros o cargados, conocidos también como ionóforos.

El desarrollo histórico de estos métodos electroquímicos comienza entre los años 1900 y 1930. En este período se desarrollaron cuatro aspectos relevantes dentro de la electroquímica. Primero, el diseño de los electrodos de distintas clases: Clase 0 (Metal inerte | par redox), por ejemplo electrodo de Pt inmersos en celdas de óxido reducción. Clase 1 (Metal | Ion Metálico), por ejemplo, $\text{Ag}|\text{Ag}^+$. Clase 2 (Metal | Sal insoluble del metal | Anión de la sal insoluble), por ejemplo $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$. Clase 3 (Metal | Sal Metálica o complejo soluble | sal o complejo del segundo metal | Cation del segundo Metal), por ejemplo $(\text{Pb}|\text{Oxalato de Plomo}|\text{Oxalato de Calcio}|\text{Ca}^{2+})$.

El segundo aspecto se refiere al uso de estas celdas sin unión electrolítica, utilizadas principalmente para calcular propiedades termodinámicas de interés científico. Las escuelas fisicoquímicas de Walter Nernst, Gilbert N. Lewis y Wendell Latimer estaban enfocadas a la termodinámica de la electroquímica de celdas irreversibles.

El tercer tópico fue el estudio de la perturbación experimentada por las celdas al paso de pequeñas corrientes. Los estudios de transporte fueron formulados utilizando corriente alterna y continua en regiones uniformes de electrólitos, las que fueron aisladas del electrodo de trabajo para determinar los números de transferencia.

El cuarto y más importante de los tópicos electroquímicos aprendidos en este periodo fue la conexión entre la carga, la naturaleza del electrodo y la capacitancia de la interfase entre el conductor sólido y la solución electrolítica.

Alrededor de 1930 se desarrollan las primeras membranas sensoras de intercambio iónico con sitios fijos de carácter covalente, basadas en los primeros descubrimientos de los primeros poliestirenos sulfonados. Estas membranas incluían sitios de poli(tetrafluoroetileno) con SO_3 y plastificantes. También se desarrollaron membranas de PVC con grupos funcionales como COO , SO_3 , $(\text{P}=\text{O})(\text{OH})_2(\text{O})$, y NH_3^+ como sitios fijos¹. Aquellas membranas conteniendo grupos negativos resultaban ser permeables a cationes en tanto que aquellas con grupos positivos, permeables a aniones.

Las membranas permeables a iones, base de los electrodos selectivos, tienen cuatro características que determinan su comportamiento eléctrico (es necesario puntualizar que los electrodos selectivos son dispositivos distintos a aquellos que implican reacciones de óxido-reducción, aunque contienen a menudo en su interior un electrodo del 2do. Tipo, de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$). Primero, existe una densidad de sitios hidrofóbicos fijos o móviles incorporados en la

membrana, la densidad de sitios disponibles determina si una membrana se comporta como permselectiva y si permite el flujo hacia la membrana de contraiones de la muestra. Los contraiones pueden moverse a través de la membrana por difusión. Un campo eléctrico puede facilitar o impedir el transporte de iones. Por otra parte, las membranas con baja densidad de sitios no son permselectivas y contienen concentraciones significativas de co-iones, esto es, iones con igual signo que los sitios. En segundo lugar, la densidad inherente de sitios iónicos puede cambiar debido a la absorción de agua por parte de la membrana. En tercer lugar, el agua puede difundir espontáneamente a través de la membrana a causa de las diferencias de presión osmótica. Muchas de las membranas sintéticas usadas como electrodos selectivos con plastificantes y grupos funcionales pueden transportar pequeñísimas cantidades de agua, pero básicamente son no-osmóticas. Las membranas de monocristal o policristalinas en base a precipitados altamente insolubles, son totalmente no-osmóticas. Finalmente, la electroneutralidad macroscópica requiere que haya una mínima cantidad de co-iones en la membrana fenómeno conocido como efecto de exclusión de co-ion de Donnan.

Las membranas sintéticas con intercambiadores de iones interactúan preferentemente con iones altamente cargados que con iones de baja carga y, contraiones pequeños a contraiones de gran tamaño. Por otra parte, los intercambiadores hidrofóbicos líquidos prefieren grandes iones blandos de baja densidad de carga. Este orden llamado serie de Hofmeister está basado

en observaciones experimentales, constantes dieléctricas y cargas de los iones. Estas membranas tienen excelentes respuestas potenciométricas para una diversidad de aniones y cationes ².

El subsiguiente desarrollo de las membranas intercambiadoras líquidas hidrofóbicas, monocristalinas o policristalinas, es la culminación de muchísimos trabajos científicos. Debido a la simplicidad, bajo costo, aplicabilidad a inusuales o extremas condiciones, tiempo de vida y seguridad en las medidas, los *ESI* fueron reconocidos como nuevas e interesantes herramientas analíticas. James Ross y Martin Frant ³ de Orion Research, son reconocidos como los padres de los *ESI*. Los electrodos selectivos para Ca^{2+} y F^- desarrollados por ellos a mediados de 1960 constituyó lo que se llamó, la nueva era en el análisis potenciométrico. Sin embargo, el trabajo de estos autores estaba basado en la labor que anteriormente habían realizado Isaac Kolthoff y H.L. Sanders ⁴ quienes desarrollaron los primeros discos de AgCl en 1937. Por la década de 1950, Pungor et. al ⁵ publicaron un trabajo referido a electrodos basados en AgI , que representa el primer electrodo selectivo a iones de carácter comercial.

La idea de incorporar todos los componentes de la membrana en una matriz de PVC y controlar la densidad de sitios, proviene del trabajo realizado en 1967 por Adam Shatkay ⁶. Sin embargo, los procedimientos más importantes para la construcción de las membranas de PVC fueron establecidos por J.D. Ron Thomas y Gwylm J. Moody en 1970 ⁷. Por otra parte, Catrall y Freiser ⁸ desarrollaron en 1971 los electrodos de alambres recubiertos, consistentes

en un alambre de platino recubierto con una capa selectiva a iones, generalmente de PVC. Sorprendentemente, estos electrodos desarrollaron un potencial en ausencia de una solución líquida interna de referencia. Estos sistemas abrieron posibilidades enteramente nuevas de aplicación de los *ESI*. Por ejemplo, la miniaturización a escala micrométrica de los electrodos permitió medir *in-situ* concentraciones de diferentes iones al interior de células biológicas.

La introducción de capas de polímeros conductores entre la membrana de PVC selectiva a iones y un sustrato metálico fue reportada recién en 1992 por Cadogan⁹. Este tipo de dispositivo fue denominado electrodo de contacto sólido. Recientemente, se ha producido un rápido desarrollo de sensores ópticos basados en el reparto del analito entre la muestra y el seno de la película sensible. Dado el cercano mecanismo de detección de estos sensores ópticos con los *ESI*, muchas de las características tales como la selectividad y límite de detección son comparables para ambos tipos de transducción¹⁰.

Clasificación de los distintos tipos de electrodos selectivos a iones.

La clasificación de los electrodos selectivos propuesto por la IUPAC¹¹ es la siguiente:

1. *Electrodos Primarios.*

1.1 Electrodo cristalino. Son aquellos que contienen iones móviles de un signo y sitios fijos de signo opuesto. Estos pueden ser homogéneos o heterogéneos.

- a. Electrodo de membrana homogéneo son aquellos electrodos selectivos donde la membrana es de material cristalino preparado de un único compuesto o de una mezcla homogénea de compuestos. Por ejemplo: LaF_3 , Ag_2S , $\text{AgI/Ag}_2\text{S}$.
- b. Electrodo de membranas heterogéneas son aquellos electrodos selectivos preparados a partir de una sustancia activa o combinaciones de sustancias activas, mezcladas con una matriz inerte, tales como goma de silicona o PVC, puestas en grafito hidrofobizado o resina epóxica para formar una membrana sensible heterogénea. En la Tabla 2.3.1 se resumen algunos electrodos basados en membranas cristalinas homogéneas.

1.2 Electrodo no cristalino. En este tipo de electrodos la membrana selectiva está formada por una matriz de soporte que contiene un intercambiador iónico (catiónico o aniónico), un plastificante como solvente y una especie no cargada que mejora la selectividad. La matriz puede tener macroporos (como aquellos de las fritas de vidrio) o microporos (como los de vidrio, o material polimérico como PVC) produciendo con el intercambiador y el solvente una mezcla homogénea "solidificada". Estos electrodos presentan una respuesta debido a la presencia de especies que

mejoran la selectividad de la membrana. Un ejemplo es el solvente de la membrana. Dentro de los electrodos no-cristalinos encontramos:

Tabla 1
Electrodos selectivos basados en membranas cristalinas homogéneas

Ion detectado	Membrana
Cl^- , Br^- o I^-	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$ (o AgBr , AgI)
CN^-	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgI}$
Cd^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$
Pb^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$
Cu^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$
Ca^{2+}	$\text{CaF}_2 + \text{LaF}_3$

a. Electrodos de matriz rígida, tales como electrodos de polímeros sintéticos entrecruzados o de vidrio. Son electrodos selectivos donde la membrana sensible está constituida por una fina película polimérica que contiene sitios fijos o una delgada pieza de vidrio. La composición química del polímero o del vidrio determina la selectividad de la membrana. Un ejemplo de este tipo es el electrodo de vidrio, selectivo a ion hidrógeno.

b. Electrodos con sitios cargados móviles.

1. Cationes hidrofóbicos voluminosos (como los de sales de amonio cuaternario o sales de complejos de transición

tales como los derivados de 1,10-fenantrolina) los cuales disueltos en un solvente apropiado e introducidos en un soporte inerte como carbonato de polipropileno o PVC, forman una membrana sensible a los cambios en la actividad de aniones.

2. Aniones hidrofóbicos voluminosos como el anión tetra p-clorotetrafenilborato, dinonilnaftalen sulfonatos o agentes acomplejantes como $(RO)_2PO_2^-$, los que disueltos en un solvente apropiado y puestos en una matriz de soporte inerte como carbonato de polipropileno o PVC, forman una membrana que es sensible a los cambios de actividad de cationes.
3. Electrodo basados en portadores no cargados con agentes acomplejantes de cationes (agentes que forman compuestos tipo ion-dipolo: antibióticos como la valinomicina para K^+ , nonactinas para NH_4^+ , compuestos macrocíclicos u otros agentes secuestrantes) y aniones los que pueden ser usados para preparar membranas intercambiadoras de iones y sensibles a cationes o aniones.
4. Electrodo plastificados en PVC, basados en un par iónico hidrofóbico como por ejemplo el de sales de tetraalquil amonio para aniones o sales de

tetrafenilborato para cationes que responden a la actividad de aniones o cationes en solución.

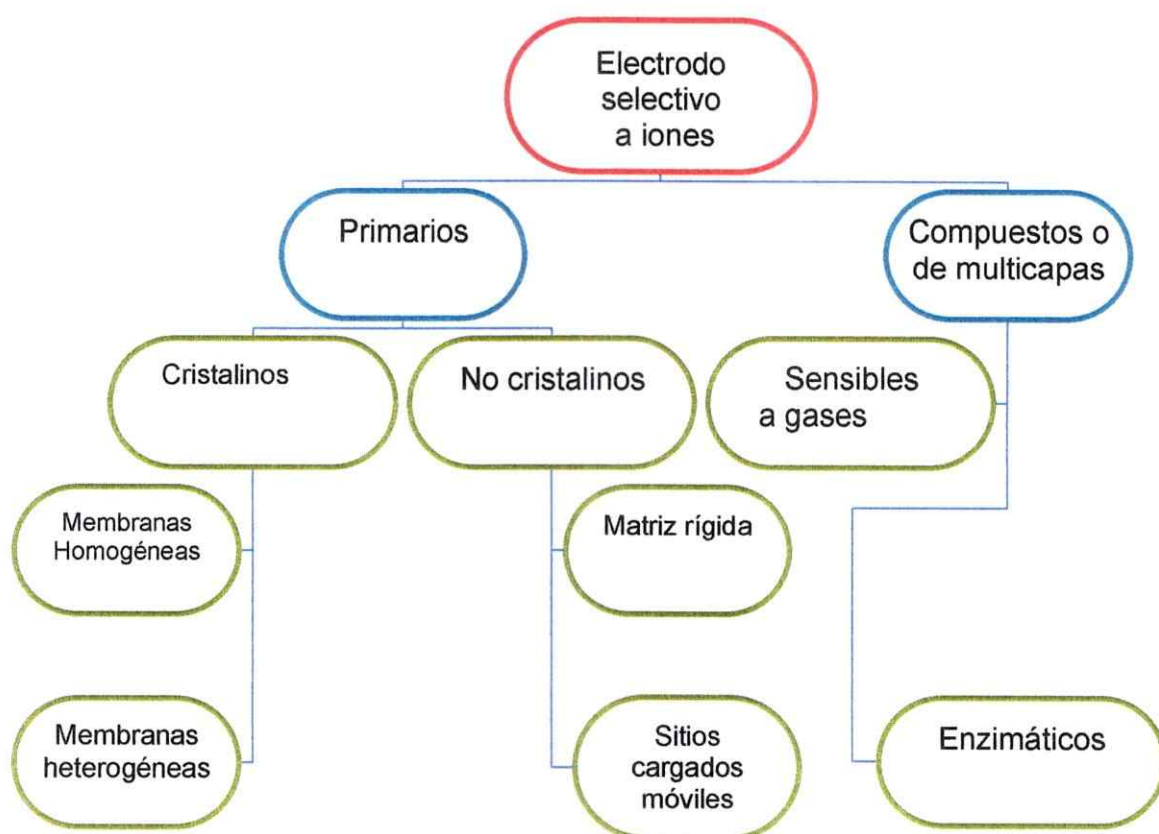


Fig. 5.1. Clasificación de los electrodos selectivos de acuerdo a las recomendaciones dadas por la IUPAC.

2. Electrodo selectivos compuestos o de capas múltiples.

1. Los **electrodos sensibles a gases** son aquellos electrodos compuestos de un electrodo selectivo a iones (electrodo indicador) y un electrodo de referencia, en contacto con una película fina de solución la que es separada desde el seno de la solución por una membrana permeable a gas. Esta solución intermediaria interactúa con las especies gaseosas que penetran la membrana resultando en un cambio en las propiedades de la solución intermediaria. Este cambio es detectado por el electrodo selectivo y es relacionado con la presión parcial de la especie gaseosa en la muestra.

2. Los **electrodos de substrato enzimático** son sensores en donde un electrodo selectivo a iones, es cubierto por una capa de enzima la que reacciona con un substrato orgánico resultando una especie que es detectada por el electrodo selectivo. Alternativamente, el electrodo puede ser recubierto por una capa del substrato que reaccionará con la enzima, co-factor o inhibidor que se esté probando.

Bibliografia

1. Buck, R.P., Lindner, Erno., *Analytical Chemistry*, February 1, 2001;p.88 A97 A
2. Helfferich, F. *Ion Exchange*; McGraw-Hill: New York, 1962.
3. Frant, M. S., and Ross, J.W., *Science*, 154,1553(1966) Ref(7)
4. Kolthoff, I.M., and Sanders, H.L., *J. Am. Chem. Soc.* 59,416(1937)
5. Schulek, E., Pungor, E., and Guba, F., *Anal. Chim. Act.* 8,261(1953)
6. Shatkay, A., *Anal. Chem.* 39,1056 (1967) Ref(9)
7. Moody, G. J.; Oke, R. B.; Thomas, J. D. R. *Analyst* 1970, 95, 910.
8. Cattrall, R. W., Freiser, H., *Anal. Chem.* 43,1905 (1971) Ref(11)
9. Cadogan, A; Gao, Z; Levenstam, A; Ivaska, A. *Analytical Chemistry*, 64, 1992, 2496.
10. E., Bakker, D. Diamond, A. Lewenstam, E. Pretsch, *Analytica Chimica Acta* 393 (1999) 11-18.
11. http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec322.pdf

Effect of Dodecyl Alcohol on the Potentiometric Response of an Isopropyl Xanthate Ion-Selective Electrode

Walton J. Cabrera,* Eduardo S. Maldonado,* and Hernán E. Ríos†¹

*Departamento de Química, Casilla 121, Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile; and †Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Correo Central, Santiago, Chile

Received September 12, 2000; accepted December 29, 2000

An isopropyl xanthate ion-selective electrode was constructed using as a carrier the complex trioctylmethylammonium-isopropyl xanthate. Two kinds of plastic membranes were built, with dioctyl phthalate (DOA) and dioctyl adipate as plasticizers. In both cases, the electrical responses were linear in a wide range of xanthate concentrations, with the limit of detection between 10^{-4} and 10^{-5} M. The electrical response was improved by adding only 3 μ mol of dodecyl alcohol per membrane. This fact seems to indicate not only that the fluidity is relevant but also that the surface polarity of the plastic membrane plays an important role. The analysis of some added salts shows that isobutyl xanthate is a strong interfering agent for the DOA electrode. Nitrate interferes weakly, whereas chloride, acetate, and carbonate do not affect the electrical response of both kinds of electrodes. © 2001 Academic Press

Key Words: Xanthates; ion-selective electrode; plasticizers; membrane polarity; interfering agents.

INTRODUCTION

Aliphatic xanthates have been used in analytical chemistry as chelating agents (1) and in many other applications such as accelerating agents in rubber vulcanization processes (2), as agents in the cellulose industry (3), and as catalysts in olefin polymerization (4). However, the main application of this type of molecule is found in the mining industry because of the enormous amounts of product required to float minerals. Interactions of aliphatic xanthates and cationic micelles have been studied (5), and a method for exchanging counterions has been proposed and successfully used in cationic micelles (6) and polyelectrolytes (7). Complexes of xanthates have been recently used as antiviral and antitumoral compounds (8–11). Consequently, it is very important to know the actual concentration not only in the industrial systems above described but also in some relevant biological systems.

The most widely used analytical methods for determining xanthates are the classical analytical methods such as titrimetry, gravimetry, polarography, and photometry. These methods are very difficult to apply and are unreliable at very low con-

centrations. For this reason, an ion-selective electrode method has been proposed to measure the concentration of xanthates. In fact, Chan *et al.* (12) used the complex tetraheptylammonium-ethylxanthate as an ionophore to construct a membrane to sense ethyl, heptyl, and cyclohexyl potassium xanthates. They reported different slopes for this type of electrode depending on the kind of system measured, and the limits of detection were from 1.5×10^{-5} to 7.1×10^{-5} M.

In the present paper we report a xanthate-selective electrode using the complex trioctylmethylammonium-isopropyl xanthate (TOMA-Xa) to sense isopropyl xanthate, which is one of the most widely used flotation reagents in the mining industry.

The aim of the present article is to analyze how the electrical response of this kind of electrode is affected by changes in the polarity of the surface membrane and by the addition of long-chain aliphatic alcohols, no matter from which plasticizer they are constructed. Obviously, alcohols modify the hydrophobic or hydrophilic character of the membrane surface. We believe that the potentiometric response of a membrane depends not only on its fluidity but also on its surface polarity, which should play an important role in the electrical response of this type of ion-selective electrode.

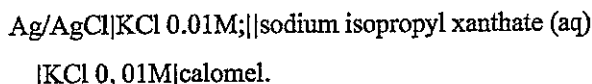
EXPERIMENTAL

Trioctylmethylammonium chloride, Aliquat, 2.5×10^{-3} mol, was dissolved in dichloromethane, and an equivalent amount of sodium isopropyl xanthate was dissolved in water. These solutions were poured into a vessel and stirred until the chloride was no longer detected in the aqueous phase determined by silver nitrate. The oily complex TOMA-Xa was easily obtained after evaporation of the solvent and dried under reduced pressure.

With regard to the plasticizer used, two kinds of membranes were prepared but always dissolving 0.35 g of polyvinyl chloride with 1.14 g of dioctyl adipate (DOA) or dioctyl phthalate (DOP) and 0.01 g of TOMA-Xa in 20 mL of anhydrous THF. As indicated later, these membranes were also prepared with different total amounts of dodecyl alcohol. The above solutions were poured into a 90-mm petri dish. The solvent was slowly and exhaustively evaporated. Then, a small portion of the plastic membrane was glued at the end of a 10-mm PVC tube using an

¹ To whom correspondence should be addressed. Fax: (56)-2-271-3888. E-mail: hríos@uchile.cl.

appropriate adhesive. The tube was filled with aqueous solutions of 0.01 M KCl. Ag/AgCl and calomel electrodes were used as internal reference and reference electrodes, respectively. The reference solution was 0.01 M KCl, and an agar-agar salt bridge containing KNO_3 was used. The following scheme shows the cell used in this paper:



All measurements were performed at $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ with a Corning Model 12 research potentiometer. Aliquat was from TCI S.U. (Tokio, Kasei, Japan). Dioctyl adipate, dioctyl phthalate, and polyvinyl chloride, with an average M_w of 233,000, were from Aldrich (Milwaukee, WI). The isopropyl xanthate was from Hoechst A.G. (Frankfurt, Germany), and it was recrystallized from acetone before being used. All other reagents used were of analytical grade. The selectivity coefficients were determined with 0.01 M added salt in all cases. To evaluate these coefficients, we used the method of fixed interference (13).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the dependence of the cell potential, E , on the logarithm of the molar xanthate concentration for the electrode constructed with DOA. The response is linear until 1×10^{-5} M for this electrode, and the resulting slope is -50.2 mV/decade. On the other hand, it is well known that plasticizers play a relevant role in membrane properties, mainly by lowering the cohesive energy between the macromolecular segments. In fact, the membrane becomes more fluid, making the ion transport across it easy. However, we believe not only that this phenomenon is dependent on the membrane fluidity, but also that the membrane surface polarity plays an important role. In fact, water molecules in contact with an apolar membrane surface, such as the above mentioned, should be very different from water molecules in contact with membranes that contain an amphiphatic molecule on their surfaces. In the former type of membranes, water molecules should form an "ice-like" structure, whereas in the second kind, some water "cluster-like" structure should be present around polar OH groups. Consequently, the transport of solvated ions through this kind of membrane should be easier as the polarity of the membrane surface increases. For this reason, dodecyl alcohol was added to the membrane to analyze how the electrode electrical response is affected by changes in the membrane surface polarity due to the presence of this amphiphatic molecule.

Figure 1 also shows the Nernst's plots for different membranes, with DOA as plasticizer, as a function of added dodecyl alcohol. All these curves are linear, and nearly the same limit of detection is reached as with the membrane without alcohol. However, the slopes are clearly dependent on the alcohol concentration. If the membrane is alcohol supersaturated, the response is not linear, as can be seen in the same figure. Never-

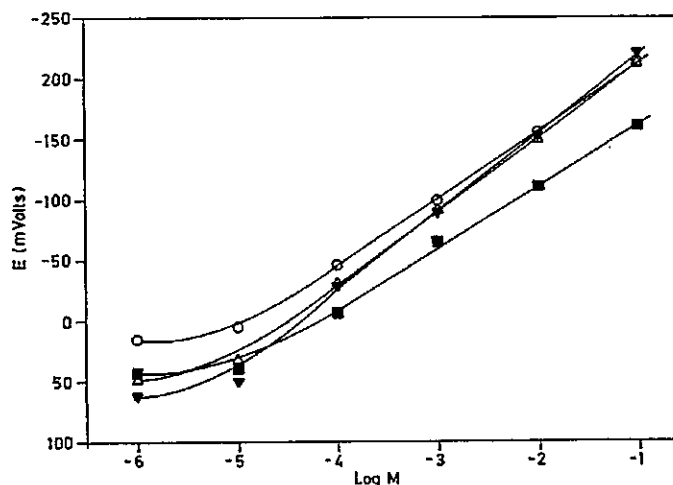


FIG. 1. Calibration plots for the DOA electrode: (■) without dodecyl alcohol, (▼) 6 μmol , (Δ) 3 μmol , and (○) 0.6 μmol of dodecyl alcohol/membrane.

theless, if just 3 μmol of dodecyl alcohol is added to the membrane preparation, the resulting electrical response is -59.5 mV/decade. This is a very small amount of alcohol compared with the monomeric concentration of PVC, but it is enough to cover the membrane surface with OH groups. In fact, dodecyl alcohol molecules display around 22 \AA^2 for polar head; hence 3 μmol , i.e., 1.8×10^{18} molecules, should cover 3960 cm^2 , which is enough to cover the surface of the membrane on both sides (127 cm^2). The hypothesis that states that the polarity of the membrane surface is different from that without alcohol is supported by preliminary measurements of the contact angle. All of these membranes show a stable electrical response for at least 1 month; thus, dodecyl alcohol remains in the membrane due to its high hydrophobic character.

Figure 2 shows similar plots for the xanthate electrode whose membrane was constructed with DOP as the plasticizer. A linear behavior can be observed at least until 1×10^{-4} M with a slope

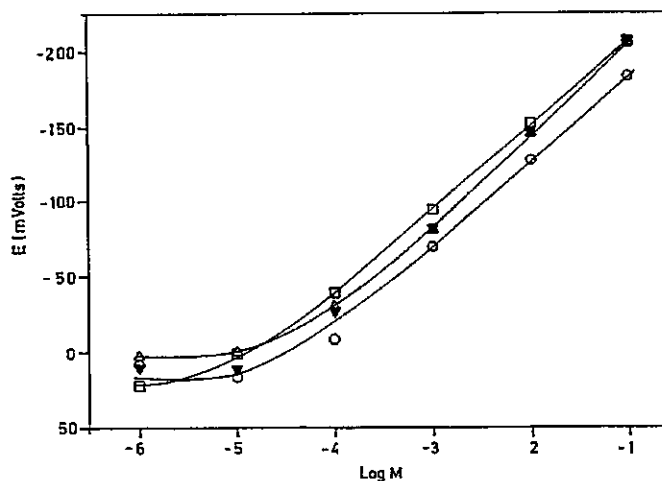


FIG. 2. Calibration plots for the DOP electrode: (□) without dodecyl alcohol, (○) 1 μmol , (Δ) 3 μmol , and (▼) 30 μmol of dodecyl alcohol/membrane.

TABLE 1
Slopes of E (mV) versus $\text{Log}[\text{Xanthate}]$ for DOA Membranes with Dodecyl Alcohol Concentration

μmol of dodecyl alcohol/membrane	$dE/d \log[\text{xanthate}]$ (range 1×10^{-1} – 1×10^{-5} M)	R^2
0	-50.2	0.9986
0.6	-54.6	0.9990
3	-59.5	0.9999
6	-66.7	0.9984

of -56 mV/decade. This behavior corroborates our assumption that the polarity of the surface plays an important role in the electrical response of the electrode independent of the nature of the plasticizer.

Tables 1 and 2 summarize the results for the slopes of the electrode potential with xanthate concentration as a function of the added dodecyl alcohol. The correlation coefficient values are fairly good, as reflected by the linear behavior shown in Fig. 1 and 2.

On the other hand, the electrode selectivity of membranes constructed with DOA or DOP, but containing $3 \mu\text{mol}$ of dodecyl alcohol per membrane, was determined. Except for isobutyl xanthate, which was 1×10^{-3} M, the concentration of all other interfering anions was always 1×10^{-2} M. The selectivity was determined against chloride and nitrate, two anions frequently found in actual mineral samples, and also carbonate and acetate. To establish if the electrode is able to sense another kind of xanthate, the interference of isobutyl xanthate was also measured at least for DOA electrode. Figure 3 shows that, with the exception of nitrate, the electrical responses of the DOA electrode containing $3 \mu\text{mol}$ of dodecyl alcohol were as good as those without interfering anions, or even better.

Figure 4 shows analogous plots for the DOP electrode, and the results are nearly the same as those with no added salts. The selectivity constants for nitrate in DOA and DOP membrane electrodes were 6.9×10^{-3} and 1.7×10^{-3} , respectively. For all other anions, no interference was detected. The electrical response of these electrodes in the presence of interfering agents is even better than those reported by Chan *et al.* (12), considering the high concentration of added salts used here. However, the plot of Fig. 3 shows that 1×10^{-3} M isobutyl xanthate is a strong interfering anion for the DOA electrode. The electrode

TABLE 2
Slopes of E (mV) versus $\text{Log}[\text{Xanthate}]$ for the DOP Membranes with Dodecyl Alcohol Concentration

μmol of dodecyl alcohol/membrane	$dE/d \log[\text{xanthate}]$ (range 1×10^{-1} – 1×10^{-4} M)	R^2
0	-56.0	0.9998
1	-58.1	0.9998
3	-59.0	0.9974
30	-60.6	0.9990

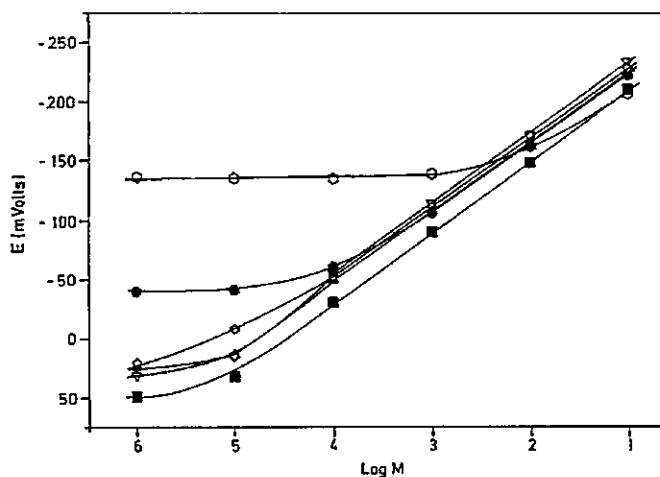


FIG. 3. Calibration curves of the DOA electrode with $3 \mu\text{mol}$ of dodecyl alcohol/membrane in presence of 1×10^{-2} M interfering agents: (●) nitrate, (▲) chloride, (▽) acetate, (◇) carbonate, (○) isobutyl xanthate, and (■) without interfering agent.

cannot distinguish between isopropyl and isobutyl xanthate, and the resulting selectivity constant for this xanthate is 6.0.

From the above results, we conclude that the TOMA-Xa complex is an excellent carrier to sense xanthates. The nature of the surface seems to be more important than the membrane fluidity, as can be deduced by the electrode electrical response as a function of the dodecyl alcohol added. The electrode proposed here is not altered by interfering agents such as chloride, acetate, and carbonate and to a very low degree by nitrate, as can be inferred by the selectivity coefficients reported here. However, isobutyl xanthate turns out to be a strong interfering agent, and the electrode was unable to distinguish between isopropyl and isobutyl xanthate.

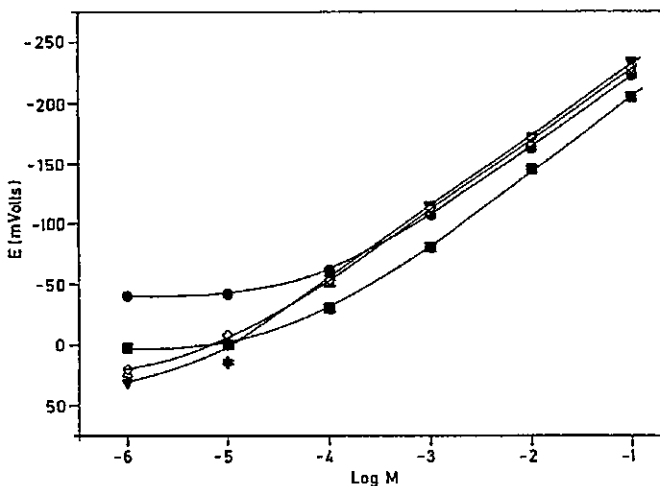


FIG. 4. Calibration curves of the DOP electrode with $3 \mu\text{mol}$ of dodecyl alcohol/membrane in presence of 1×10^{-2} M interfering agents: (●) nitrate, (Δ) chloride, (▽) acetate, (◇) carbonate, and (■) without interfering agent.

ACKNOWLEDGMENT

The financial support of Research Projects DI 06/99 from the Dirección de Investigación, Universidad Arturo Prat (Iquique, Chile) and Fondecyt 1000798 is gratefully acknowledged. The technical assistance of Mrs. Maria Luz Peña is also thankfully recognized.

REFERENCES

1. Kiba, T., Terada, N., Okawa, N., and Osaki, S., *Talanta* **13**, 1385 (1966).
2. Rao, S. R., "Xanthates and Related Compounds," Dekker, New York, 1971.
3. Geiger, E., and Weiss, B. J., *Helv. Chim. Acta* **36**, 2009 (1953).
4. Jodinger, L., *J. Polym. Sci.* **11**, 1881 (1967).
5. Sepúlveda, L., and Perez-Cotapos, J., *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 21 (1986).
6. Sepúlveda, L., Cabrera, W., Gamboa, C., and Meyer, M., *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 460 (1987).
7. Rios, H., Sepúlveda, L., and Gamboa, C., *J. Polym. Sci.* **28**, 505 (1990).
8. Muller-Decker, K., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **162**, No. 1 (1989).
9. Grates, *Anticancer Res.* **13**, 1239 (1993).
10. Povis, *J. Cell. Pharmacol.* **2**, 257 (1991).
11. Amtmann, E., *Drugs. Exp. Clin. Res.* **22**, 287 (1996).
12. Chan, W. H., Lee, A. W. M., and Fung, K. T., *Talanta* **35**, 807 (1988).
13. Guilbault, G. G., *Ion-Selective Electrode Rev.* **1**, 139 (1979).



ACADEMIC
PRESS

Effect of phenols on the potentiometric response of a nitrate-ion-selective electrode

Walton J. Cabrera,^a Marcela Urzúa,^b and Hernán E. Ríos^{b,*}

^a Departamento de Química, Universidad Arturo Prat, Casilla 121, Iquique, Chile

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653; Correo Central, Santiago, Chile

Received 4 February 2002; accepted 23 April 2003

Abstract

The effect of phenols containing different electron-withdrawing substituents on the potentiometric responses of several liquid PVC membranes containing the complex trioctylmethylammonium-nitrate, $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$, is analyzed. The results make it possible to separate these phenols into two groups; those phenols containing electron-releasing groups, which produce almost Nernstian slopes, and those containing electron-withdrawing substituents, which generate sub-Nernstian slopes. The highly negative standard free energy of transfer of the aryl phenolic group from water to a cationic polar head suggests that these phenols are mainly located in the membrane phase associated with TOMA^+ via a cation- π interaction. It seems that the strength of this interaction, and hence of the nitrate dissociation, is affected by the presence of phenols in an extension which correlates well with the kind of phenol present in these membranes and, consequently, with the type of their potentiometric responses.

© 2003 Published by Elsevier Science (USA).

Keywords: Nitrate; Ion-selective electrodes; Phenols effect; Cation- π interaction

1. Introduction

Nitrate is a widely distributed anion in different systems, such as environmental, food industry, mining, explosives, and biochemical. Some problems related with its latent toxicity have been already recognized [1], therefore the determination of nitrate levels is a medical problem of public health. Consequently, industrialized countries have increased the regulations for nitrate in their food products, particularly the fruit and vegetables they produce or import.

Since the oldest Kjeldahl procedure, several methods have been proposed for determining nitrate in a wide variety of samples. The spectrophotometric UV-vis, chemiluminescence, IR, Raman, gas chromatography, atomic absorption spectrophotometric, and electrochemical detection methods have been recently and exhaustively reviewed by Compton and co-workers [2]. Among the electrochemical methods, the use of ion-selective electrodes (ISEs) usually constructed with a plastic PVC membrane containing an ionophore to sense nitrate and a plasticizer such as dibutylphthalate

(DBP) or *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) has been reported [3,4]. The ISE methods have proved to be rapid and reliable and show high specificity to nitrate, a large electrode operation period, and detection limits as low as 10^{-5} M. A great part of ISE methods focus on the membrane fluidity, which alters the ion transport depending on the kind of plasticizer used. In a recent paper [5] we analyzed the effect of dodecyl alcohol added to a plastic membrane on the potentiometric response of a new isopropyl xanthate ISE using the complex trioctylmethylammonium-isopropylxanthate to detect xanthate. The main conclusion was that the membrane polarity on both surfaces is playing an important role no matter what type of plasticizer is used. Probably the OH interfacial groups of dodecyl alcohol generate a water structure around them similar to that shown by aqueous ions, facilitating ion transport through the plastic membrane. In the present work we report a nitrate electrode using the complex trioctylmethylammonium-nitrate, $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$. The effect of several phenolic additives to the plastic membrane that contain different electron-withdrawing substituents is analyzed. Ito et al. [6] reported changes in membrane potentials induced by dissociated and undissociated neutral phenols in a liquid PVC matrix containing TOMA^+Cl^- . Their re-

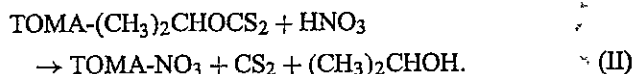
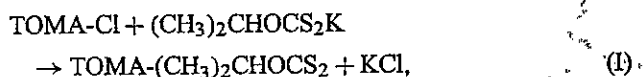
* Corresponding author.

E-mail address: hrios@uchile.cl (H.E. Ríos).

sults are explained in terms of a two-step mechanism that involves (i) complexation of phenols by TOMA^+Cl^- and (ii) subsequent release of the acid into the aqueous phase. The authors conclude that the process leading to a decrease in the membrane potential is entirely different for the dissociated phenols than for the undissociated forms of phenols; therefore the potentiometric responses obtained in the latter systems cannot be interpreted in terms of the mechanism postulated for the charged species. We believe not only that the membrane polarity plays an important role in the ion transport, but also that the electronic density of the aromatic phenolic ring is a crucial aspect affecting the potentiometric behavior of these electrodes. We believe that their potentiometric behavior is mainly determined by the strength of the $\text{HOAr} \cdots \text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ cation- π interaction, whose extension depends on the electron-withdrawing effect of the phenolic substituents.

2. Experimental

Triethylmethylammonium chloride (TOMA^+Cl^- , or Aliquat) was from TCI S.U., Tokyo, Kasei, Japan. Tritolyl phosphate (TTP), dioctyl phthalate (DOP), tetrahydrofuran, phenols, and polyvinyl chloride (PVC), with an average molecular weight of 233,000, were all from Aldrich, Milwaukee, WI, USA. Potassium isopropyl xanthate was from Hoechst A.G. Frankfurt, Germany. Nitric acid pro analysis grade was from Merck, Darmstadt, Germany. All other reagents were of analytical grade. The $\text{TOMA}-\text{NO}_3$ complex was synthesized according to the method of Sepúlveda and co-workers [7]. The following reactions summarize this method:



2.1. Synthesis of the TOMA -xanthate complex (I)

Samples of 0.444 g of triethylmethylammonium chloride were dissolved in dichloromethane, and an equimolar amount of potassium isopropyl xanthate was dissolved in water. These solutions were poured into a vessel and stirred overnight until the chloride was no longer detected in the aqueous phase, as determined by silver nitrate. The TOMA -xanthate complex was easily obtained after evaporation of the solvent and dried under reduced pressure.

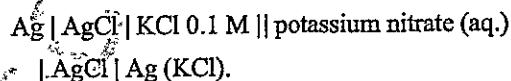
2.2. Synthesis of the $\text{TOMA}-\text{NO}_3$ complex (II)

The TOMA -xanthate complex was dissolved in isopropyl alcohol and an excess of diluted aqueous solution of HNO_3 was added. The acid reacted immediately with the TOMA -xanthate complex, displacing and decomposing the xanthate

Then the solution was strongly stirred to eliminate carbon disulfide and the nitric acid and isopropyl alcohol excesses. The $\text{TOMA}-\text{NO}_3$ was extracted with dichloromethane and dried with anhydrous MgSO_4 . After filtering, the solvent was eliminated by evaporation under reduced pressure. The complex $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ was the unique product in thin layer chromatography.

2.3. Membrane construction

In all cases, 0.35 g of PVC, 1.14 g of DOP, and 0.01 g of the $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ complex were dissolved in 20 ml of anhydrous THF. Unless stated otherwise, 3 μmol of phenol/membrane were added from THF phenolic solutions. These mixtures were poured into a 90-mm Petri dish, where the solvent was slowly and exhaustively evaporated at room temperature. Then a small portion of the membrane was glued to the end of a 10-mm PVC tube using an appropriate adhesive. The tube was filled with 0.1 M KCl. An Ag/AgCl electrode was used as internal reference and an AgCl/Ag Orion double junction reference electrode used as external reference. The following scheme shows the cell used in this work:



All measurements were performed at 25 ± 0.01 °C with a Corning Model 12 research potentiometer. All reagents were analytical grade from Aldrich. All electrodes were tested again after 45 days and their responses were highly reproducible, with the only exception of those containing phenol and 2,4-dinitro phenol.

3. Results and discussion

In Fig. 1 are shown the potentiometric response of the electrodes constructed with phenolic additives containing strongly electron-withdrawing substituents such as 2,4-dinitrophenol and moderately substituents such as 2-bromo-4-methylphenol, 2,6-dibromo-4-methylphenol, and 2,4,5,6-tetrabromo-2-methylphenol. In all cases, membranes were constructed with DOP as plasticizer with 0.1 M KCl as internal solution reference (ISR) and 3 μmol of phenol/membrane. As can be seen, the behavior is clearly linear at least from 10^{-1} to 10^{-3} - 10^{-4} M. From the latter concentration range to lower nitrate concentration, curves bend downwards. In the same figure is included the potentiometric behavior of a $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ electrode without phenolic additives. The slope of the latter is even better than that shown by membrane electrodes containing phenols. Table 1 summarizes the slopes of these plots calculated from the above-mentioned linear region. The strongly electron-withdrawing effect of nitro groups of 2,4-dinitrophenol, pK_a 3.9, as compared with phenol, pK_a 9.9, makes the

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

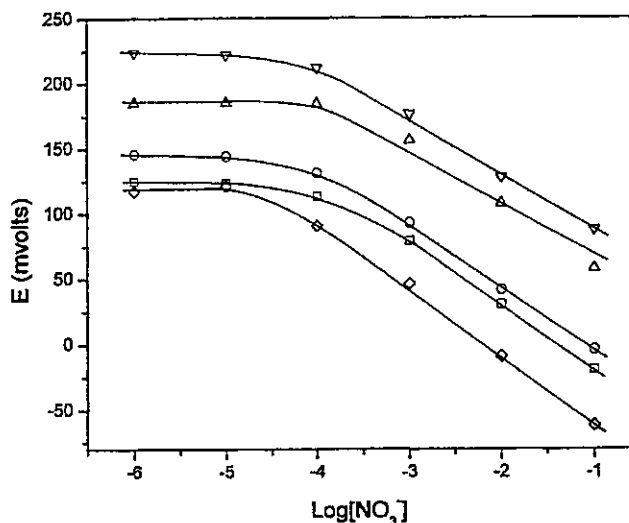


Fig. 1. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 2-bromo-4-methylphenol; (○) 2,6-dibromo-4-methylphenol; (Δ) 3,4,5,6-tetrabromo-2-methylphenol; (▽) 2,4-dinitrophenol; and (◇) without phenol.

Table 1
 Potentiometric slopes of membrane electrodes doped with 3 and 30 μmol of deactivated phenols

Membrane additive	Slope (mV/decade) ^a	Slope (mV/decade) ^b
2,4-Dinitrophenol	-44.5	-11.8
2-Bromo-4-methylphenol	-49.3	-41.3
2,6-Dibromo-4-methylphenol	-48.5	-42.1
3,4,5,6-Tetrabromo-2-methylphenol	-49.3	-
None	-51.3	-

^a 3 μmol /membrane.

^b 30 μmol /membrane.

OH groups very acidic, which can affect the ability of these groups to structure water around them by hydrogen bonding. Alternatively, these OH phenolic groups could interact with the $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ releasing HNO_3 and associating phenoxide to TOMA^+ according to the mechanism proposed by Ito et al. [6]. However, in all cases with the only exception of phenol and 2,4-dinitrophenol, no pH changes were detected in the aqueous phase in contact with any of these membranes. This phenomenon can be explained in terms of the interaction; between TOMA^+ and nitrate. We have no references about the specific strength of this interaction; nevertheless, the nitrate association to a cationic detergent analogous to TOMA^+ such as cetyltrimethyl ammonium, CTA^+ , is at least 5.6 times stronger than that of chloride [8]. Therefore, it is not surprising that Ito et al. [6], in two-phase experiments, found that chloride was effectively displaced by phenoxide anion, but in the present case the above mechanism seems unlikely due to the pH constancy of the aqueous phase in almost all cases. We believe that phenols such as those used in the present work interact with $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ to form a complex $\text{HOAr} \cdots \text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$, i.e., through a cation- π interaction. Effectively, the interaction of undisso-

ciated phenols [9] with similar cationic polar heads such as CTAB micelles is illustrative. The contribution of the aromatic group of phenols to the total standard free energy of transfer from water to CTAB micelles is -23.43 kJ/mol, as compared with only -5.02 kJ/mol for the electrostatic contribution of the phenoxide group and just -1.34 kJ/mol for the contribution of each methylene group belonging to the *p*-alkyl substituents of phenols. In all the reported cases, the total standard free energy of transfer of phenols from water to quaternary ammonium micelles is negative, reflecting precisely how spontaneous is the transfer of phenols from water to a cationic head no matter the nature of the counterion, because nitrate interacts in a very similar way with CTA^+ and with bromide [7]. Thus, phenols in these PVC membranes are located in the membrane associated with $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ without further NO_3^- release to the aqueous phase as HNO_3 . Therefore, it seems that phenols affect the ion transport through the membrane, modulating the strength of with $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ interaction on an extension that depends on the electron-withdrawing effect of their substituents. Sub-Nernstian response can be explained in terms of the above-mentioned interaction. In fact, if phenols are strongly deactivated by electron-withdrawing substituents, then their interaction with $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ is weaker than that which occurs with activated electron-releasing phenols; therefore nitrate anions are more associated to TOMA^+ , producing lower potentiometric responses. Moreover, as the phenol/ $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ molar ratio is only 0.13, phenols should be associated to $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ in a magnitude depending on how activated phenols are by the electron withdrawal of its substituents. As the electron-withdrawing effect of the substituent groups on phenols decreases, the potentiometric slope increases, but no appreciable effect on their values is observed as the number of bromide groups on the aromatic ring of phenol increases.

On the other hand, Figs. 2 and 3 show the potentiometric behavior of the membranes containing as additives weak, moderately weak, and strong electron-releasing groups on phenols. Table 2 summarizes the respective slopes in the linear region. As can be seen, the presence of these electron-withdrawing groups in phenol molecules increases the Nernstian response of all electrodes as compared with those which contain deactivating groups. Thus, nitrate is less associated to TOMA^+ , presenting these membranes almost Nernstian responses. Additives with side linear groups in the *para* position produce a better potentiometric response than molecules with ramified bulky groups such as tert-amyl and tert-butyl. Possibly, 4-propylphenol, being a nearly linear molecule adopts a better packing at the membrane surface than the former ones, making easy the $\text{HOAr} \cdots \text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ complex transport at the interface. Amino and methoxy substituents, being strongly electron-releasing groups, increase the electron density on the aromatic ring, producing a stronger cation- π interaction, which brings about a higher nitrate dissociation.

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

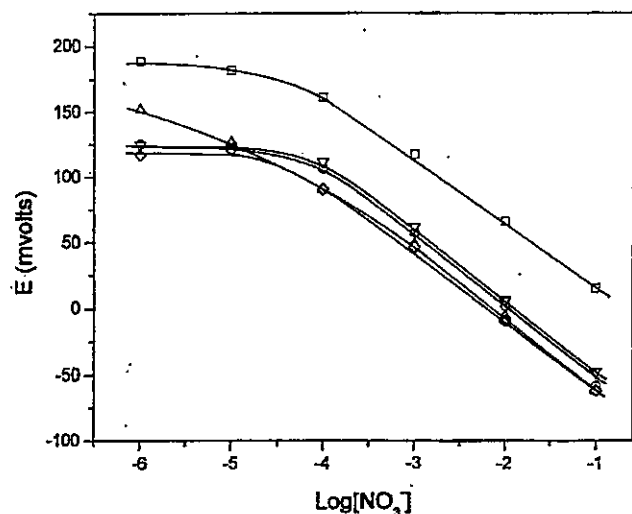


Fig. 2. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 4-tert-amylphenol; (○) 4-propylphenol; (Δ) 4-tert-butylphenol; (▽) 2,4-dimethylphenol; and (◇) without phenol.

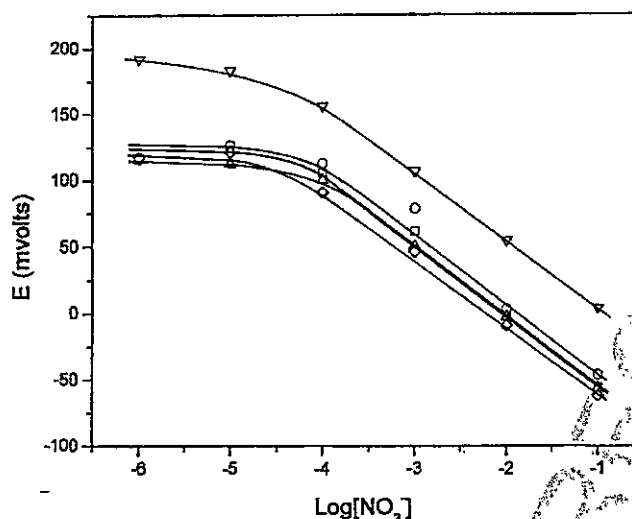


Fig. 3. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 2-methoxy-4-methylphenol; (○) 2-amino-4-tert-amylphenol; (Δ) 4-amino-3-methylphenol; (▽) tritoyl phosphate; and (◇) without phenol.

If a plastic membrane contains only a plasticizer, such as DOP, its molecules at the interface should be accommodated in such a manner that their polar groups, mainly ester groups, remain in contact with water, and their apolar moieties; aromatic rings or aliphatic chains entering into the membrane bulk phase, lower the cohesive energy between PVC macromolecules. Phenyl groups of DOP could be associated to $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ in a way similar to phenols. If tritoyl phosphate, TTP, a very bulky molecule, is used as a plasticizer, a similar conformation should be obtained at the interface, the phosphate groups pointing to the aqueous phase and the phenyl groups associated to $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$. As a result, the potentiometric behavior of these membranes,

Table 2

Potentiometric slopes of membrane electrodes doped with 3 and 30 μmol of activated phenols

Membrane additive	Slope (mV/decade) ^a	Slope (mV/decade) ^b
2,4-Dimethylphenol	-55	-47.5
4- <i>n</i> -Propylphenol	-58	-44.6
4- <i>tert</i> -Butylphenol	-55	-46.2
4- <i>tert</i> -Amylphenol	-50.8	-44.1
2-Methoxy-4-methylphenol	-58.8	-33.5
2-Amino-4- <i>tert</i> -amylphenol	-62.5	-17.6
4-Amino-3-methylphenol	-53.2	-50.5
Tritoyl phosphate	-51.5	-
None	-51.3	-

^a 3 μmol /membrane.

^b 30 μmol /membrane.

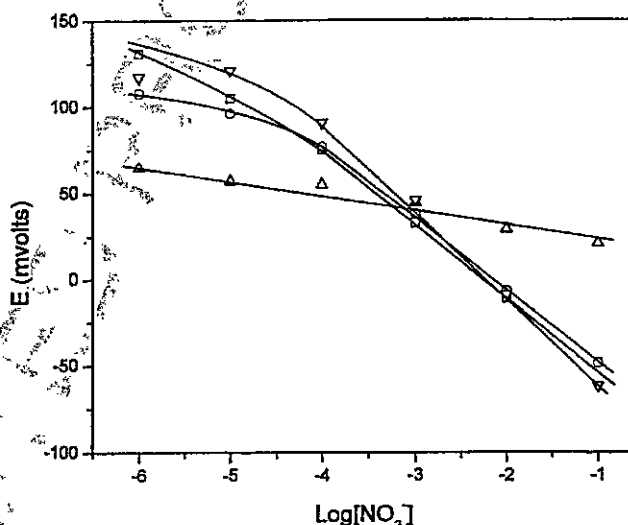


Fig. 4. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 2-bromo-4-methylphenol; (○) 2,6-dibromo-4-methylphenol; (Δ) 2,4-dinitrophenol; and (▽) without phenol.

i.e., those which contain only DOP or TTP, shows almost the same potentiometric slope, as also can be seen in Fig. 3.

In order to analyze the effect of the concentration of the added phenols, membranes containing 30 μmol /membrane were constructed and the results are shown in Figs. 4–6 and the respective slopes in Tables 1 and 2. The high concentration of phenols makes the potentiometric slopes worse in all cases. Obviously, phenols at such a high concentration probably are forming multishells at the membrane surface, which make the ion transport of the complex through the membrane difficult.

From the above results we can conclude that a specific effect of phenols on the potentiometric response of these nitrate electrodes seems to exist. Apparently, this specific effect is related to the cation- π interaction between phenols and the $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ complex with no release of nitric acid to the aqueous phase due to the constancy of the pH of this phase, which was in contact with these mem-

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

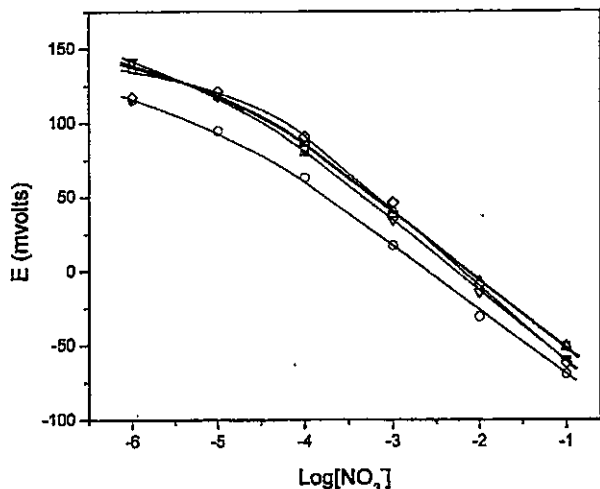


Fig. 5. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 4-tert-amylphenol; (○) 4-propylphenol; (Δ) 4-tert-butylphenol; (▽) 2,4-dimethylphenol; and (◇) without phenol.

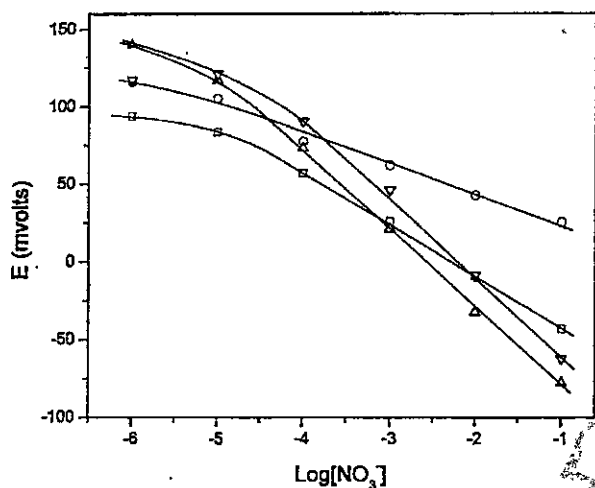


Fig. 6. Potentiometric responses of nitrate electrodes containing 3 μmol /membrane of (□) 2-methoxy-4-methylphenol; (○) 2-amino-4-tert-amylphenol; (Δ) 4-amino-3-methylphenol; and (▽) without phenol.

branes. Nitrate shows a stronger interaction than chloride with a cationic polar head; thus phenoxides coming from the more acidic phenols cannot displace nitrate, as occurs as with TOMA^+Cl^- [8]. There exist two clear effects: phenols with electron-withdrawing substituents which show sub-Nernstian slopes and phenols with electron-releasing substituents which produce almost Nernstian potentiometric responses. Obviously, this categorical separation of the behavior of phenols on the potentiometric responses of these electrodes depends on their electron-withdrawing effect, which affects the strength of the $\text{TOMA}^+\text{NO}_3^-$ interaction and consequently the nitrate dissociation. The limits of detection as well as the selectivities are a matter which deserve to be studied thoroughly, but this is an objective which is beyond the scope of the present work.

Acknowledgments

The financial support of Fondecyt, Research Project 1000798, and Research Project PII-277 from the Dirección de Investigación, Universidad Arturo Prat, is acknowledged.

References

- [1] F.P. Swann, *J. Sci. Food Agric.* 26 (1975) 1761.
- [2] M.J. Moorcroft, J. Davis, R.G. Compton, *Talanta* 54 (2001) 785.
- [3] G. Högg, G. Steiner, K. Cammann, *Sens. Actuat. B* 18-19 (1994) 376.
- [4] I. González Canal, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, R. Préz-Olmos, *Analysis* 25 (1997) 32.
- [5] W. Cabrera, E. Maldonado, H. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* 237 (2001) 76.
- [6] Ito, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1999) 3049-3059.
- [7] M. Meyer, W. Cabrera, C. Gamboa, L. Sepúlveda, *J. Colloid Interface Sci.* 117 (1987) 460.
- [8] D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 272-275.
- [9] C. Hirose, L. Sepúlveda, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3689-3694.

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Colloid and Interface Science ●●● (●●●) ●●●-●●●

JOURNAL OF
Colloid and
Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

Influence of decyl alcohol on the potentiometric behavior of three *p*-alkylbenzenesulfonate ion-selective electrodes

Walton J. Cabrera^a, Marcela D. Urzúa^b, Hernán E. Ríos^{b,*}

^a Departamento de Química, Casilla 121, Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Correo Central, Santiago, Chile

Received 11 January 2005; accepted 2 March 2005

Abstract

The influence of decyl alcohol on the potentiometric response of three *para*-alkylbenzenesulfonate (*p*-RBS) electrodes is analyzed. The results are clearly dependent on the membrane surface polarity due to the presence of the alcohol. The ionophore was the complex trioctylmethylammonium-*p*-RBS, (TOMA⁺)-*p*-RBS⁻, with R = H, CH₃, and C₂H₅. The nature of the complex plays a fundamental role on the potentiometric behavior of the electrode showing that the more hydrophobic the complex, the better the potentiometric responses. Moreover, the electrodes selectivities for several hydrophilic and hydrophobic interfering anions were determined. The potentiometric results with interfering anions were coherent with the Pearson's hard and soft acid-base character of these anions.
© 2005 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Ion-selective electrodes; Membrane polarity; Interfering agents; Pearson soft and hard acids and bases

1. Introduction

The use of ion-selective electrodes (ISEs) is a relatively rapid, widely employed technique useful to determine the analytical concentrations of a myriad of ions. An exhaustive review has been published by Buhlmann [1]. In a previous paper [2], we reported that membrane polarity seems to play a fundamental role in the potentiometric response of a xanthate ISE. In fact, the addition of an amount of dodecyl alcohol as low as 3 μmol to a plastic liquid membrane yields Nernstian responses no matters what plasticizer is used.

In another work [3] we have reported that phenols affect the potentiometric response of a nitrate ISE in such a way that phenols that contain electron-withdrawing substituents induce sub-Nernstian slopes. On the other hand, those phenols containing electron-releasing substituents produce Nernstian responses. The results were explained assuming that nitrate dissociation is mediated by the strength

of the cation-π interaction between the phenol and the ammonium polar group acting as counterion.

Among the more important sulfonate-type ISE are those related to sulfonate detergents, due to their enormous industrial relevance. In fact, an electrode for linear dodecylbenzene sulfonate, DBS, doped with polypyrrole, has been developed [4] by anodic polymerization of pyrrole in the presence of DBS. This PVC electrode showed a nearly Nernstian response when *ortho*-nitrophenyloctylether was used as plasticizer and hyamine as additive. The effect of alkylphenols on the potentiometric behavior of organic sulfonate ions has been studied [5]. The main feature was that the electrode selectivity increases with the presence of phenol which probably interacts by hydrogen bonding with sulfonate. Electron impact mass spectrometry has been also used to distinguish sodium alkylbenzene sulfonate isomers as well as to determine the presence of homologs [6].

The equilibrium concentration of free organic counterions is a crucial aspect in binding studies related to their interaction with micelles, polyelectrolytes, colloidal solutions, etc. These studies can be easily performed by using

* Corresponding author.

E-mail address: hrios@uchile.cl (H.E. Ríos).

ISEs; consequently, in the present work three PVC sulfonate electrodes are constructed using the complex trioctylmethylammonium-*p*-alkylbenzenesulfonate, $\text{TOMA}^+ - p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$, with $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{and } \text{C}_2\text{H}_5$. The effect of decyl alcohol on their potentiometric response is analyzed.

2. Materials and methods

Trioctylmethylammonium chloride (TOMA^+Cl^-), dioctylphthalate (DOP), dichloromethane, 1-decanol, tetrahydrofuran, and polyvinyl chloride (PVC), with an average molecular weight of 233,000 were all from Aldrich, Milwaukee, WI, USA. Sodium benzene sulfonate, sodium 4-methylbenzene sulfonate, and 4-ethylbenzene sulfonic acid were also from Aldrich and of the highest purity grade available. The acid was previously neutralized with aqueous NaOH and recrystallized several times from acetone before using.

The complex $\text{TOMA}^+ - p\text{-RBS}^-$ with $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{or } \text{C}_2\text{H}_5$ was prepared by dissolving TOMA^+Cl^- in dichloromethane and an equimolar amount of the *p*-RBS sodium salts in water. These solutions were poured in a decanter funnel and mixed vigorously, and then the organic phase was washed several times with water until chloride anion was not detected in the aqueous phase. The phases were separated and the organic phase containing the complex was dried with anhydrous MgSO_4 . The $\text{TOMA}^+ - p\text{-RBS}^-$ complex was obtained by solvent distillation under reduced pressure.

All membranes were constructed by dissolving 10 mg of the $\text{TOMA}^+ - p\text{-RBS}^-$ complexes, 1.14 g of DOP, and 0.35 g of PVC in 20 ml of THF. In some cases, 3 μmol of 1-decanol were added from a stock 1-decanol solution in THF. These mixtures were gently heated until the total volume had been reduced to approximately 8 ml. Then these solutions were poured into a 10-cm-diameter Petri dish and were left to slowly evaporate the solvent overnight.

A disc of approximately 1 cm in diameter was fixed on the base of a PVC tube with a PVC/THF paste. The tube was partially filled with $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ of *p*-RBSNa and $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ KCl as inner solution. The inner reference electrode was Ag/AgCl and the outer reference electrode was a double-junction Ag/AgCl Orion electrode. The cell was the following:

$\text{Ag/AgCl} \mid \text{inner filling solution} \mid p\text{-RBSNa}_{(\text{aq})} \mid \text{Ag/AgCl}$.

All the measurements were performed at $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ with a Corning Model 12 Research potentiometer and they were highly reproducible. The potentiometric responses were very rapid, between 1 and 5 s, and also very stable, independent of whether the membrane contained the doping agent or not. In all cases, to evaluate the selectivity coefficients, the method of fixed interference [7] was used. They were determined with 0.001 M of added interfering salts.

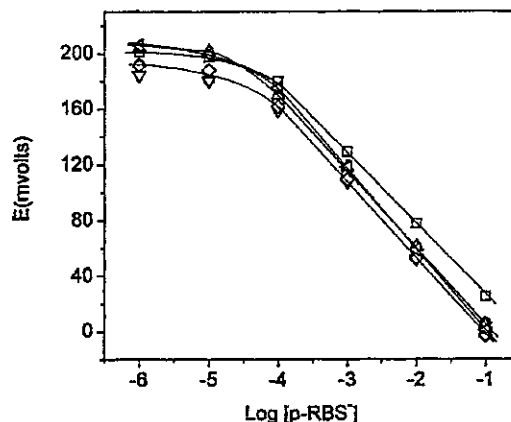


Fig. 1. Calibration curves of *p*-RBS electrodes. Without 1-decanol: (□) BS; (○) *p*-MeBS; (△) *p*-EtBS, with 3 μmol of 1-decanol per membrane: (▽) BS; (◇) *p*-MeBS; (◁) *p*-EtBS.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the potentiometric responses of electrodes constructed as explained above. In all cases the behavior is nearly linear until 10^{-3} – 10^{-4} M *p*-RBS. The slopes of the linear parts of these plots are summarized in Table 1. As can be seen in all cases, the slopes increase as the *para* group size increases. The complex $\text{TOMA}^+ - \text{BS}^-$ is the most hydrophilic complex, as compared with *p*-MeBS and *p*-EtBS. It shows the highest impediment to reaching the membrane surface, in contact with the aqueous phase. On the other hand, the presence of 1-decanol modifies the membrane surface polarity by extending its OH groups to the water phase while generating a hydrophobic barrier with its aliphatic tails, perpendicular to the membrane surface. Apparently, this apolar barrier can be more easily crossed by $\text{TOMA}^+ - p\text{-EtBS}^-$, the more hydrophobic complex. A similar effect of 1-dodecanol was reported in an isopropyl xanthate electrode [2]. These results support the hypothesis that the membrane surface polarity seems to play an important role in the potentiometric behavior, perhaps as relevant as the membrane fluidity.

Since the *p*-EtBS electrode with 1-decanol as additive had the best potentiometric response, the interference study was performed with this type of electrode. Figs. 2 and 3 show the behavior of the potentiometric responses as a function of the $\log[p\text{-EtBS}^-]$ for several hydrophilic and hydrophobic interfering anions, respectively. From similar plots as those of Figs. 2 and 3, the selectivity constants, K_{ij} , were also determined with electrodes in absence of 1-decanol in their membranes. In Table 2 are summarized the K_{ij} values, in the presence and absence of decyl alcohol, respectively. Values in Table 2 show that the *p*-EtBS electrode has higher selectivity to *p*-EtBS than all the other hydrophilic and hydrophobic interfering anions. The only exception is *p*-MeBS, whose K_{ij} approaches to one. On the other hand, hydrophilic anions such as nitrate, chloride and sulfate behave like interfering agents following the order:

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

Table 1
 Effect of 1-decanol on $d(E)/d(\log[p\text{-RBS}])$

Electrode	TOMA ⁺ -BS ⁻	TOMA ⁺ - <i>p</i> -MeBS ⁻	TOMA ⁺ - <i>p</i> -EtBS ⁻
Without 1-decanol	-51.40	-52.85	-55.35
With 1-decanol	-53.65	-54.95	-58.40

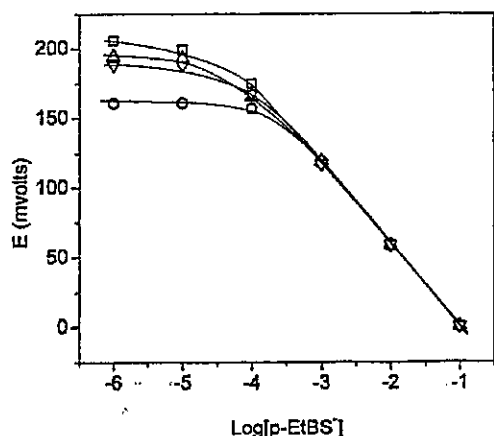


Fig. 2. Calibration curves for *p*-EtBS electrode with 3 μmol of 1-decanol per membrane in the presence of 0.001 M of interfering anions: (○) nitrate, (Δ) sulfate, (▽) chloride, and (□) without interfering anion.

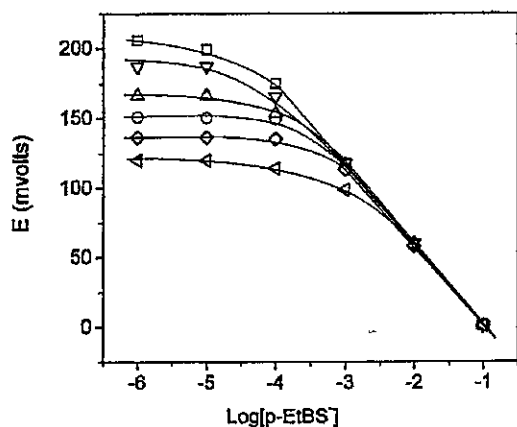


Fig. 3. Calibration curves for *p*-EtBS electrode with 3 μmol of 1-decanol per membrane in the presence of 0.001 M of interfering anions: (○) acetate, (Δ) benzoate, (▽) oxalate, (◇) BS, (◁) *p*-MeBS, and (□) without interfering anion.

nitrate > chloride > sulfate, if the membrane does not contain decyl alcohol. These anions are Pearson's hard bases, whose strength is precisely the inverse of their interfering capacity. The ammonium group is a hard acid, but TOMA⁺ can be considered borderline or almost a soft acid due to the large size of its aliphatic substituents. Sulfonate groups can be considered as soft bases when they are linked to a *para*-alkylbenzene group, then their ability to bind TOMA⁺ is greater than that which occurs with the above hydrophilic cations. Therefore, the interfering order can be explained in terms of the base strength of the anions. Nitrate is softer than sulfate, and then it competes with sulfate for TOMA⁺ more successfully. Obviously, chloride is an intermediate case. On

Table 2
 Selectivity constants of interfering anions for *p*-EtBS electrode

Interfering anion	Without 1-decanol	With 1-decanol
Nitrate	0.170	0.176
Chloride	0.120	0.028
Sulfate	0.054	0.015
Oxalate	0.017	0.060
Benzoate	0.018	0.141
Acetate	0.222	0.264
Benzene sulfonate	0.361	0.474
Methylbenzene sulfonate	0.936	0.922

the other hand, without 1-decanol, the situation seems to be the inverse at least in the case of chloride and sulfate. These anions having a hydrophilic character, the transport of their complexes with TOMA⁺ through the hydrophobic barrier formed only by the plasticizer molecules at the surface, is easier than if only 1-decanol molecules were present. In fact, these molecules should be packed at the interface in a similar way to alcohol molecules; with their polar groups pointing to the water phase and their apolar groups entering into the membrane. However, structurally 1-decanol can produce a more ordered interface structure than DOP molecules.

On the other hand, the behavior of the hydrophobic anions is clarifying. In fact, oxalate, acetate, and benzoate are hard bases. Their respective interactions with TOMA⁺ are less favorable than that of *p*-EtBS⁻ with TOMA⁺ and their interfering capacity follows the order oxalate < benzoate < acetate, if no alcohol is present. However, in presence of 1-decanol the interfering order is the inverse. Thus, the TOMA⁺ complex with these hydrophobic anions can cross the above mentioned hydrophobic barrier more easily than hydrophilic TOMA⁺ complexes.

The interfering abilities of BS⁻ and *p*-MeBS⁻ are obviously due to their soft base character consistent with the soft acid character of TOMA⁺ and for this reason their higher values of K_{ij} as compared with those of hydrophilic anions. However, there is an additional effect due to the greater hydrophobic character of *p*-MeBS⁻ as compared with that of BS⁻. In fact, the former interacts to a larger extent than BS⁻ with cationic quaternary ammonium type head groups [8]. For this reason *p*-MeBS⁻ is a better interfering agent than BS⁻.

From the above results it can be concluded that the polarity of membrane surface plays a fundamental role on the potentiometric responses of this type of electrodes.

The 1-decanol molecules near the membrane surface probably adopt an orientation such that their polar OH groups point to the water phase and the aliphatic tails form

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112

1 an inner apolar layer perpendicular to the surface. Appar- 57
2 ently, this shell can be traversed more easily by the more hy- 58
3 drophobic complexes. In the case of hydrophilic anions, the 59
4 membrane selectivity improves by the addition of 1-decanol 60
5 whereas in the case hydrophobic anions, the selectivity de- 61
6 creases. This behavior can be explained in terms of the 62
7 acid-base strength of the interaction between TOMA⁺ and 63
8 *p*-RBS⁻ and also on the hydrophilic-hydrophobic character 64
9 of the resulting complexes. 65

12 Acknowledgments

13
14 Financial support of Fondecyt, Research Grant 1040646,
15 and financial aid from the Research Department of the
16 Universidad Arturo Prat, Research Grant DI 10201010023,
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56

are recognized. The technical assistance of Olga Céspedes 57
González is gratefully acknowledged. 58

References

- [1] P. Buhmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593. 63
- [2] W.J. Cabrera, E.S. Maldonado, H.E. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* 237 64
(2001) 76. 65
- [3] W.J. Cabrera, M. Urzúa, H.E. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 66
44. 67
- [4] N. Alizadeh, H. Khodaei-Thazekendi, *Sens. Actuat. B* 75 (2001) 5. 68
- [5] H. Hara, S. Okazaki, T. Fijinaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3610. 69
- [6] P. Agozzino, L. Ceraulo, M. Ferrugia, E. Caponetti, F. Intravaia, R. Tri- 70
olo, *J. Colloid Interface Sci.* 114 (1) (1986) 26. 71
- [7] G.G. Guilbault, *Ion Selective Electrode Rev.* 1 (1979) 139. 72
- [8] D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 272. 73

57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Colloid and Interface Science ●●● (●●●●) ●●●-●●●

JOURNAL OF
Colloid and
Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

Potentiometric behavior of ion-selective electrodes to large cationic species modulated by decyl alcohol

Walton J. Cabrera^a, Marianne A. Kaempfe^a, Marcela D. Urzúa^b, Hernán E. Ríos^{b,*}

^a Departamento de Química, Casilla 121, Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Correo Central, Santiago, Chile

Received 19 May 2005; accepted 27 July 2005

Abstract

The effect of 1-decanol on the potentiometric response of three ion-selective electrodes to large cationic species is analyzed. The electrodes were constructed with plasticized PVC membranes. The results suggest that 1-decanol alters the ionic transport through the membrane/water interface to an extent that depends on the strength of the active ion pair. The water solubility of the cation, its molecular weight, and the size of the ion pair seem to be relevant factors in this type of behavior. The potentiometric selectivity coefficients are also dependent on the presence of 1-decanol in the membrane. These results are similar to those already described in ion-selective electrodes with membranes capable of sensing anionic benzene sulfonate-type systems. Thus, the effect of the alcohol appears to be general by affecting mainly the membrane surface polarity.

© 2005 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Ion-selective electrodes; Papaverine; Procaine; Lidocaine; 1-Decanol; Doping agent

1. Introduction

In the past 15 years interest in quantifying drugs in biological fluids in a rapid and reliable way has increased substantially. The main efforts have been focused on detecting illicit drugs due to the enormous social consequences associated with their consumption [1–9]. However, the instrumentation available is very expensive and the acquisition of data is very slow [10–12]. Consequently, many efforts have been dedicated to obtaining alternative sensors as tools to solve this analytical problem.

The molecules investigated in the present work are very important in medicine, their concentration being a crucial aspect in biological media. In fact, the medical application of these active principles requires careful supervision of this variable. Ion-selective electrodes, ISE, appear as attractive devices for sensing drugs. On the other hand, in recent works the in-

fluence of doping agents such as aliphatic alcohols [13,14] and phenols [15] on the potentiometric behavior of ISE has been reported. The working hypothesis was that membrane surface polarity plays an important role, perhaps as relevant as membrane fluidity, and the reported results were consistent with the above hypothesis. However, these works were mainly focused on ISE that were able to detect anions, e.g., xanthates [13], nitrates [14], and several *p*-alkylbenzene sulfonates [15]. The aim of the present article is to test whether this effect is present in ISE that are able to detect large cations, particularly those electrodes that have been developed to detect drugs [16].

Therefore, in the present work the effect of 1-decanol on the potentiometric responses of three ion-selective electrodes [16] for sensing cations is studied. These cations were derived from drugs that contain at least one nitrogen atom, from which it is possible to obtain the respective ammonium salts. Specifically, the tetraphenylborate complexes of procaine, papaverine, and lidocaine, $\text{TPB}^- - \text{RN}^+\text{H}$, were synthesized to construct the individual PVC membrane electrodes.

* Corresponding author.

E-mail address: hrios@uchile.cl (H.E. Ríos).

ing the polarity of the membrane. The effect of the alcohol at interfaces affecting the potentiometric behavior of these membranes was already described in anionic systems and it seems to be general. The influence of plasticizers affecting mostly the membrane fluidity is not enough to obtain "good" potentiometric results. It appears that membrane surface polarity is a relevant factor that deserves to be more thoroughly analyzed.

Acknowledgments

The financial support of Fondecyt, Research Grant 1040646, and financial aid from the Research Department of the Universidad Arturo Prat, Research Grant DI 10201010023, are recognized. The financial support of the Department of Chemistry of the Universidad de Chile is also acknowledged. The technical assistance of Olga Céspedes González is gratefully acknowledged.

References

- [1] D.A. Kidwell, U.S. Patent 6,780,307, 2004.
- [2] M.E. Eman, A.H. Marawan, *Talanta* 39 (1992) 1329.
- [3] L. Campanella, C. Colapicchioni, M. Tomassetti, A. Bianco, S. Dezzi, *Sens. Actuat.* 24-25 (1995) 188.
- [4] K. Watanabe, K. Okada, H. Oda, K. Furuno, Y. Gomita, T. Katsu, *Anal. Chim. Acta* 316 (1995) 371.
- [5] K. Watanabe, K. Okada, T. Katsu, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health* 42 (1996) 33.
- [6] S.S.M. Hassan, E.M. Elnemma, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2189.
- [7] K. Watanabe, K. Okada, H. Oda, T. Katsu, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health* 43 (1997) 17.
- [8] L. Campanella, L. Aiello, C. Colapicchioni, M. Tomassetti, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 18 (1998) 117.
- [9] L. Campanella, C. Colapicchioni, M. Tomassetti, S. Dezzi, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 14 (1996) 1047.
- [10] D.E. Moody, A.C. Spanbauer, J.L. Taccogno, E.K. Smith, *J. Anal. Toxicol.* 28 (2004) 86.
- [11] R.E. Littleford, P. Matousek, M. Towrie, A.W. Parker, G. Dent, R.J. Lacey, W.E. Smith, *Analyst* 129 (6) (2004) 505.
- [12] K. Clauwaert, T. Decaestecker, K. Mortier, W. Lambert, D. Deforce, C. Van Peteghem, J. Van Bocxlaer, *J. Anal. Toxicol.* 28 (8) (2004) 655.
- [13] W.J. Cabrera, E.S. Maldonado, H.E. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* 237 (2001) 76.
- [14] W.J. Cabrera, M. Urzúa, H.E. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 44.
- [15] W.J. Cabrera, M. Urzúa, H.E. Ríos, *J. Colloid Interface Sci.* (2005), in press.
- [16] E.G. Kulapina, O.V. Barinova, *J. Anal. Chem.* 56 (5) (2001) 457.
- [17] O. Arias de Fuentes, L. Campanella, G. Crecentini, A. Falcioni, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 23 (2000) 89.
- [18] H. Choe, Y.K. Lee, Y.T. Lee, H. Choe, S.H. Ko, C.U. Joo, M.H. Kim, G.S. Kim, J.S. Eun, J.H. Kim, S.W. Chae, Y.G. Kwak, *J. Pharmacol. Exp. Therapy* 304 (2) (2003) 706.
- [19] T.M. Benignetti, L. Campanella, T. Ferri, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 412.
- [20] H. Hara, S. Okazaki, T. Fujinaga, *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 119.