

Construcción de dos tipos de electrodos selectivos para ion cloruro

Camargo N., y González G.

Laboratorio de Electroquímica, Ciclo Básico Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

Resumen

Se construyeron dos tipos de electrodos selectivos para ion Cl^- a base de AgCl y Ag_2S . Uno de ellos denominado Selectrodo, el cual consiste en una barra de carbón cuyos poros se impregnan de AgCl y Ag_2S . Se encontró una respuesta lineal en el intervalo de 10^{-1} a 10^{-3} M de ion Cl^- con una pendiente promedio de 57,20 mV/logC, siendo su vida útil de 30 lecturas al efectuar curvas de calibración del ión activo entre 10^{-1} y 10^{-6} M.

El segundo tipo de electrodo selectivo está constituido por una membrana homogénea preparada al someter la mezcla de AgCl y Ag_2S , en la relación 1:1 a 10 toneladas de presión y soportada en un cuerpo inerte, el cual contiene en su interior un electrodo de referencia para establecer el contacto eléctrico. Estos electrodos presentaron pendientes promedio de 57, 10 mV/logC. La vida útil se mantuvo durante más de 250 lecturas y el intervalo de linealidad se extendió a 10^{-4} M en comparación con los Selectrodos.

Se discute la interferencia causada por los iones Br^- , I^- y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sobre la respuesta de los electrodos selectivos de membrana.

De los tipos de electrodos selectivos construidos, el Selectrodo se recomienda para fines docentes demostrativos, mientras que el de membrana sólida muestra un comportamiento similar a los electrodos selectivos comerciales.

Palabras claves: Electrodos Selectivos, Selectrodo

Construction of two types chloridate ion selective electrodes.

Abstract

Two types of chloride ion selective electrodes were constructed from AgCl and Ag_2S . One of these electrodes, known as Selectrode consists of a porous carbon rod impregnated with AgCl and Ag_2S . Such electrode showed linearity within the range of 10^{-1} to 10^{-3} M Cl^- and a slope of 57.20 mV per p Cl^- , their life span being of 30 measurements when calibration graphs were obtained between 10^{-1} and 10^{-6} M Cl^- .

The second type chloride ion selective electrode is a homogeneous membrane which came up after AgCl and Ag_2S mixture was subjected to 10 tons of pressure in a 1:1 relation and then contacted through an internal reference electrode whose body is a cylinder made of teflon. These sensors showed mean slope values of 57.10 mV per p Cl^- . Life span of these electrodes surpassed 250 measurements and their linearity range was improved up to 10^{-4} M Cl^- compared to that shown by the Selectrode sensor.

Interference effect of Br^- , I^- and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion on the behaviour of the pellet membrane chloride ion selective electrode is discussed, Selectrodo ion selective electrode has been used for student laboratory

work, while the pellet membrane sensor shows similar behaviour to the observed in commercial chloride ion selective sensors.

Key words: Ion Selective electrodes, Selectrode.

Introducción

Los electrodos selectivos son sensores similares a los electrodos usados para medir pH y se fundamentan en la ecuación potenciométrica de Nernst. Su uso se ha extendido a cationes y aniones (1). La respuesta tipo Nernst de estos sensores obedece a que en su composición poseen el ion para el cual son selectivos, bien en forma de sal poco soluble en agua o combinado con compuestos orgánicos de alto peso molecular. Los electrodos selectivos a el ion Cl^- se ubica dentro de los primeros y han sido clasificados como electrodos selectivos de membrana sólida homogénea o heterogénea, según esté ausente o presente respectivamente un material inerte polimérico en la composición de la misma.

Como membrana homogénea constituyente de electrodos selectivo a iones Cl^- se ha usado AgCl fundido (2), precipitados de AgCl y Ag_2S (3), mezcla de Hg_2Cl_2 y HgS (4), que son sometidos a presión para formar una pastilla. Mientras que los materiales usados para preparar membranas heterogéneas han sido: Cloruro y polipirrol (5), NH_4Cl y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con copolímero de estireno (6). Al comparar los electrodos selectivos para ion Cl^- en función de los tipos de membrana reportados en la literatura (7) se observa que los de membrana homogénea son aproximadamente tres veces más estable que los de membrana heterogénea.

También se ha reportado electrodos selectivos para ion Cl^- que no poseen membrana denominadas Selectrodos, cuya parte activa se impregna en una barra de carbón previamente hidrofílica bien con teflón o con polietileno (8).

Dado el amplio uso de los electrodos selectivos para ion Cl^- a nivel industrial como monitores de la concentración de esta especie en aguas de procesos químicos (9), en la detección de derivados clorados (10), en el estudio de dispersión del flujo en sistemas de inyección (11) y en determinaciones analíticas en general; es

importante construir los electrodos selectivos con diseños orientados al uso particular de los mismos. Si se trata de sensores en flujos, sus membranas poseen características diferentes a las que se utilizan en condiciones estacionarias.

En este trabajo se presenta el diseño, construcción y pruebas electroquímicas de dos tipos de electrodos selectivos para ion Cl^- Uno de ellos con fines demostrativos didácticos denominado Selectrodo y el otro con membrana homogénea a base de $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ y con un electrodo de referencia interno a fin de establecer el contacto eléctrico, su utilidad es en condiciones estacionarias.

Parte Experimental.

Diseño de los Electrodos Selectivos: El cuerpo del sensor de membrana sólida consiste en un cilindro hueco de 8.00 cm. de longitud, un diámetro interno y externo de 0.12 y 0.16 cm. respectivamente; fabricado en plexiglas o en teflón, por tratarse de materiales inertes a varios solventes donde pueden usarse estos electrodos. La membrana del electrodo consiste en un disco de 0.13 cm de diámetro y 0.10 cm. de espesor; preparada mezclando precipitados de AgCl y Ag_2S (obtenidos a partir de reactivos grado analítico) en parte iguales y sometidos a 10 toneladas de presión en una prensa (PERKIN-ELMER). Se utilizó la mezcla en partes iguales para aumentar la conductividad del AgCl (3) y para disminuir el efecto de reducción causado por la luz. En la parte inferior del tubo se selló la membrana, con resina aislante (araldita), dejando únicamente un disco en contacto con la solución. El contacto eléctrico se hizo a través de un electrodo de referencia interno de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl .

El diseño del electrodo selectivo denominado Selectrodo consiste en una barra de grafito porosa, proveniente de ánodos de sacrificio, cilíndrica, maquinada a 5.00 cm. de longitud y 0.80 cm. de diámetro. El contacto

eléctrico se hizo con una conexión de acero colocada en la parte superior de la barra. En los poros de la parte inferior de la barra se formó químicamente Ag_2S y $AgCl$, por inmersión de la barra de grafito en soluciones de Na_2S , $NaCl$ y $AgNO_3$; controlando a su vez el tiempo de inmersión, como se describe más adelante. En la figura 1 se muestra un esquema de los electroodos construídos en este trabajo.

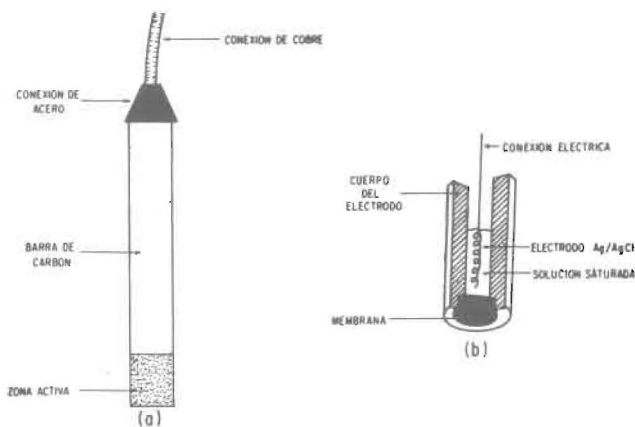


Fig 1. Esquema de los Electroodos Selectivos para Ion Cloruro

- a) Electrodo
- b) Electrodo de membrana homogénea

Procedimiento.

Construcción de los Electroodos Selectivos: La membrana fue preparada con la mezcla en partes iguales, de $AgCl$ y Ag_2S . El $AgCl$ se obtuvo puro por la reacción del $AgNO_3$ (solución concentrada) y el HCl (solución diluida) y el Ag_2S a partir de $AgNO_3$ y $Na_2S \cdot 9H_2O$ (soluciones concentradas). El rendimiento en la obtención de los precipitados de $AgCl$ y Ag_2S se comprobó al lavar las sales con agua desionizada hasta no detectarse la presencia del ion Ag^+ en el agua del lavado. Los precipitados fueron secados en la oscuridad a $110^\circ C$, triturados en un mortero de porcelana y pesados. Luego, se mezclaron y la mezcla se sometió a una presión de 10 toneladas. La membrana así preparada se selló al cuerpo del electrodo y en el interior de éste se colocó un

electrodo de referencia de $Ag/AgCl$ construído en el laboratorio (12).

Los Selectroodos se construyeron de barras de carbón procedentes de ánodos de sacrificio. La manera como se prepararon fue de la siguiente (13): las barras de carbón fueron sumergidas durante una hora en cada una de las siguientes soluciones saturadas: $Na_2S \cdot 9H_2O$ y $AgNO_3$. Se lavaron con agua destilada y desionizada, y se repitió su tratamiento en soluciones saturadas de $NaCl$ y de $AgNO_3$ lavándose nuevamente con agua destilada. Como consecuencia de lo anterior, se formó un precipitado de $AgCl-Ag_2S$ en los poros de la barra de grafito. Las barras se secaron en la oscuridad durante una hora a $110^\circ C$.

Resultados y Discusión

Tres electroodos de membrana homogénea y tres Selectroodos se sometieron a pruebas de reversibilidad, tiempo de respuesta y reproducibilidad. El primer tipo de electrodo mencionado también se estudió en presencia de interferencias.

El buen funcionamiento de un electrodo selectivo es función de su pendiente tipo Nernst, la cual es obtenida al efectuar las medidas de potencial en función de la concentración en soluciones de ion Cl^- entre 10^{-1} y $10^{-6}M$. Durante esta prueba también se midió el tiempo requerido para obtener lecturas estables para cada concentración (14). Se construyeron 6 curvas de calibración para los Selectroodos y 10 curvas para los electroodos de membrana. La figura 2 muestra curvas de calibración típicas obtenidas con ambos electroodos; donde se observa una respuesta lineal en el intervalo 10^{-1} a $10^{-3}M$ para los Selectroodos, extendiéndose hasta $10^{-4}M$ para los electroodos de membrana. La pendiente promedio fue de $57.20mV/\log C$, para ambos tipos de sensores, lo cual representa una exactitud de 97% con respecto al de la pendiente de Nernst ($59.16 mV/\log C$) a $20^\circ C$, demostrando así el buen funcionamiento de los electroodos construídos en este trabajo. Sin embargo, la concentración mínima detectable (Figura 2) es aproximadamente 4 veces menor al usar los electroodos selectivos con membrana.

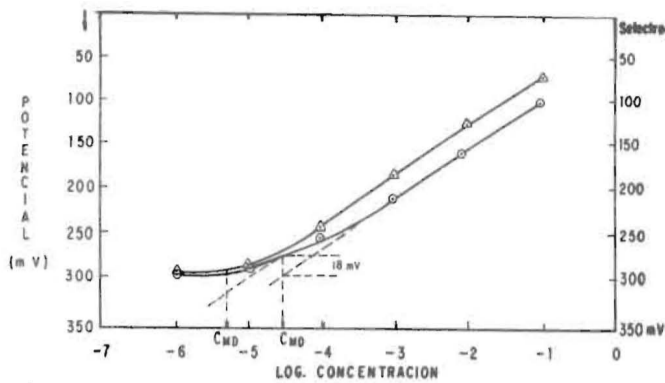


Fig 2. Curva de Calibración Típica de un Electrodo Selectivo para Ion Cloruro

○ Selectrodo
 ▲ Electrodo de membrana homogénea

El tiempo requerido para obtener un valor estable en la diferencia de potencial medida con los electrodos selectivos, es función de la resistencia de la membrana y de la ausencia de interferencias en el medio estudiado de allí la importancia de evaluar el tiempo de repuesta de estos sensores. Para lo cual se utilizó el método de inmersión (14). La curva obtenida al graficar los valores de potencial promedio vs tiempo promedio para cada concentración del ion Cl^- entre 10^{-1} y 10^{-6}M , se utilizó para obtener el tiempo de repuesta al 95% de estabilidad en la lectura del potencial. La figura 3 ilustra el comportamiento mostrado por los dos tipos de electrodos selectivos.

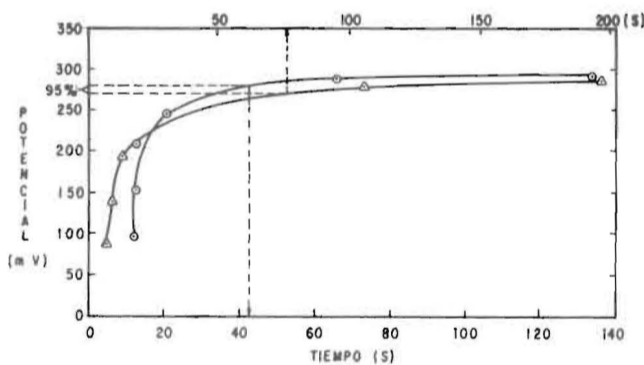


Fig 3 Curva Típica del Tiempo de Respuesta de un Electrodo Selectivo para un Ion Cloruro

● Selectrodo
 ▲ Electrodo de Membrana homogénea

Los electrodos de membrana exhibieron tiempos de respuesta entre 18.33 y 25.35 s,

mientras que los Selectrodos presentaron tiempos de respuestas promedio e igual 14.33 s. (14).

Tanto los Selectrodos como los sensores de membrana pueden recomendarse para ser utilizados como electrodos selectivos, ya que muestran un comportamiento de acuerdo a la ecuación de Nernst y un corto tiempo de respuesta. Sin embargo, la reproducibilidad en la preparación de estos diseños difiere, siendo para los Selectrodos de 64% y para los de membrana sólida 100% (14) lo cual podría atribuirse a fallas en la adherencia del precipitado activo a la barra de carbón, en el caso de los Selectrodos. Además, se comprobó que la región lineal de los Selectrodos comenzó a reducirse después de treinta lecturas: determinándose de esta manera su vida útil. En consecuencia, los Selectrodos se pueden utilizar a manera de demostración práctica con fines docentes; mientras que los electrodos de membrana conservan su región lineal después de 250 lecturas de potencial, lo cual permite ubicarlos dentro de los sensores con vida útil larga.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, solamente se continuó trabajando con el electrodo de membrana y los resultados siguientes, dado la reproducibilidad de este sensor, se obtuvieron solamente con un electrodo.

La precisión y exactitud de los resultados se estudió utilizando como valor real una solución patrón $5 \times 10^{-2}\text{M}$ de NaCl. En la tabla 1 puede observarse una desviación estándar de $1.94 \times 10^{-3}\text{M}$, lo cual indica buena precisión como era de esperarse; ya que se trabajó en el intervalo de respuesta lineal del sensor. El límite de confianza al 95% corresponde a $\pm 0.00137\text{M}$. La exactitud de la determinación fue de 96%. Estos resultados indican el buen comportamiento de los electrodos construidos y por lo tanto se procedió a estudiar el efecto de las interferencias sobre sus respuestas.

Cuando un electrodo selectivo va a ser utilizado para determinar la concentración del ion Cl^- en una muestra, además del ion de interés en la muestra se encuentran presente otros

TABLA 1
 PRECISION Y EXACTITUD DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS ELECTRODOS
 CONSTRUIDOS
 (VALOR REAL 5×10^{-2} M)

TIPO DE ELECTRODO	$M \times 10^3$ SEGUN CURVAS DE CALIBRACION	$\bar{X} \times 10^3$	σ_x 10^3	$t_{\alpha, \sigma}$ N $\times 10^3$	% ERROR
ELECTRODO SELECTIVO CON MEMBRANA	48.60 47.60 48.60 47.50 46.40 46.40 49.70 50.80 48.10		1.94	1.37	4.00

iones; los cuales pueden causar una mayor respuesta o pueden reaccionar con el ion Cl^- , disminuyendo su concentración. La figura 4 es una representación típica utilizada para la

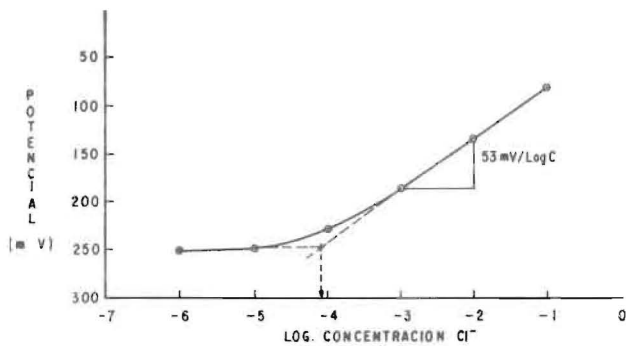


Fig 4.- Curva Típica para la determinación del Coeficiente Potenciométrico K_{Cl^-, Br^-}^{pot} de un Electrodo Selectivo para Ion Cloruro de Membrana homogénea para una concentración fija 10^{-5} M Br

obtención de los coeficientes potenciométricos de selectividad del electrodo construido.

En este trabajo se estudiaron las interferencias causadas por los iones Br^- , I^- y $S_2O_3^{2-}$, mediante la determinación de los coeficientes potenciométricos de selectividad del electrodo construido. En general, se observó que la presencia de las interferencias en las concentraciones señaladas en la tabla 2 se manifestó en la variación de los siguientes parámetros:

Disminución del valor del potencial con respecto a los obtenidos en ausencia de interferencias, lo cual se traduce en un error por exceso en la concentración del ion Cl^- reportado, debido posiblemente a que el electrodo también responde a los otros iones.

La pendiente de la curva tipo Nernst, bajó en un intervalo de 96.2 a 75.2% con respecto al valor experimental encontrado en ausencia de

TABLA 2
 EFECTO DE LA INTERFERENCIA CAUSADA POR LOS OTROS IONES SOBRE LA DETERMINACION DE ION Cl^-

ION INTERFERENCIA CONCENTRACION (M)	CONCENTRACION (M) Cl^-	Pot K_{Cl^-, i^*}
Br^- 10^{-5}	7.7×10^{-5}	7.80
I^- 10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.13
$S_2O_3^{2-}$ 10^{-3}	3.5×10^{-4}	0.35

$i^* = I^-, Br^-, S_2O_3^{2-}$ según el caso

interferencias, e igual a 57.2 mV/logC, como puede observarse en la figura 4.

Aumento del tiempo de respuesta del electrodo selectivo de 100 a 500% al tratarse de Br⁻ y S₂O₃⁼ respectivamente.

En la tabla 2, se aprecia el menor valor (0.35) de coeficiente de selectividad potenciométrico ($K_{Cl^-, S_2O_3^{=}}^{Pot}$) para el ion S₂O₃⁼ indicando que en la relación:

$$K_{Cl^-, S_2O_3^{=}}^{Pot} = \frac{[Cl^-]}{[S_2O_3^{=}]} = 0.35$$

Conocido el valor de $K_{Cl^-, I}^{Pot}$ se puede calcular la máxima concentración del ion interferencia i que es permitida en función de la concentración de ion Cl⁻. Si la misma excede la concentración límite, la muestra debe someterse a tratamiento químico previo al análisis del ion Cl⁻. Por ejemplo, si $K_{Cl^-, I}^{Pot} = 1.13$ indica que el contenido de I⁻ debe disminuirse en la muestra antes de analizar el ion Cl⁻. Si éste es menor que 10⁻¹ M, la concentración del ion I⁻ debe ser menor que 8.8 x 10⁻² M. Se encontró el siguiente orden de interferencia sobre la determinación del ion Cl⁻: Br⁻ > I⁻ > S₂O₃⁼.

Conclusiones

Los dos tipos de electrodos selectivos construidos presentan pendiente promedio similar, siendo útiles para detectar ion Cl⁻. Los Selectrodos exhibieron menor tiempo de respuesta promedio que los sensores de membrana sólida, pero la vida útil y la concentración mínima detectable fueron más corta y mayor, respectivamente, para los Selectrodos.

Se recomienda usar los Selectrodos con fines docentes demostrativos y los sensores de membrana sólida para mayor número de determinaciones del ion Cl⁻.

Se encontró el siguiente orden de interferencias: Br⁻ > I⁻ > S₂O₃⁼

Agradecimiento

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de L.U.Z. (CONDES) por el financiamiento para realizar este trabajo

Referencias

- 1.- Hara, H.; Horvai, G.; and Pungor, E.; *Analyst* 113, 1817-1820. 1988.
- 2.- Camman, K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Chemical Laboratory Practice. Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1979. P.P. 29-59.
- 3.- Vlasov, Yu; and Kocheregin, S.B. *Conference on Ion-Selective Electrodes*. Budapest. 1977.
- 4.- Marshall, G.B. and Midgley, D.; *Analyst*, 103, 55-62. 1978.
- 5.- Dong, S.; Sun, Z.; and Lu, Z. *Analyst*, 113 1525-1528, 1988.
- 6.- Oka, S.; Sibasaki, Y.; and Tahara, S.; *Anal. Chem.*, 53, 588-593. 1981.
- 7.- Nikolskii, B.P.; and Materova, E.A.; *Ion-Selective Electrode Rev.*, 7, 3-39. 1985.
- 8.- Jovanovic, V. M.; and Jovanovic M.S.; *Ion-Selective Electrode Rev.*, 8, 115-129. 1986.
- 9.- Wolfgang, F.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335 (8), 931-937. 1989.
- 10.- Márquez, M.; Calvo, A.; and De Rosa, M.; *Analyst* 114, 647-648. 1989.
- 11.- Van Staden, J. F.; *Analyst*. 115 581-585-1990.
- 12.- González, G.; *An Evaluation of Hydrodynamic Voltammetric Techniques for On - Line Monitoring*. Tesis de Ph.D; Imperial College of Science, Londres. 1978.
- 13.- Camargo, N.; *Consideraciones sobre la Construcción de Electrodos Selectivos para Ion Cl⁻*. Trabajo de Ascenso, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo 1987.
- 14.- Camargo N.; *Construcción de Electrodos Selectivos para Ion Cloruro*. Tesis de Maestría. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería. Maracaibo. 1989.

Recibido el 20 de Abril de 1990
En forma Revisada: 28 de Noviembre de 1991