


Estudio preliminar de un ESI a nitrato con la 2-[5-(4-nitrofenil)furil]-4,5-difenil imidazol como ionóforo

M. de los A. Arada P.* , M. Yazdani-Pedram** , A. Cascaret C.* , A. Ferrer S.* 

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente; ** Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile

● Resumen

Un electrodo ion selectivo a nitrato basado en una membrana líquida compuesta por la 2-[5-(4-nitrofenil)furil]-4,5-difenil imidazol como ionóforo y el dioctilftalato (DOP) como plastificante en cloruro de polivinilo (PVC) sobre una resina conductora es descrito.

El sensor muestra respuesta nerstiana a nitrato, con pendiente de -63,97 mv/década, con un límite práctico de detección (LPD) de $2,07491 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, y límite inferior de respuesta lineal (LIRL) de $4,62785 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, su tiempo de respuesta es <20 s. Los iones cloruros, bromuros e iodato, presentaron niveles de interferencia considerables, con valores de sus K_{AB}^{Pot} respectivamente de $1,97956 \cdot 10^{-4}$, $1,85562 \cdot 10^{-3}$ y $9,78836 \cdot 10^{-2}$.

Plabras clave: electrodo selectivo a iones, electrodo selectivo a nitrato, PVC, membrana líquida.

● Abstract

An ion selective electrode for nitrate, composed of 2-[5-(4-nitrophenyl)furil]-4,5-diphenyl imidazole as ionophore and dioctylphthalate (DOP) as plasticizer in poly[vinyl chloride] (PVC) supported on a conducting resin, is described.

The sensor exhibit Nernstian response toward nitrate with a slope of -63,97 mv/decade, practical detection limit (PDL) of $2,07491 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, lower limit of linear response (LLLRL) of $4,62785 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ and with a response time of <20 s. Chlorine, bromine and iodine presented considerable levels of interference with values of K_{AB}^{Pot} of $1,97956 \cdot 10^{-4}$, $1,85562 \cdot 10^{-3}$ and $9,78836 \cdot 10^{-2}$, respectively.

Key words: ion selective electrode, selective electrode for nitrate, PVC, liquid membrane.

● Introducción

Los electrodos selectivos a iones (ESI), pertenecen a los sensores químicos que llevan más tiempo establecidos, y son comparativamente bien entendidos /1-10/. Los mismos han encontrado

amplia aplicación en la determinación de niveles de contaminación iónica.

Las características de sus respuestas incluyendo las selectividades se pueden relacionar con los procesos termodinámicos y cinéticos básicos; esto nos prevé de bases termodinámicas para la

optimización estructural de los ionóforos que se piensan usar como sensores /11/.

Al determinar correctamente los K_{AB}^{Pot} , nos permitió predecir con seguridad cómo un ESI va a responder en una muestra mixta del mundo real.

En este trabajo, se construyen y determinan parámetros característicos de respuesta de un ESI a nitrato de membrana líquida sobre un soporte conductor.

● Parte experimental

El ionóforo empleado: 2-[5-(4-nitrofenil)furil]-4,5-difenil imidazol, se sintetizó en el Laboratorio de Orgánica de la Universidad de Oriente. Su pureza fue comprobada mediante análisis elemental y espectroscópico en la Universidad de Chile.

El potencial se midió con un microprocesador pH/ion Meter pMX 3000 digital, con una precisión de 0,1mV. Las determinaciones se efectuaron en una

celda abierta bajo agitación constante, y a una temperatura de $20,0 \pm 0,5$ °C. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia (HANNA HI 5311) de doble unión líquida, saturado con AgCl; el compartimiento externo utiliza una solución de K_2SO_4 0,1 mol/dm³.

La composición de la celda electroquímica es la siguiente: Ag/AgCl | KCl 0,1 mol/dm³ | K₂SO₄ 0,1 mol/dm³ || KNO₃ || membrana PVC | soporte conductor | Cu_(s).

Se preparó un patrón primario 1 mol/dm³, por pesada de KNO₃. Las disoluciones empleadas durante la calibración se prepararon por dilución. Se utilizó micropipeta HIRSCH MANN 5-50 L para las adiciones.

La preparación del cuerpo del electrodo y la posterior aplicación de la membrana, se realizó de una manera similar a la metodología usada en la construcción de los electrodos selectivos *all-solid-state* /12/.

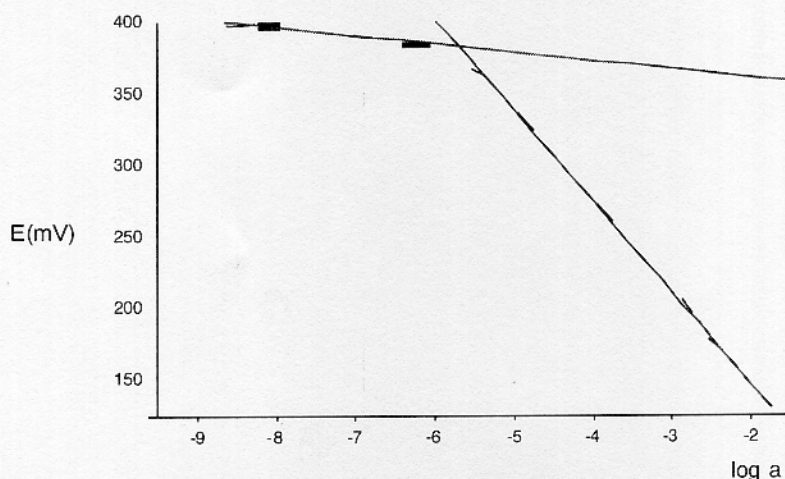


Figura 1: Curva de calibración representativa del ESI a nitrato.

Como disolvente mediador, se utilizó el (DOP). La composición de la membrana se muestra en la tabla 1. Ésta se preparó al disolver las cantidades referidas en tetrahidrofurano (THF). La mezcla resultante se depositó, gota a gota, sobre el soporte conductor sólido, que muestra la figura 2. Se dejó secar durante

24 h, y se acondicionó en disolución 10^{-2} mol/dm³ de KNO₃, por espacio de 24 h. En total, se prepararon seis unidades de ESI bajo las mismas condiciones experimentales. Los ESI se evaluaron mediante calibraciones efectuadas utilizando el método de las adiciones conocidas /13/ en un período de un mes.

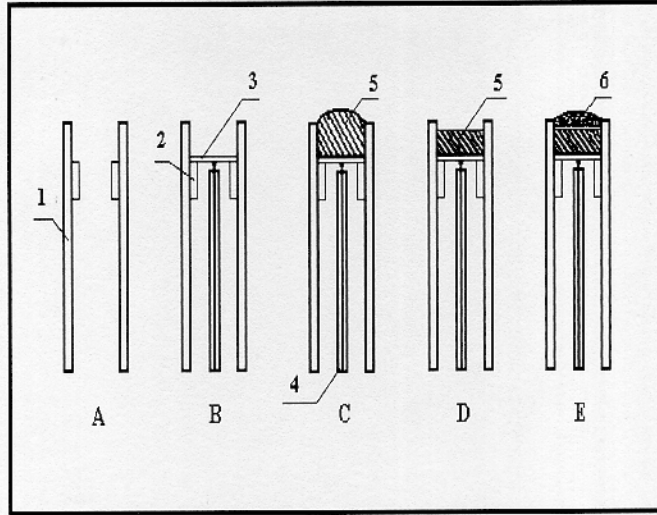


Figura 2. Preparación del cuerpo del electrodo: 1- Tubo de polimetacrilato, 2- Anillo de PVC flexible, 3- Lámina de Cu, 4- Cable conector, 5- Soporte epoxi-conductor, 6- Membrana sensora.

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LA MEMBRANA EN POR CIENTO EN PESO

Componentes	(%) Membrana
Ionóforo (Imidazol)	7
Disolvente Mediador (DOP)	64
Matriz (PVC)	29

La variación del potencial que se originó en la celda electroquímica cuando cambió la actividad del ion estudiado, se determinó mediante la ecuación (1) de Nernst, ampliada por Nicolsky.

$$E = K + S \cdot \log \left(\frac{a_A}{K_{AB}^{Pot} \cdot a_B^{Z_A/Z_B}} \right) \quad (1)$$

Se calculó el coeficiente de actividad (f) del ion, en función de su carga (Z), según la ecuación (2), de Debye-Hückel, y la fuerza iónica del medio (I) por la ecuación (3):

$$\log f = \frac{0,51Z^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (2)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (3)$$

La ecuación (4), permite calcular, para cada valor de concentración (C), el valor de (a):

$$a = f \cdot C \quad (4)$$

De esta forma se trabaja durante la calibración de los electrodos, sin necesidad de fijar la fuerza iónica del medio.

Los coeficientes de selectividad potenciométricos se determinaron por el método de las soluciones mezcladas /13/, para lo que se mantuvo la actividad del interferente constante (en este caso fue de 10^{-2} mol/dm³), y se varió la actividad del ion principal. Estos se calculan a través de la ecuación (5):

$$K \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}} \quad (5)$$

Este término se obtuvo con la ayuda de la ecuación de Debye-Hückel (2).

donde a_A es la actividad del ion principal y a_B es la del ion interferente, Z_A es la carga del ion principal, y Z_B la del ion interferente; a_A se calculó gráficamente de la curva de calibrado, obtenida al representar las variaciones de potencial después de cada adición frente al logaritmo de la actividad del ion principal.

El valor de a_A es el correspondiente al punto de intercepción de la prolongación de las zonas lineales de las curvas de calibrado. El otro parámetro necesario para conocer K_{AB}^{Pot} es la actividad del ion interferente.

• Resultados y discusión

Como se aprecia en la figura 2, el ESI presenta un comportamiento nerstiano y un intervalo de linealidad de 10^{-6} - 10^{-2} mol/dm³.

En la tabla 2 aparecen los parámetros de caracterización del ESI; su pendiente (-63,97 mol/década) se corresponde con lo esperado por Nernst para un anión monovalente, con muy buena sensibilidad.

TABLA 2. PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN DEL ESI A NO₃⁻

Sensibilidad o pendiente de la recta	(S)	-63,97 mV/década
Coefficiente de correlación	(R)	-0,99894
Límite práctico de detección	(LPD)	$2,07491 \cdot 10^{-6}$ mol/dm ³
Límite inferior de respuesta lineal	(LIRL)	$4,62785 \cdot 10^{-6}$ mol/dm ³
Tiempo de respuesta	Tresp	< 20 segundos

El electrodo presentó muy buen límite práctico de detección ($2,07491 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³), lo cual permitió detectar bajos niveles del ion nitrato en muestra.

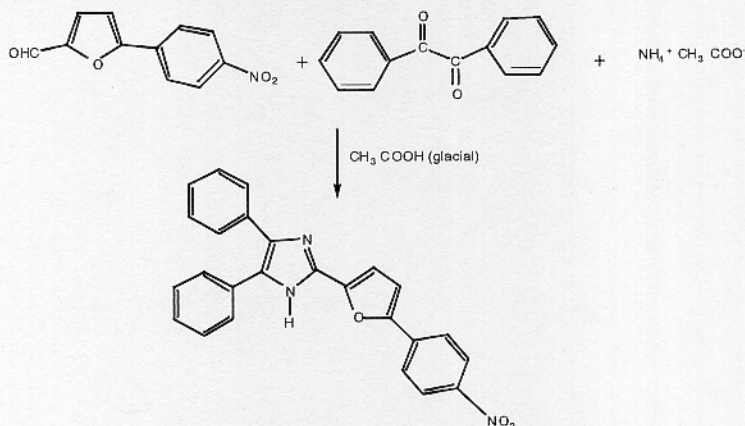
Este ESI responde por un mecanismo de intercambio ionico, al igual que una sal cuaternaria de amonio.

Los valores de los coeficientes de selectividad potenciométricos obtenidos por el método de las soluciones mezcladas (tabla 3) para los aniones cloruro, bromuro y iodato, evidencian el grado de interferencia de los mismos, según la secuencia I⁻>Br⁻>Cl⁻.

LA TABLA 3: NIVELES DE INTERFERENCIAS DEL ESI A NO₃⁻, OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE LAS SOLUCIONES MEZCLADAS, PARA UNA CONCENTRACIÓN FIJA DEL INTERFERENTE DE 10^{-2} MOL/DM³

Ion	$\log K_{AB}^{Pot}$	K_{AB}^{Pot}
Cl ⁻	-3,7034	$1,97956 \cdot 10^{-4}$
Br ⁻	-2,7315	$1,85562 \cdot 10^{-3}$
I ⁻	-1,0092	$9,78836 \cdot 10^{-2}$

Síntesis del Ionóforo.



Conclusiones

1. El electrodo construido presenta selectividad al nitrato, con pendiente de de $-63,97 \text{ mv/década}$, con un límite práctico de detección (LPD) de $2,07491 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, y límite inferior de respuesta lineal (LIRL) de $4,62785 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

2. Los iones cloruro, bromuro y iodato, constituyen interferencia a la respuesta nerstiana del sensor, por lo que deben ser tomados en cuenta al aplicar el mismo a muestras reales.

Bibliografía

1. M. de los A. Arada P., J. Calvo, M. Yazdani-Pedram, "Influence of Different Plasticizers on the Response of Chemical Sensors Based on Polymeric Membranes for Nitrate Ion Determination". *Sensors and Actuators, B* 89, 2003, págs. 262-268.
2. A. Abbaupour, and B. Khajeh, "Lead (II)-selective electrode based on phenyl disulfide". *Analytical Sciences*, 18, , 2002, págs. 937-991.
3. M. Shamsipur., M. Reaza, Rouhollahi, "Lead-Selective Potentiometric Sensor Based on an 18-Membered Thiocrown Derivative", *Analytical Sciences*, 17, 2001, págs. 935-937.
4. E. Bakker and E. Pretsch, "Potentiometry at Trace Levels", *Trends in Analytical Chemistry*, 20(1), 2001, págs. 11-19.
5. W. Morf *et al.*, "Calculated Effects of Membrane Transport on the Long-Term Response Behavior of Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes", *Journal of Physical Chemistry, B* 104, 2000, págs. 8201-8203.
6. E. Malioewska *et al.*, "Macrocyclic Amides as Ionophores for Lead-Selective Membrane Electrodes", *Physical Chemistry*, 74, 2000, págs. 701-705.
7. L. Pérez Marín *et al.*, "Density Functional Study of Molecular Recognition and Reactivity of Thiourea Derivatives Used in Sensors for Heavy Metal Polluting Cations" in *International Journal of Quantum Chemistry*, 00, 2000, págs. 1-14.
8. Y. Quin and E. Bakker, "Evaluation of the Separate Equilibrium Processes that Dictate the Upper Detection Limit of Neutral Ionophore-Based Potentiometric Sensors" in *Analytical Chemistry*, 74, 2002, págs. 3137-3140.

9. K. Tohda, D. Dragoe, Shibata, M and Y. Umezawa, "Studies on the Matched Potential for Determining the selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes based on Neutral Ionophores: Experimental and Theoretical Verification" in *Analytical Sciences*, 17, 2001, págs. 733-743.
10. E. Bakker and, M. Telting-Diaz "Electrochemical Sensors", *Analytical Chemistry*, 74, 2002, págs. 2781-2800.
11. E. Bakker, E. Pretsch and Buhlmann P. " Selectivity of Potentiometric Ion Sensors" in *Analytical Chemistry*, 72, 2000, págs. 1127-1133.
12. J. Lima Machado A., " IV Reunión de Electroquímica". R.S.E.Q. Murcia-España. Abstracts Paper E. 16, 1983.
13. IUPAC "Compendium of Analytical Nomenclature", Oxford, Pergamon Press, 1978, págs. 168-173.