

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

Comportamiento de algunos parámetros de calibración de electrodos selectivos a Nitrato, a diferentes concentraciones del ionóforo y del disolvente mediador

María de los A. Arada Pérez*, Mehrdad Yardani-Pedram.**

*Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba. Departamento de Química.

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas y Centro para la Investigación Multidisciplinaria avanzada
en Ciencias de los Materiales, Universidad de Chile.

*Behaviour of some calibration parameters of electrodes selective to nitrate, to different concentrations
of ionophore and to the mediator solvent.*

*Comportament d'alguns paràmetres de calibració d'elèctrodes selectius a nitrat, a diferents concentracions
de l'ionòfor i del dissolvent mediador.*

Recibido: 18-XI-2002

Comportamiento de algunos parámetros de calibración de electrodos selectivos a Nitrato, a diferentes concentraciones del ionóforo y del disolvente mediador

María de los A. Arada Pérez*, Mehrdad Yardani-Pedram**.

*Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba. Departamento de Química.

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas y Centro para la Investigación Multidisciplinaria avanzada en Ciencias de los Materiales, Universidad de Chile.

Behaviour of some calibration parameters of electrodes selective to nitrate, to different concentrations of ionophore and to the mediator solvent.

Comportament d'alguns paràmetres de calibració d'electrodes selectius a nitrat, a diferents concentracions de l'ionòfor i del dissolvent mediador.

Recibido: 18-XI-2002

RESUMEN

En este trabajo se realiza una evaluación estadística para conocer cómo influye la concentración del ionóforo y el disolvente mediador (DM) en la pendiente (S) y el Límite Práctico de Detección (LPD) de siete electrodos selectivos a nitrato de membrana líquida sobre un soporte conductor, los cuales tienen como ionóforo la sal cuaternaria de amonio nitrato de tetradecil amonio (NTDA) en una matriz única de cloruro de polivinilo (PVC) y en calidad de disolvente mediador los plastificantes: diocetilftalato (DOP), tris-2-etilhexil fosfato (SEP), o -Nitrofenil octil éter (o-NPOE), dibutil oftalato (DBP), tributil fosfato (TBP), 3-Nitro o -Xileno (NOX), bis-2 etilhexil-Sebacate (DOS), a tres concentraciones diferentes del ionóforo y del DM o plastificante, manteniendo fija la concentración de la matriz (29% en peso).

Todos los ESI construidos presentaron pendientes nernstianas, con valores de sus LPD en el rango de 10^{-5} - 10^{-6} mol/dm³.

La sensibilidad de los mismos no varía en las tres composiciones de membranas estudiadas; pero sí varía el LPD. En cuanto a los coeficientes de selectividad potenciométricos (K_{AB}^{Pot}) de los electrodos correspondientes a la composición de membrana 2 (7% en peso del ionóforo), para un nivel de concentración del ion interferente de 10^{-2} mol/dm³, determinadas por el método de las adiciones, las mayores interferencias se obtuvieron para los aniones monovalentes ClO₃⁻, BrO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, Bz⁻.

Palabras clave: Electrodo selectivo de iones. Electrodo del estado sólido. Membrana del electrodo de PVC. Ionóforo. Electrodo selectivo de nitrato.

SUMMARY

The statistical evaluation of seven ion selective chemical sensors (ISE) for nitrate ion determination, based on

polymeric membranes on a conductive support, has been carried out in this work. This was done in order to determine the influence of ionophore concentration and that of solvent-mediator on the slope (S) and the practical detection limit (PDL). Tetradecylammonium nitrate (TDAN) was used as ionophore, polyvinylchloride (PVC) as matrix and seven plasticizers, namely, 3-nitro-o-xylene (NOX), Tributylphosphate (TBP), Bis (2-ethylhexyl) sebacate (DOS), o-Nitrophenyloctyl ether (o-NPOE), Tris -2-ethylhexylphosphate (TEHP), Dioctylphthalate (DOP) and Dibutylphthalate (DBP) as solvent mediators (SM). The amount of PVC employed was 29% by weight in all sensors while three different concentrations of SM and that of ionophore was used. All constructed sensors presented Nernstian slopes with values of the Practical Detection Limit (PDL) and Lower Limit of linear Response (LLL) in the range 10^{-6} - 10^{-5} mol/dm³. The sensitivity of the sensors was found to be independent from composition but the values of PDL changes with the composition of the membrane.

The selectivity coefficient (K_{AB}^{Pot}) of the electrode constructed by using 7% by weight of ionophore for an interfering anion with concentration of 10^{-2} mol/dm³ was determined by using the method of additions. The principal interfering anions were found to be ClO₃⁻, BrO₃⁻, Br⁻, Cl⁻ and Bz⁻ (benzoate).

Key words: Ion selective electrode. All-solid-state electrode. PVC-electrode membrane. Ionophore. Nitrate selective electrode.

* mayarada@yahoo.com.

** Casilla 233, Santiago, Chile.

RESUM

En aquest treball es realitza una avaluació estadística per conèixer com influeix la concentració de l'ionòfor i del dissolvent mediador (DM) en la pendent (S) i el Límit Pràctic de Detecció (LPD) de set elèctrodes selectius a nitrat de membrana líquida sobre un suport conductor, els quals tenen com a ionòfor la sal d'amoni quaternari nitrat de tetradecil amoni (NTDA) en una matriu única de clorur de polivinil (PVC), i en qualitat de dissolvent mediador els plastificants: dioctilftalat (DOP), tris-2-etilhexil fosfat (SEP), o-nitrofenil octil èter (o-NPOE), dibutil ftalat (DBP), tributil fosfat (TBP), 3-nitro-o-xilè (NOX), bis(2-etilhexil)sebacate (DOS), a tres concentracions diferents de l'ionòfor i del DM o plastificant, mantenint fixa la concentració de la matriu (29 % en pes).

Tots els ESI construïts presentaren pendents nernstianes, amb valors dels seus LPD en el rang de 10^{-5} - 10^{-6} mol/dm³.

La sensibilitat dels mateixos no varia en les tres composicions de membranes estudiades; tanmateix, sí varia el LPD.

Pel que fa als coeficients de selectivitat potenciomètrics (K_{AB}^{Pot}) dels elèctrodes corresponents a la composició de membrana 2 (7 % en pes de l'ionòfor), per a un nivell de concentració de l'ió que interfereix de 10^{-2} mol/dm³, determinats pel mètode de les addicions, les majors interferències es van obtenir per als anions monovalents ClO_3^- , BrO_3^- , Br^- , Cl^- , Bz^- .

Mots clau: Elèctrode selectiu d'ions. Elèctrode de l'estat sòlid. Membrana de l'elèctrode de PVC. Ionòfor. Elèctrode selectiu de nitrat.

INTRODUCCION

Las sales cuaternarias de amonio han tenido gran aceptación como ionóforo en electrodos selectivos a aniones^(1, 2, 3).

El tiempo de vida (T_{vida}) de estos electrodos está determinado por la composición de la membrana líquida, tanto por las características de los grupos funcionales, las propiedades físicas de los disolventes mediadores^(4, 5); así como también por la relación de concentración de éste y el ionóforo, siendo este último quien limita el tiempo de vida de las membranas líquidas por la exudación al medio acuoso.

En este trabajo se evalúan siete electrodos selectivos de membrana líquida sobre un substrato polimérico, con partículas de un material conductor, que actúan como contacto interno, preparados de manera similar a los reportados en trabajos anteriores por Arada y Pérez^(6, 7, 8). La sensibilidad práctica de los electrodos puede ser afectada por el ionóforo, dependiendo de su capacidad a reconocer la especie determinada, si este exuda, además limita el tiempo de vida de la membrana.

Por el contrario el LPD y el coeficiente de selectividad potenciométrico, se ven influenciados grandemente por las características del plastificante empleado como ionóforo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las medidas se efectuaron en una celda de doble pared por la que circulaban agua termostazada a 25.0 ± 0.5 °C, utilizando un pH metro digital Pracitronic mV - 870 con una precisión de 0.1 mV.

Para la adición de volúmenes conocidos se emplearon micropipetas (de la HTL, volumen mínimo de 3 μ L y un volumen máximo de 100 μ L).

Se empleó un electrodo de referencia Ag/AgCl de doble unión de la marca Rusell modelo (90-00-29). Como solución de referencia interna se ha utilizado una suministrada por la misma marca (ref. 70-00-02) para el compartimiento externo se ha utilizado 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 | K_2SO_4 0.1 mol/dm³ || sol.invest. || memb. PVC | soporte. cond | $Cu_{(s)}$. Todos los reactivos utilizados tanto en la preparación de la membrana como en la evaluación de los electrodos fueron puros para análisis: cloruro de polivinilo (PVC) de Fluka, Tetrahidrofurano (THF) de Merck, Dibutil oftalato (DBP) de Riedel - de Haën, Dioctil oftalato (DOP) de Merck, Tributitil fosfato (TBP) de Fluka, Bis-2-etilhexil-Sebacato (DOS) de Fluka, 3-Nitro o-Xileno (NOX) de Aldrich, Tris-2-etilhexil-fosfato (TEHP) de Riedel de Haën, o-Nitrofenil octil éter (o-NPOE) de Fluka, Resina-epoxi (de Ciba-Geigy) con base grafito (de Merck). La Resina-epoxi conductora se preparó mediante la mezcla de Araldite M y Endurecedor HR y grafito en polvo. El agua utilizada a lo largo de todo el trabajo fue bidestilada con una conductividad por debajo de 2 μ S/cm.

Las soluciones de trabajo más concentradas fueron preparadas por pesada exactas de los sólidos correspondientes, previamente secados en una estufa. Las soluciones más diluidas se prepararon por dilución de las primeras.

Preparación del electrodo

La preparación del cuerpo del electrodo y la posterior aplicación de la membrana se ha llevado a cabo de una manera similar al método usado en la construcción de los electrodos selectivos "all-solid-state" para el ion amonio.⁽⁹⁾

La variación del potencial que se origina en el celda electroquímica cuando cambia la actividad del ion estudiado, se determina a través de la ecuación de Nernst.

$$E = E^{\circ} + S \log a_a \quad (1)$$

La calibración de los electrodos se realizó empleando el método de las adiciones⁽¹⁰⁾, determinando la actividad del ion principal por la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log f = \left(\frac{0.51 Z^2 I^{1/2}}{1} \right) + I^{1/2} \quad (2)$$

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

Una vez finalizada la calibración de los electrodos, la representación gráfica de los valores de potencial frente a $\log a_a$ permite obtener la curva de calibración del electrodo y de las sucesivas calibraciones se pueden calcular los parámetros de calibrado de interés, estos son: S, LPD.

El LPD representa el nivel inferior de la concentración posible a determinar con el ESI que se obtiene extrapolando las dos zonas lineales de la curva de calibración, a la zona Nerstiana (concentraciones altas) y a la zona de comportamiento no Nerstiano (concentraciones bajas).

Para el cálculo de los coeficientes de selectividad K_{AB}^{Pot} empleamos el método de las soluciones mezcladas⁽¹⁰⁾ basada en la ecuación de Nicolsky-Eisenman, definida en una situación en la que la actividad del ion interferente (a_B), en ausencia del ion principal, provoca una diferencia de potencial (E_B) igual a la diferencia de potencial (E_A) que originaría una disolución del ion principal de actividad (a_A). Según esto se cumple que:

$$E_A = E_B \quad (3)$$

siendo:

$$E_A = K + S \cdot \log a_A \quad (4)$$

$$E_B = K + S \cdot \log \left[a_A + K_{AB}^{Pot} \cdot a_B^{Z_A/Z_B} \right] \quad (5)$$

igualando estas dos ecuaciones se llega a la expresión:

$$K_{AB}^{Pot} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}} \quad (6)$$

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

El otro parámetro necesario para conocer K_{AB}^{Pot} es la actividad del ion interferente, este término se obtiene con la ayuda de la ecuación de Debye-Hückel.

TABLA I

Composición de las membranas en por ciento en peso.

COMPONENTES	MEMBRANA 1	MEMBRANA 2	MEMBRANA 3
IONÓFORO	4	7	10
D.M.	67	64	61
MATRIZ	29	29	29
D.M.: Disolvente mediador.			

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez calibrado los electrodos construidos por el método de las adiciones⁽¹⁰⁾, se procesan los datos experimentales en el paquete estadístico Statgraphics. Se aplicó el análisis de varianza de clasificación dobe con dos factores, uno de ellos la concentración del ionóforo y el otro el tipo de plastificante. La variable dependiente en su caso fue la S de la curva de calibración y en el otro caso fue el LPD.

Al valorar la pendiente, sólo hay diferencia estadística para los plastificantes, Tabla II(a) ($P < 0.01$); no hay diferencias entre las concentraciones ($P > 0.01$); las diferencias entre niveles son las siguientes.

Hay 4 grupos homogéneos:

DOS, NOX, DBP.

DOP, NOX, DBP.

TBP, o-NPOE.

TEHP.

Todos los electrodos presentaron respuestas Nerstianas con buenos límites de detección, los valores de los coeficientes de correlación obtenidos evidencian las buenas características de las rectas de calibrado para cada uno de los disolventes mediadores estudiados.

En la figura 1, puede observarse curvas de calibración representativas de las obtenidas para los electrodos correspondientes a la composición de membrana 2 (la que tiene un 7% de la concentración en peso del ionóforo, 29% del PVC y 64% del disolvente mediador).

El cálculo de los parámetros S y LPD, se realizó a partir de las curvas de calibración, ajustadas por mínimos cuadrados, lo mismo puede observarse en la Tabla III.

Los valores de pendientes son muy cercanos al valor teórico ($-59.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$); siendo la máxima variación respecto al teórico la obtenida con el ESI construido con el disolvente mediador NOX ($\Delta S = 3.8$), para la composición de membrana 2; siendo este ESI el de mayor sensibilidad gráfica.

TABLA II (a)

Análisis de varianza para la pendiente (S).

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADO (SC)	GRADO DE LIBERTAD (gl)	CUADRADO MEDIO (CM)	F	P
EFFECTOS PRINCIPALES	-	-	-	-	-
COL 1 (plastificantes)	272.861	6	45.4768	16.53	0.0000
COL 2 (concentración)	0.407053	2	0.203527	0.07	0.9287
RESIDUAL	264.108	96	2.75112	-	-
TOTAL	537.3376	104	-	-	-

TABLA II (b)
Análisis de varianza para el LPD.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS (SC)	GRADO DE LIBERTAD (gl)	CUADRADO MEDIO (CM)	F	P
EFFECTOS PRINCIPALES	-	-	-	-	-
COL 1 (plastificantes)	3.60104E-9	6	6.0017E-10	7.07	0.0000
COL 2 (concentración)	7.50275E-10	2	3.7513E-10	4.42	0.0145
RESIDUAL	8.15421E-9	96	-	-	-
TOTAL	1.25055E-9	104	8.4939E-11	-	-

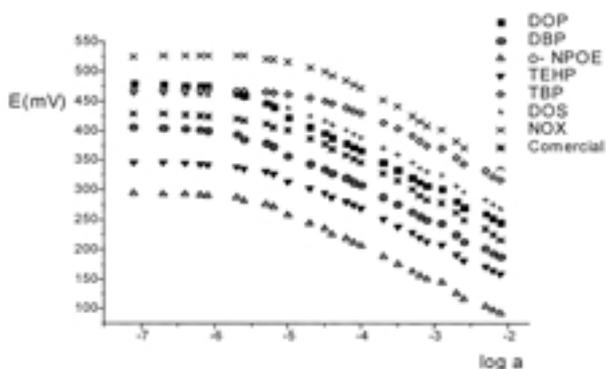


Figura 1. Curvas de calibración representativas de los electrodos construidos con la composición de membrana 2.

Todos los valores son notablemente aceptables desde el punto de vista de la ecuación de Nernst, para todas las composiciones de membrana preparadas.

En la Figura 1 se muestra además, la curva de calibración para un electrodo comercial a nitrato (127-V9 NO₃). Como puede observarse su comportamiento es similar a los reportados en este trabajo. Sus parámetros son los siguientes:

$$S = -57.2 \text{ mV} \cdot \text{déc}^{-1} \text{ y } \text{LPD} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Los valores del LPD obtenidos para los electrodos construidos siguen el siguiente orden en función del disolvente mediador empleado:

$$\text{DOP} < \text{TEHP} < \text{o-NPOE} < \text{DBP} (10^{-6}) < \text{NOX} (10^{-5}) < \text{TBP} < \text{DOS} (10^{-5}), \text{ todos en mol/dm}^3.$$

El mejor resultado se obtuvo con los electrodos en el que se empleó como disolvente mediador el DOP. El segundo

TABLA III

Parámetros de calibración de los electrodos construidos a una composición de membrana 2.

Parámetros	o-NPOE	TEHP	DBP	DOP	TBP	DOS	NOX
S (mV · déc ⁻¹)	-59.9 ± 0.9	-56.4 ± 0.8	-61.2 ± 0.2	-59.6 ± 0.4	-60.1 ± 0.41	-62.3 ± 0.35	-63.0 ± 0.4
r	0.99981	0.99923	0.99934	0.99945	0.99922	0.99922	0.99932
LPD (mol/dm ³)	8.49 · 10 ⁻⁶	7.79 · 10 ⁻⁶	9.59 · 10 ⁻⁶	5.30 · 10 ⁻⁶	2.43 · 10 ⁻⁵	3.61 · 10 ⁻⁵	1.52 · 10 ⁻⁵
Tvida (meses)	>6.0	3.0	>6.0	4.0	2.8	4.9	2.8
Sd (S)	2.21	2.1	1.24	0.81	0.99	0.72	2.61
Sd (S): desviación estándar de la pendiente. r: coeficiente de correlación.							

TABLA IV

Coefficiente de selectividad de los electrodos correspondientes a la composición de membrana 2, para un nivel de concentración de ion interferente de 10^{-2} mol/dm³.

Anión Intf.	o-NPOE	TEHP	DBP	DOP	TBP	DOS	NOX
Cl ⁻	$8.69 \cdot 10^{-3}$	$5.25 \cdot 10^{-3}$	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$4.85 \cdot 10^{-3}$	$3.51 \cdot 10^{-2}$	$8.17 \cdot 10^{-3}$	-
Br ⁻	$4.56 \cdot 10^{-2}$	$7.32 \cdot 10^{-2}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$	$8.04 \cdot 10^{-2}$	$2.03 \cdot 10^{-1}$	$7.42 \cdot 10^{-2}$	$1.12 \cdot 10^{-1}$
ClO ₃ ⁻	$9.91 \cdot 10^{-1}$	1.45	$5.61 \cdot 10^{-1}$	$6.02 \cdot 10^{-1}$	2.04	2.28	1.04
BrO ₃ ⁻	$7.20 \cdot 10^{-2}$	$3.71 \cdot 10^{-2}$	$4.69 \cdot 10^{-2}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	$8.95 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-2}$
IO ₃ ⁻	$5.22 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Bz ⁻	$4.23 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$2.94 \cdot 10^{-2}$	$4.51 \cdot 10^{-2}$	-	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$3.72 \cdot 10^{-2}$
SO ₄ ⁻²	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$6.66 \cdot 10^{-5}$	$4.77 \cdot 10^{-4}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$	-	$2.90 \cdot 10^{-4}$	$4.06 \cdot 10^{-4}$
CO ₃ ⁻²	$9.75 \cdot 10^{-4}$	-	$5.22 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-2}$	$6.60 \cdot 10^{-4}$	$4.38 \cdot 10^{-4}$
HPO ₄ ⁻²	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$	$9.96 \cdot 10^{-5}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-4}$	-
C ₂ O ₄ ⁻²	< 10^{-4}	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$5.69 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$3.77 \cdot 10^{-4}$	-
CrO ₄ ⁻²	$4.33 \cdot 10^{-1}$	$5.13 \cdot 10^{-4}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$5.17 \cdot 10^{-3}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	-

mejor valor fue el obtenido para los construidos con el disolvente TEHP.

La pendiente es el parámetro que se utiliza para juzgar el T_{vida} del electrodo.

No todos los ESI preparados presentaron un T_{vida} elevado, siendo los mayores T_{vida} los obtenidos con el o-NPOE, DBP; estos disolventes mediadores son los más polares^(6,7).

En principio la lipofilia de los mismos es suficiente para no exudar el disolvente mediador; pero en las membranas más polares, es posible que se facilite la difusión interna del ionóforo y este, que es el que exuda^(6,11), al penetrar en las capas más profundas de la membrana, tiene una concentración más homogénea y su concentración en la superficie externa de la membrana es menor.

Como la velocidad de exudación del mismo está relacionada con la variación de la concentración en el tiempo, al ser menor esta concentración, disminuye la velocidad de exudación del ionóforo; además, se establece un equilibrio con un movimiento de moléculas del ionóforo a suplir las que han exudado, manteniéndose el funcionamiento de la membrana y por tanto la vida útil del electrodo.

En la Tabla IV se aprecia que los aniones divalentes prácticamente no interfieren en la determinación del nitrato.

Por ello los electrodos construidos con los plastificantes TEHP, DOP, DBP, o-NPOE, DOS y TBP pueden ser utilizados con este propósito, para la determinación de nitratos sin interferencias significativas de los iones analizados. Un comportamiento semejante lo manifestaron los construidos con los plastificantes TEHP y DOP frente al anión CrO₄⁻². Las mayores interferencias se obtuvieron para los aniones monovalentes ClO₃⁻, BrO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, Bz⁻.

CONCLUSIONES

1. La concentración de ionóforo no influye en la pendiente ni en el LPD.
2. El plastificante no influye en la sensibilidad del electrodo, pero sí influye en el LPD, manteniendo el siguiente

orden creciente de este parámetro: DOP, DBP, NOX, DOS, TBP, o-NPOE, TEHP; por lo que podemos decir estadísticamente que el valor más bajo de actividad posible a determinar con estos electrodos se obtiene con el plastificante DOP.

3. Las mayores interferencias se obtuvieron para los aniones monovalentes ClO₃⁻, BrO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, Bz⁻.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sasaki, S.; Ando, Y.; Dejioma, M.; Arikawa, Y.; Karube, I.: *Anal. Letters*, **31(4)**, 555-567 (1998).
- (2) Smirnova, A.L.; Tarasevitch, V.N.; Rakhmêno, E.M.: *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 392-395 (1994).
- (3) Mohr, G.J.; Wolfbeis, O.S.: *Anal. Chim. Acta* **239-246** (1995).
- (4) Dielectric Constants Reference Guide. www.asiinstr.com.
- (5) Ammann, D.: «Ion Selective Microelectrodes. Principles. Desig and Applications». Ed. Springer-Verlag, Berlin (1986).
- (6) Pérez, L.; Alonso, Arada, M. de los A., J.; Tacoronte, J.E.: *Afinidad LV* **475**, 179-182 (1998).
- (7) Arada Pérez, M. De los A.: «Obtención y caracterización de los electrodos selectivos al ion nitrato a partir de sales cuaternarias de amonio». Tesis Doctora Universidad de la Habana, IMRE. Cuba (2002).
- (8) Arada, M. de los A.; Calvo, J.; Pérez, L.; Alonso, J.; Tacoronte, J.E.: *Revista Cubana de Química*, **1**, XL 80-85 (1999).
- (9) Martínez, E.: «Sensors potenciometric all- solid- state d'amoni i l seva conversió en biosensors d'urea construcció, evaluació aplicació». Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Barcelona (1990).
- (10) IUPAC: «Compendium of Analytical Nomenclature». Oxford, Pergamon Press, 168-173 (1978).
- (11) Arada, M. de los A.; Calvo, J.; Pérez, L.; Alonso, J.; Tacoronte, J.E.: *Revista Avances en Ingeniería Química*, **9**, 63-66 (2001).