

DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE PLATA Y VITAMINA B1, USANDO UN ESI DE MEMBRANA LÍQUIDA POLIMÉRICA

*Dra. María de los Á. Arada-Pérez¹, MCs. Leandro León-Duharte¹, Lic. Yoanys Pacheco-Ramírez¹,
Santiago Landazury-Yáñez², MCs. Ángel Fernández-Heredia²*

may@cnt.uo.edu.cu, lduharte@cnt.uo.edu.cu

¹Department of Analytical Chemistry, Eastern University of Cuba, Santiago de Cuba; ²Centro de Toxicología, Santiago de Cuba

● Resumen

Un nuevo electrodo selectivo a iones de membrana líquida polimérica, usando la 5-(4-dimetilamino) bencilidenrodanina como ionóforo, dioctilftalato como plastificante y cloruro de polivinilo como matriz, fue aplicado en la determinación de Ag^+ y de vitamina B1, usando el método potenciométrico. El electrodo selectivo a iones desarrollado presentó pendiente nernstiana para los iones Ag^+ en un amplio rango de concentración, con un límite de detección de $9,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, y exhibió buena reproducibilidad.

Palabras clave: sensores potenciométricos selectivo Ag (I), electrodo ion selectivo (ESI).

● Abstract

A new ion selective electrode of liquid polymeric membrane, using 5-(4-dimetilamino) bencilidenoRhodanine as ionophore, dioctylphthalate as plasticizer and Poly (vinyl chloride) as matrix was applied in the determination of Ag^+ and Vitamine B1, using method potentiometry. The ISE development presented nernstian response slope for Ag^+ ions over a wide concentration range with a detection limit of $9,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ and exhibited good reproducibility.

Keywords: silver I-selective potentiometric sensor; Ion-selective electrode (ISE).

● Introducción

Actualmente se tiene un gran interés en el desarrollo y aplicación de sensores potenciométricos para el análisis y estudio de contaminantes de diferentes especies en muestras biológicas, ambientales e industriales, debido a las ventajas que presentan los mismos, tales como: tiempo reducido de respuesta, buena selectividad, bajos límites de detección, amplios intervalos de respuesta, así como la sencillez y economía de estos dispositivos fácilmente miniaturizables.

Uno de estos contaminantes es la plata, y su naturaleza multipropósito hace importante su análisis y recuperación a partir de materiales residuales, aguas y otras muestras de importancia /1/.

Una variedad de técnicas volumétricas, espectrográficas, coulombimétricos, potenciométricos, métodos de análisis de flujo continuo con el empleo de detectores electroquímicos colorimétricas y polarográficas, son útiles para la determinación de plata en pruebas biológicas y abióticas /2, 3/, pero la absorción atómica y la espectroscopia de emisión de plasma son las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas para la determinación de niveles de plata en el aire, el suelo y el agua.

En general, la mayoría de las técnicas analíticas que actualmente se utilizan en la determinación cuantitativa de plata al nivel de trazas son sumamente caras y complicadas, por lo que los métodos potenciométricos con el empleo de los sensores potenciométricos ofrecen

una alternativa económica con respecto a los métodos anteriormente mencionados.

Realmente los sensores selectivos a plata no abundan, por lo que el estudio de nuevos ionóforos capaces de reconocer el ion Ag^+ de forma selectiva, resulta de interés /4, 16/.

La 5-(4-dimetilamino) bencilidenrodanina empleada como ionóforo en el sensor a plata utilizado, ha sido utilizada con anterioridad en la determinación cualitativa de este ion. Los iones Ag^+ , disponen de gran afinidad por centros de coordinación como azufre y nitrógeno, y el uso en electrodos selectivos a iones de ionóforos que contienen estos átomos permite que los mismos sean sensibles a este ion y su selectividad sea significativamente incrementada /17/. Estos elementos posibilitan el reconocimiento de Ag^+ empleando un sensor selectivo a Ag^+ de membrana líquida polimérica, conteniendo a la 5-(4-dimetilamino) bencilidenrodanina como ionóforo.

En este trabajo se construye y aplica un ESI a plata en la determinación de vitaminas B1 (Clorhidrato de tiamina), empleando un método indirecto.

● Materiales y métodos

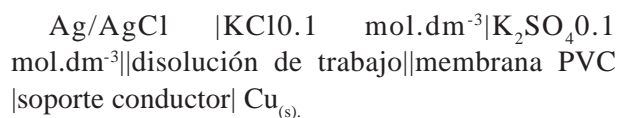
Todos los reactivos utilizados, tanto en la preparación de la membrana, como en la evaluación de los electrodos, fueron puros para análisis. Para la preparación de las soluciones fueron secados en estufa a 105°C y llevado a temperatura ambiente en una desecadora, luego pesados en balanza analítica Sartorius 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; tetrahidrofurano (THF) de Merck; dioctilftalato (DOP) de la Merck, resina-epoxi (de Ciba-Geigy) con base grafito (de Merck). La resistencia eléctrica del contacto epoxi: grafito se midió con un multímetro digital YFE modelo YF-2100.

El agua utilizada en la investigación fue bidestilada. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo Ag/AgCl de doble unión (HI 5311); como solución de referencia interna se utilizó una suministrada por la

misma marca. Para el compartimiento externo se ha usado una solución de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Las medidas de potencial se efectuaron en una celda sencilla a temperatura ambiente, empleando un pH-metro digital Oakton.

La composición de la celda electroquímica es la siguiente:



Para la construcción de los ESIs se utilizó elementos que son partes de una jeringuilla desechable, un cable coaxial, un soporte de resina epoxi conductora y una membrana.

La composición de la membrana líquida en por ciento en peso es: matriz (PVC) 35 %, sensor (5-(4-dimetilamino) benciliden) Rodanina) 5 % y disolvente mediador (DOP) 60 %.

En la figura 1 puede observarse la celda empleada en las determinaciones.

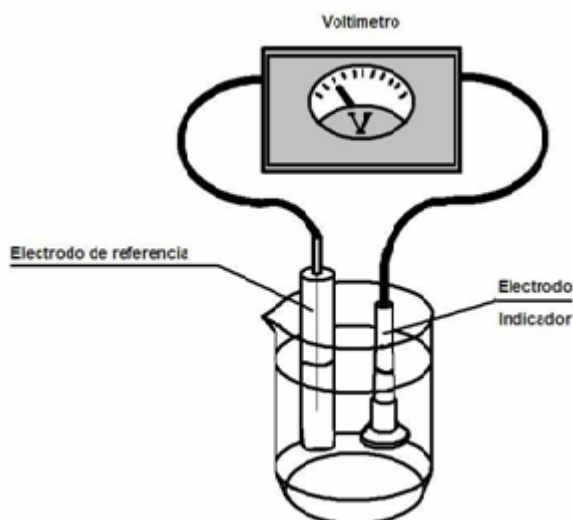


Fig. 1 Celda empleada para la determinación de plata.

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 ion primario de $10^{-5} - 1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$; para obtener un intervalo de actividad del ion primario de $10^{-9} - 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$. El método utilizado fue el de la adición /18/ y la actividad del ion principal se determina por la ecuación de Debye-Hückel (1).

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

donde:

f : Coeficiente de actividad, I : fuerza ionica, 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 /18/: S, LIRL y el LPD (pendiente, límite inferior de respuesta lineal y límite práctico de detección).

Estandarización potenciométrica de solución de $AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fue preparada una solución de $AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, se tomaron 5 mL de la misma y se transfirieron a un vaso de precipitados de 30 mL; se introdujeron los electrodos (referencia y electrodo de plata de primera clase como electrodo indicador). La solución fue titulada con solución estándar de NaCl $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Esta experiencia fue realizada por triplicado.

Preparación de la solución de tabletas de vitamina B_1

Fueron tomadas aleatoriamente veinte tabletas de vitamina B_1 de 220 mg del lote 8024 con fecha de fabricación 09/08 y fecha de vencimiento 09/11. Las

$$\%Cl^- = \frac{V(AgNO_3) \cdot C(AgNO_3) \cdot 70,9}{m_{muestra}} \quad (3)$$

donde:

$\%Cl^-$: contenido de cloruro en tabletas de vitamina B_1 expresado en por ciento

$V(AgNO_3)$: volumen de equivalencia de solución valorante expresado en mL

$C(AgNO_3)$: concentración de la solución valorante arrojada de la estandarización expresada en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$M(Cl)$: masa molar del cloro expresada en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

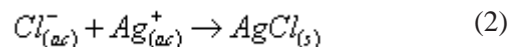
mismas fueron pesadas con exactitud y pulverizadas. Una porción de polvo (acerca de 4 g) fue pesado en balanza analítica y disuelto en la menor cantidad de agua. La solución resultante fue transferida cuantitativamente a un frasco volumétrico de 200 mL, y enrazada con agua destilada.

Determinación del contenido de vitamina B_1

De la solución de polvo de tabletas de vitamina B_1 preparada, se tomaron 10 mL y transferidos cuantitativamente a un vaso de precipitados de 25 mL. Se introdujeron los electrodos (referencia e indicador). La solución fue titulada con la solución de $AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ estandarizada anteriormente. Los resultados fueron expresados en por ciento.

Esta experiencia se realizó por triplicado y fueron utilizados como electrodos indicadores el electrodo de plata de primera clase y dos de los ESIs construidos. El punto final de la valoración fue determinado potenciométricamente.

La reacción química que ocurre es la siguiente:



Teniendo en cuenta el análisis elemental del clorhidrato de tiamina, es posible utilizar el contenido de cloruro en las tabletas para determinar el contenido de vitamina B_1 en las mismas a través de las siguientes ecuaciones:

$m_{muestra}$: masa de polvo de tabletas expresada en gramos pesada para preparar la solución de tabletas de vitamina B_1 .

Luego de conocido el contenido de cloruro es posible determinar el contenido de vitamina B_1 en tabletas a través de la siguiente ecuación:

$$\%B_1 = \%Cl^- \cdot \bar{m}_i \cdot 0,095 \quad (4)$$

donde:

$\%B_1$: contenido de vitamina B_1 como producto puro en tabletas, expresado en por ciento

%Cl: contenido de cloruro en tabletas de vitamina B₁ expresado en por ciento

\bar{m}_t : masa promedio de tabletas expresada en miligramos.

Los resultados son comparados con los resultados del contenido de vitamina B₁ realizados por especialistas de la Empresa Laboratorio Farmacéutico Oriente de Santiago de Cuba. Este análisis se ha llevado a cabo utilizando el método espectrofotométrico.

● Resultados y discusión

Los ESIs construidos para el trabajo fueron calibrados y se les determinaron sus parámetros de calibración antes de su uso, empleando el método de las adiciones recomendado por la IUPAC /18/, los mismos presentaron pendientes nernstiana ($58,2 \pm 0,8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), como PLD y LIRL en el orden de 10^{-7} y 10^{-6} mol/dm^3 , respectivamente.

Aplicación de los ESIs construidos

Con el fin de comprobar la aplicabilidad de los ESI construidos, se emplearon como electrodos indicadores en la realización de valoraciones potenciométricas para la determinación de plata en una solución patrón de AgNO₃ y para la determinación de vitamina B₁ en tabletas haciendo uso de un electrodo de referencia Ag/AgCl de doble unión.

Determinación del contenido de vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁ (clorhidrato de tiamina)

Estandarización potenciométrica de solución de AgNO₃, $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$

Los resultados de la estandarización de la solución de AgNO₃, $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ con un electrodo indicador de plata de primera clase se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 1. ESTANDARIZACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE SOLUCIÓN DE AgNO₃

	$c(\text{AgNO}_3) (\text{mol.dm}^{-3})$
<i>Réplica 1</i>	0,049 8
<i>Réplica 2</i>	0,049 7
<i>Réplica 3</i>	0,049 8
<i>Media (mol.dm⁻³)</i>	0,049 8
<i>SD (mol.dm⁻³)</i>	0,000 05

donde:

Media: concentración promedio de la solución de AgNO₃

SD: desviación estándar.

En la misma puede observarse la poca dispersión que existe en los datos obtenidos, así como la poca diferencia que se halla entre los valores de concentración obtenidos y la concentración deseada para la realización de los análisis posteriores. La solución preparada tiene un valor medio de

concentración de $4,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$. La masa promedio de tabletas fue 222 mg. Del polvo obtenido de la pulverización de las tabletas fue pesada una masa de 3,999 9 g.

En la siguiente figura puede observarse la similitud gráfica entre las curvas de valoración obtenidas utilizando los ESIs construidos y el electrodo de plata de primera clase como electrodos indicadores. El punto de equivalencia pudo ser explícitamente definido de forma gráfica haciendo uso de estas curvas.

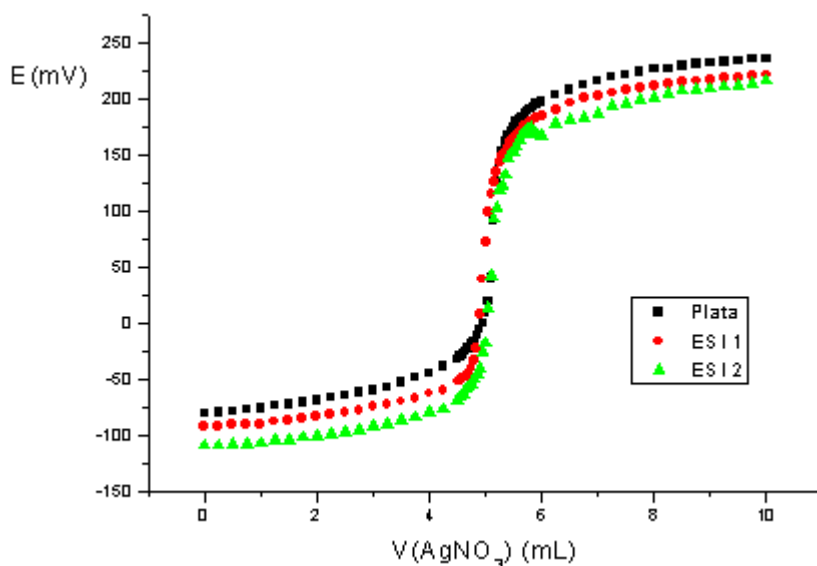


Fig. 2 Curvas de valoración obtenidas del análisis de cloruro en tabletas de vitamina B₁ en solución acuosa.

En la siguiente tabla se reportan, expresados en por ciento, los resultados obtenidos del contenido de cloruro en tabletas de vitamina B₁ de 220 mg calculado por la ecuación (3).

TABLA 2. CONTENIDO DE CLORURO EN TABLETAS DE CLORHIDRATO DE TIAMINA

Aspecto	Cl ⁻ (%) Plata	Cl ⁻ (%) ESI 1	Cl ⁻ (%) ESI 2
Réplica 1	4,52	4,55	4,69
Réplica 2	4,53	4,61	4,61
Réplica 3	4,58	4,52	4,60

donde:

Cl⁻ (%) Plata: Contenido de cloruro en tabletas de Vitamina B₁, expresado en por ciento, obtenido por valoración potenciométrica utilizando un electrodo de plata de primera clase como indicador.

Cl⁻ (%) ESI 1 y Cl⁻ (%) ESI 2: contenido de cloruro en tabletas de vitamina B₁, expresado en por ciento, obtenido por valoración

potenciométrica utilizando dos electrodos selectivos a iones construidos como electrodos indicadores.

En la siguiente tabla se reportan, expresados en por ciento, los resultados obtenidos del contenido de vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁, calculados por la ecuación (4), así como los principales parámetros estadísticos descriptivos de los mismos; además de los resultados obtenidos por los especialistas.

TABLA 3. CONTENIDO DE VITAMINA B₁ EN TABLETAS DE VITAMINA B₁

<i>Aspecto</i>	<i>B₁ (%) Plata</i>	<i>B₁ (%) ESI 1</i>	<i>B₁ (%) ESI 2</i>	<i>B₁ (%)espect</i>
<i>Réplica 1</i>	94,59	95,33	98,11	95,39
<i>Réplica 2</i>	94,76	96,43	96,08	96,85
<i>Réplica 3</i>	95,86	94,59	96,43	96,11
<i>Media (%)</i>	95,07	95,45	96,87	96,12
<i>SD (%)</i>	0,689	0,926	1,085	0,730
<i>C_v (%)</i>	0,73	0,97	1,12	0,76
<i>IC (%)</i>	± 1,71	± 2,30	± 2,70	± 1,81

donde:

B₁ (%) Plata: contenido de vitamina B₁ en tabletas de Vitamina B₁, expresado en por ciento, obtenido por valoración potenciométrica utilizando un electrodo de plata de primera clase como indicador.

B₁ (%) ESI 1 y B₁ (%) ESI 2: contenido de vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁, expresado en por ciento, obtenido por valoración potenciométrica utilizando dos electrodos selectivos a iones construidos como electrodos indicadores.

B₁ (%)espect: contenido de vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁, expresado en por ciento, obtenido por especialistas de la Empresa Laboratorio Farmacéutico Oriente.

Media: contenido de vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁ promedio, expresado en por ciento.

SD: desviación estándar expresada en por ciento.

C_v: coeficiente de variación expresado en por ciento.

IC: intervalo de confianza expresado en por ciento.

En la tabla puede observarse la similitud entre los resultados obtenidos en las determinaciones haciendo

uso de los ESIs, el electrodo de plata de primera clase y por el análisis de los especialistas.

Los valores de los coeficientes de variación se encuentran alrededor del 1 %, lo que indica la poca dispersión de los datos alrededor del valor promedio.

Con el objetivo de analizar matemáticamente la similitud de los datos obtenidos, se realizó una comparación múltiple de muestras. El análisis de las dispersiones arroja un valor del contraste C de Cochran: 0,386 989 y un p-valor de 0,921 436; el cual es mayor que el nivel de significación ($\alpha=0,05$). De esto puede inferirse que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las dispersiones de los resultados obtenidos haciendo uso de los ESIs, el electrodo de plata de primera clase y de estos con los resultados obtenidos por los especialistas para un nivel de confianza del 95 %.

La tabla ANDEVA (Análisis de varianza) obtenida de este análisis arroja un p-valor de 0,135 8 el cual es mayor que el nivel de significación ($\alpha=0,05$) lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios, haciendo uso de los ESIs, el electrodo de plata de primera clase y de estos con los resultados obtenidos por los especialistas para un nivel de confianza del 95 %. El

método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de la diferencia más francamente significativa de Tukey (HSD).

Por otra parte, la bibliografía consultada plantea que el contenido de vitamina B₁ como producto puro en tabletas debe de estar entre 90 % y 110 %, y es posible constatar que los resultados obtenidos del contenido de vitamina B₁ se encuentran dentro de este rango.



Conclusiones

De estos resultados puede inferirse que es posible utilizar los electrodos construidos como electrodos indicadores para la determinación de Ag⁺ en solución patrón, así como electrodos indicadores para la determinación vitamina B₁ en tabletas de vitamina B₁.



Bibliografías

1. IZATT, R. M. *et al.* "Separation of Silver from other Metal Cations Using Pyridone and Triazole macrocycles in Liquid Membrana Systems". *Anal. Chem.* 60 (1988), 1694-1699.
2. RAINS, T., R. WATTERS, M. EPSTEIN. "Application of Atomic Absorption and Plasma Emission Spectrometry for Environmental Analysis". *Environment International*. 1984, 10, 163-168.
3. APHA: *Standard Methods for Examination of Water and Wastes*. 17 Edition, (1989).
4. GUO, S. X., S. B. KHOO. Highly Selective and Sensitive. Determination of Silver (I) at a Poly(8-Mercaptoquinoline). Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*. 1999, 11, 891-898.
5. BAO, S., T. NOMBRA. "Silver-Selective Sensor Using an Electrode Separate Piezoelectric Quartz Crystal Modified with a Chitosan Derivation". *Anal. Sci.* (2002), 18, 881-885.
6. CHEN, L., X. ZENG, H. JU, X. HE, Z. ZHANG. "Calixarene Derivatives as the Sensory Molecules for Silver Ion-Selective Electrode". *Microchem. J.* 2000, 65(2), 129-135.
7. KIMURA, K., S. YAJIMA, K. TATSUMI, M. YOKOYAMA, M. OUE. "Silver Ion-Selective Electrodes Using Coordinate Calix[4]arene Derivatives as Soft Neutral Carriers". *Anal. Chem.* (2000), 72(21), 5290-5294.
8. CHEN, L., H. JU, X. ZENG, X. HE, Z. ZHANG. "Silver Ion-Selective Electrodes Based on Novel Containing Benzothiazolyl Calix[4]arene". *Anal. Chim. Acta.* (2001), 437(2), 191-197.
9. CASABÓ, J., T. FLOR, M. I. ROMERO, F. TEIXIDOR, C. PÉREZ-JIMÉNEZ. "Silver-Selective Membrane Electrodes Using AyclicDithia Benzene Derivative Neutral Carriers; Comparison with Related Macrocyclic Compounds". *Anal. Chim. Acta.* 1994, 294, 207-213.
10. LIU, D., J. LIUA, D. TIANA, W. HONGA, X. ZHOUA, J. C. YUBA. "Polymeric Membrane Silver-Ion Selective Electrodes Based on Bis (Dialkyl)dithiophosphates". *Anal. Chim. Acta.* (2000), 416(2), 139-144.
11. MASHHADIZADEH, M. H., M. SHAMSIPUR. "Silver (I)-Selective Membrane Electrode Based on Hexathia-18-Crown-6". *Anal. Chim. Acta.* (1999), 381(1), 111-116.
12. MARTÍNEZ, E. "Sensorspotenciometricall- Solid- Stated' Amoni i la sevaconversió en biosensorsd'ureaconstrucció, evaluacióaplicació". Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Barcelona. 1990.
13. GUO, S. X., S. B. KHOO. "Highly Selective and Sensitive. Determination of Silver (I) at a Poly(8-Mercaptoquinoline) Film Modified Glassy Carbon Electrode". *Electroanalysis*. 1999, 11, 891-898.
14. ZENG, X., L. WENG, CHEN, L., X. LENG, H. JU, X. HE, Z. ZHANG. "The Synthesis of Some Pyridyl Functionalized Calix[4]arenes as the Sensor Molecule for Silver Ion-Selective Electrodes". *J. Chem. Soc. PerkinTrans.* 2001, 2(4), 545-549.
15. MAHAJAN, R. K., O. PARKASH. "Silver(I) Ion-Selective PVC Membrane Based on Bis-Pyridine TetramideMacrocycle". *Talanta*. 2000, 52(4), 691-693.
16. CHEN, L., X. HE, B. ZHAO, Y. LIU. "Calixarene Derivatives as the Neutral Carrier in Silver Ion-Selective Electrode and Liquid Membrane Transport". *Anal. Chim. Acta.* (2000), 417(1), 51-56.
17. DAUBINET, A. Thesis by Doctor of Philosophy. "Design, Synthesis and Evaluation of Silver-Specific Ligands". Department of Chemistry. Rhodes University. 2001.
18. IUPAC: "Compendium of Analytical Nomenclature". Oxford, Pergamon Press. 1978, págs. 168-173.