

---

# *Estudio potenciométrico de la respuesta de una membrana líquida selectiva a plata*

**María de los A. Arada Pérez**

Departamento de Química. Universidad de Oriente. Patricio Lumumba S/N. 90500 Santiago de Cub

---

*Estudi potenciomètric de la resposta d'una membrana líquida selectiva a plata*  
*Potentiometric studies of the response of a silver-selective liquid membrane*

*Recibido: 23 de marzo de 2009; aceptado: 10 de septiembre de 2009*

## **RESUMEN**

Un electrodo selectivo de membrana de PVC basado en (5-(4-dimetilamino)benzilidin)rodanina como ionóforo fue fabricado para la determinación de ión Ag(I). El ESI exhibió respuesta nerstiana en el rango de  $1 \times 10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> con pendiente de 58,24 mV·déc<sup>-1</sup> y un límite de detección de  $9,77 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. El ESI mostró una gran preferencia para Ag(I) sobre otros iones con buena precisión. El coeficiente de selectividad fue determinado para Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II). El coeficiente de selectividad de esos iones está en el rango de  $7,2 \times 10^{-3}$ - $1,5 \times 10^{-3}$ .

**Palabras clave:** electrodo selectivo a plata, dioctilftalato (DOP), electrodo de membrana polimérica, membrana líquida.

## **SUMMARY**

A selective PVC membrane electrode based on Rhodanine (5-(4-Dimethylamino) benzylidene) as ionophore was fabricated for the determination of Ag(I) ions. The ESI exhibited Nerstian response over the range  $1 \times 10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> with a slope of 58,24 mV per decade change and

a detection limit of  $9,77 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. The ESI shows a greater preference for Ag(I) over other ions with good precision. The selectivity coefficients were determined for Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II). The selectivity coefficients of these ions are in the range of  $7,2 \times 10^{-3}$ - $1,5 \times 10^{-3}$ .

**Key words:** silver selective electrode, dioctylphthalate (DOP), polymeric membrane electrode, liquid membrane.

## **RESUM**

Es prepara un elèctrode selectiu de membrana de PVC, basat en (5-(4-dimetilamino)benzilidin)rodanina com ionòfor, per a la determinació d'ió Ag(I). El ESI exhibeix resposta nerstiana en el marge  $1 \times 10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mol/L amb pendent de 58,24 mV·déc<sup>-1</sup> i un límit de detecció de  $9,77 \times 10^{-7}$  mol/L. El ESI mostra una gran preferència per a Ag(I) sobre d'altres ions, amb bona precisió. El coeficient de selectivitat es determina per a Zn(II), Cu(II), Pb(II) i Cd(II). El coeficient de selectivitat d'aquests ions és troba en el marge  $7,2 \times 10^{-3}$ - $1,5 \times 10^{-3}$ .

**Mots clau:** elèctrode selectiu a plata, dioctilftalat, DOP, elèctrode de membrana polimèrica, membrana líquida.

## INTRODUCCIÓN

Los electrodos selectivos a iones han encontrado una extensa aplicación en diversos campos, tanto en estudios medioambientales, en análisis clínico, etc. La necesidad para la determinación altamente selectiva de ión plata proviene de su valor económico y su toxicidad a largo plazo para humanos y el ambiente. Esto conjuntamente con el uso común de plata en fotografía, la odontología, industria electrónica y aumentando sus aplicaciones en el campo de la medicina<sup>1</sup>, inevitablemente ha favorecido el desarrollo de un número relativamente grande de sensores del ión de plata basados en transportadores diferentes<sup>2-12</sup>. La mayor parte de los ionóforos empleados en la construcción de electrodos selectivos a plata, presentan en su estructura uno o más átomos de azufre<sup>13-15</sup>. El diseño de los mismos es simple, con un amplio rango de respuesta lineal, tiempos de respuesta cortos y buena selectividad en muchos casos. En este trabajo se presenta la respuesta potenciométrica de una membrana líquida polimérica selectiva a plata, con muy buenas características de respuestas de sus parámetros de calibración, así como de sus  $K_{AB}^{Pot}$  para los iones estudiados.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los reactivos químicos empleados fueron puros para análisis, para la preparación de las soluciones fueron secados en estufa a 115 °C y llevado a temperatura ambiente en desecador, luego pesados en balanza analítica Sartorius modelo BP 61S con sensibilidad de 0.1 mg. Las soluciones más diluidas se prepararon por dilución de las más concentradas. Se empleó en la preparación de la membrana cloruro de polivinilo (PVC) de Fluka, Tetrahydrofurano (THF) de Merck, Dioctilftalato (DOP) de Merck, 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 empleada fue bidestilada. La resistencia eléctrica del contacto epoxi-grafito se midió con un multímetro digital YFE modelo YF-2100. Las medidas de potencial se realizaron en un microprocesador pH/ión 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 ± 0,5 °C. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia (HI 5311) de doble unión líquida, saturado con AgCl; el compartimiento externo utiliza una solución de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

La composición de la celda electroquímica es la siguiente:

Ag/AgCl | KCl 0.1 mol/dm<sup>3</sup> | K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol/dm<sup>3</sup> || disolución de trabajo || membrana PVC | soporte conductor | Cu<sub>(s)</sub>

### Preparación del electrodo y la membrana

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 ión amonio<sup>16</sup>. La variación del potencial que se origina en la celda electroquímica cuando cambia la actividad del ión estudiado, se determina a través de la ecuación de Nernst.

$$E_A = const + S \log a_A \quad (1)$$

La composición de la membrana líquida en porcentaje en peso es la siguiente:

PVC 33 %, Plastificante (DOP) 61 % y el ionóforo (Rhodanine (5-(4-Dimethylamino) benzylidene)) 6% .

### Calibración y parámetros de calibración

Para la calibración de los electrodos se parte de 25 mL de agua bidestilada exactamente medidos, a los que se le adicionan volúmenes pequeños (μL) de las disoluciones del ión primario de 10<sup>-5</sup> – 1,0 mol/dm<sup>3</sup>; para obtener un intervalo de actividad del ión primario de 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>. El método utilizado fue el de la adición<sup>17</sup> y la actividad del ión principal se determina por la ecuación de Debye-Hückel (2).

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

donde:

f: coeficiente de actividad.  
I: fuerza iónica.  
Z : valencia.

La representación gráfica de los valores de potencial frente al log aA permite obtener la curva de calibración del mismo. De las sucesivas calibraciones se pueden calcular los parámetros de calibración establecidos por la IUPAC<sup>17</sup>: S, LIRL y el LPD (pendiente, límite inferior de respuesta lineal y límite práctico de detección).

### Estabilidad de la respuesta en el tiempo

Se empleó el método directo<sup>17</sup> para lo cual se partió de 25 mL del ión primario a una concentración de 10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>; se introdujeron los electrodos de trabajo en la celda de calibración y se accionó un cronómetro para medir el valor de potencial cada 5 segundos.

Para el cálculo de los coeficientes de selectividad  $K_{AB}^{Pot}$  empleamos el método de las soluciones mezcladas<sup>17</sup> basada en la ecuación de Nicolsky-Eisenman, definida en una situación en la que la actividad del ión interferente (AB), en ausencia del ión principal, provoca una diferencia de potencial (E<sub>B</sub>) igual a la diferencia de potencial (E<sub>A</sub>) que originaría una disolución del ión principal de actividad (a<sub>A</sub>). Según esto se cumple que:

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

siendo:

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

$$E = const + S \log \left[ a_A + K_{AB}^{pot} (a_B)^{Z_A/Z_B} \right] \quad (5)$$

igualando estas dos ecuaciones se llega a la expresión:

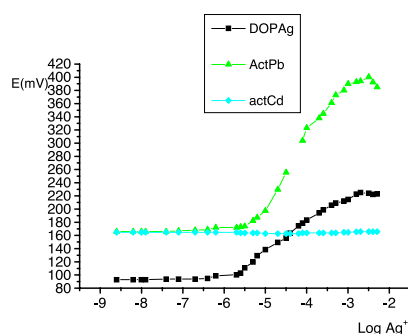
$$K_{AB}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (6)$$

La actividad del ión Ag (I) (aA) 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 ión principal. El valor de aA es el correspondiente al punto de intercepción 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 ión 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 (2).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez activados los electrodos construidos en diferentes soluciones patrón de concentración  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> de Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup>, fueron calibrados a través del método de las adiciones para el ión primario Ag(I). Las respuestas para los diferentes electrodos puede observarse en la figura 1.

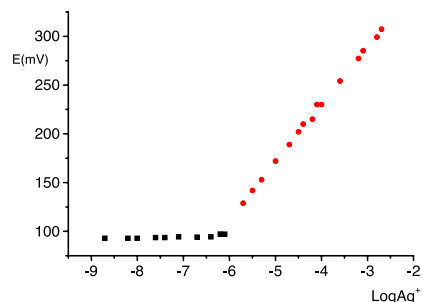


**Figura 1:** Curva de calibración del ESI a Ag(I), activado en solución  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> de plata, plomo y cadmio

Como puede observarse en la figura 1, el activado en cadmio y calibrado para plata no dió respuesta, más sin embargo el activado en plomo y calibrado para plata dió respuesta sobrenernstiana con pendiente sobre los 80 mV.déc<sup>-1</sup> y en el caso del activado en plata y calibrado para este ión dió muy buenos resultados, de ahí que el estudio se realizo para este ión como primario. En la tabla 1 se reportan los parámetros de calibración del ESI construido. En la figura 2 se representa una curva de calibración representativa del ESI selectivo a plata. El electrodo mostró un amplio rango de linealidad comprendido entre  $1 \times 10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>.

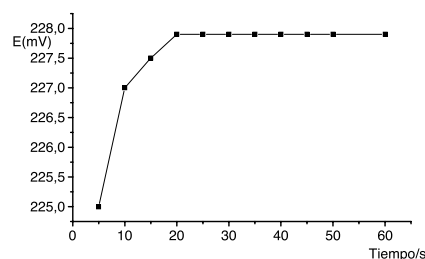
**Tabla 1:** Parámetros de calibración del ESI sensible a Ag (I)

ESIs	Ag (I)
S mV/déc-1	58,24 ± 0,78
LPD mol/dm3	9,77X10-7
LPD mol/dm3	2,02X10-6



**Figura 2:** Curva de calibración representativa del electrodo, activado y calibrado para Ag (I), por el método de las adiciones

Se determinó el tiempo de respuesta del electrodo a través del método directo, obteniéndose que la estabilidad de la respuesta se alcanza rápidamente, a los 20 segundos, como se observa en la figura 3.



**Figura 3:** Estabilidad de la señal en el tiempo, para una concentración de Ag<sup>+</sup> de  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>

La respuesta del electrodo frente a otros iones de interés se determinó a través del cálculo de los coeficientes de selectividad potenciométricos, empleando el método de las soluciones mezcladas, para una concentración fija del interferente de  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Los resultados aparecen reportados en la tabla 2. Como puede observarse para los iones estudiados, el valor de la  $K_{AB}^{Pot}$  está en el orden de  $10^{-3}$ , no resultando por los valores obtenidos fuertes interferentes.

**Tabla 2:** Coeficientes de selectividad potenciométricos, obtenido en este estudio empleando el método de las soluciones mezcladas

Ión Interferente	$K_{AB}^{Pot}$	Log $K_{AB}^{Pot}$	Log $K_{AB}^{Pot}$ Ref 18	Log $K_{AB}^{Pot}$ Ref 19
Zn (II)	$7,2 \times 10^{-3}$	-2,14	L3(-4,02), L4(-5,08), L5(-4,16), L6(-5,37)	$7,9 \times 10^{-3}$
Cu (II)	$3,1 \times 10^{-3}$	-2,50	L3(-3,70), L4(-4,53), L5(-3,80), L6(-4,07)	$1 \times 10^{-3}$
Pb (II)	$1,9 \times 10^{-3}$	-2,70	L3(-3,62), L4(-4,30), L5(-3,92), L6(-4,02)	$2,1 \times 10^{-3}$
Cd (II)	$1,5 \times 10^{-3}$	-2,82	L3(-3,54), L4(-4,81), L5(-4,02), L6(-4,46)	$3,2 \times 10^{-3}$

Donde:

- L3 trimethylene bis(N-methyl-N-phenyldithiocarbamate)
- L4 trimethylene bis(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamate)
- L5 tetramethylene bis(N-methyl-N-phenyldithiocarbamate)
- L6 tetramethylene bis(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamate)

Si comparamos los valores de los coeficientes de selectividad obtenido en este trabajo y los comparamos con los obtenidos para otros ionóforos sensibles a plata, veremos que los nuestros son comparables en orden a los obtenidos con el portador neutro cyclam(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)<sup>19</sup>, y muy superiores a los valores obtenidos con los bis(dialkyldithiocarbamates)<sup>18</sup>.

## CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en el estudio podemos afirmar que el electrodo construido exhibe respuesta nerstiana para el ion Ag<sup>+</sup>, con un amplio rango de respuesta lineal, mostrando una rápida estabilidad de su respuesta en el tiempo. Los valores obtenidos para los  $K_{AB}^{Pot}$  determinados para los iones estudiados, son comparables a los obtenidos por otros autores para ESI a plata con otros ionóforos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Guo, S.X.; Khoo, S.B. Highly Selective and Sensitive Determination of Silver (I) at a Poly(8-Mercaptoquinoline) Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis* 1999, 11, 891–898.
2. Shanhu Bao and Toshiaki Nombra. Silver –Selective sensor using an electrode separate Piezoelectric Quartz Crystal Modified with a Chitosan Derivation. *Anal. Sci.* 18, 881–885.2002.
3. Casabó, J.; Pérez-Jiménez, C.; Escriche, L.; Alegret, S.; Martínez- Fábregas, E.; Teixidor, F. Silver(I) Ion-Selective Electrodes Based on Dithiamacrocycles. *Chem. Lett.* 1990, (7), 1107–1108.
4. M.K. Amini, A. Rafi and I. Mohammadpoor-baltork. Silver-selective membrane electrode using 2-Mercaptobenzimidazole and 2- mercaptobenzothiazole carries. *Electrochemistry*, 35(11), 1795–1809.2002.
5. Liu, Y.; Zhao, B.T.; Chen, L.X.; He, X.W. Liquid Membrane Transport and Silver Selective Electrode Based on Novel Bis(3- Pyridinecarboxylate) Calix[4]arene as Ionophore. *Microchem. J.* 2000, 65(1), 75–79.
6. Su, C.C.; Chang, M.C.; Liua, L.K. New Ag and Pb2-Selective Electrodes with Lariat Crown Ethers as Ionophores. *Anal. Chim. Acta* 2001, 432(2), 265–271.
7. Zeng, X.; Weng, L.; Chen, L.; Leng, X.; Ju, H.; He, X.; Zhang, Z.Z. The Synthesis of Some Pyridyl Functionalized Calix[4]arenes as the Sensor Molecule for Silver Ion-Selective Electrodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 2001, (4), 545–549.
8. Mahajan, R.K.; Parkash, O. Silver(I) Ion-Selective PVC Membrane Based on Bis-Pyridine Tetramide Macrocycle. *Talanta* 2000, 52(4), 691–693.
9. Chen, L.; He, X.; Zhao, B.; Liu, Y. Calixarene Derivatives as the Neutral Carrier in Silver Ion-Selective Electrode and Liquid Membrane Transport. *Anal. Chim. Acta* 2000, 417(1), 51–56.
10. Chen, L.; Zeng, X.; Ju, H.; He, X.; Zhang, Z. Calixarene Derivatives as the Sensory Molecules for Silver Ion-Selective Electrode. *Microchem. J.* 2000, 65(2), 129–135.
11. Kimura, K.; Yajima, S.; Tatsumi, K.; Yokoyama, M.; Oue, M. Silver Ion-Selective Electrodes Using Coordinate Calix[4]arene Derivatives as Soft Neutral Carriers. *Anal. Chem.* 2000, 72(21), 5290–5294.
12. Chen, L.; Ju, H.; Zeng, X.; He, X.; Zhang, Z. Silver Ion-Selective Electrodes Based on Novel Containing Benzothiazoyl Calix[4]arene. *Anal. Chim. Acta* 2001, 437(2), 191–197.
13. Casabó, J.; Flor, T.; Romero, M.I.; Teixidor, F.; Pérez-Jiménez, C. Silver-Selective Membrane Electrodes Using Ayclic Dithia Benzene Derivative Neutral Carriers; Comparison with Related Macrocyclic Compounds. *Anal. Chim. Acta* 1994, 294, 207–213.
14. Liu, D.; Liua, J.; Tiana, D.; Honga, W.; Zhoua, X.; Yuba, J.C. Polymeric Membrane Silver-Ion Selective Electrodes Based on Bis(Dialkyldithiophosphates). *Anal. Chim. Acta* 2000, 416(2), 139–144.
15. Mashhadizadeh, M.H.; Shamsipur, M. Silver (I)-Selective Membrane Electrode Based on Hexathia-18-Crown-6. *Anal. Chim. Acta* 1999, 381(1), 111–116.
16. Martínez, E.: «Sensors potenciométricos all- solid- state d'amoni i la seva conversió en biosensors d'urea construcció, evaluació aplicació». Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Barcelona (1990).
17. IUPAC: «Compendium of Analytical Nomenclature». Oxford, Pergamon Press, 168-173 (1978).
18. Zhenning Yan , Yanqi Lub, Xia Li . Silver ion-selective electrodes based on bis(dialkyldithiocarbamates) as neutral ionophores. *Sens. Actuators. B* 122. 2007, 174–181.
19. Sil A., Ijeri V. S., Srivastava A. k. bis(dialkyldithiocarbamates) Coated-Wire Silver Ion-Selective Electrode Based in Silver Complex if Cyclam. *Anal. Sci.* 2001,17, 477-479.