

Electrodo selectivo de sulfuro de plata: Preparación y algunas aplicaciones

M.C. Barbas Arribas*, M.I. Gómez del Rio*
P. Sánchez Batanero**.

* Universidad Complutense, Madrid.

** Universidad de Valladolid.

This paper deals with the preparation of a silver sulphide membrane electrode of easy handling. The influence of some variations on its composition such as the kind of polymeric matrix or internal conductor are studied.

Then, some applications of this electrode are presented such as chloride traces determination in several samples of commercial uses.

Keywords: *Silver sulphide membrane electrode, preparation and some applications.*

Continuando en la línea de investigación ya iniciada en nuestro Departamento con la puesta a punto del electrodo selectivo de $\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ ¹, se ha llevado a cabo la preparación de un electrodo selectivo de Ag(I) , mediante la dispersión de una sal poco soluble, Ag_2S , en una matriz polimérica inerte adherida a un conductor.

Estos electrodos presentan una respuesta de primer orden para el ion Ag(I) , ya que la red cristalina del Ag_2S posee defectos, principalmente de tipo Frenkel, que permiten la movilidad iónica en su interior, estableciéndose un flujo de iones Ag(I) desde la membrana hacia la disolución y viceversa, que produce en la interfase sólido-líquido un potencial dependiendo de la actividad del ion Ag(I) en la disolución de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = \text{cte} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Al término a_{Ag^+} contribuyen en realidad tres factores: la actividad de plata libre en disolución $a_{\text{Ag}^+(s)}$, la actividad α de los defectos y la actividad originada por la disolución de la membrana $a_{\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{S})}$. Como para el Ag_2S , $\alpha \gg a_{\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{S})}$, el límite inferior de la respuesta Nernstiana del electrodo se alcanza cuando $a_{\text{Ag}^+(s)} > \alpha$ y el potencial deja de variar linealmente con el logaritmo de la actividad de la plata libre en disolución.

Aunque los electrodos selectivos con membrana de Ag_2S han sido ampliamente estudiados^{2,3}, el propósito de la presente investigación se ha centrado en desarrollar un tipo de electrodos de fácil preparación y manejo, sin electrolito interno, así como en estudiar la influencia que pueden ejercer en su respuesta variables tales como el tipo de matriz polimérica o el conductor interno empleados.

A continuación se describen algunas de las aplicaciones de estos electrodos, que ponen de manifiesto el amplio campo de trabajo existente para los mismos, no limitándose a la determinación de Ag(I) , sino también a la de otros iones que reaccionen con los componentes de la membrana, dando respuestas de segundo y tercer orden.

Así, en el caso de un catión M^{n+} que reaccione con el ion S^{2-} liberado por la membrana, la $a_{\text{M}^{n+}}$ influye en el potencial según:

$$E = \text{cte} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{s(\text{Ag}_2\text{S})}}{\frac{K_{s(\text{M}_2\text{S}_n)}^{1/n}}{(a_{\text{M}^{n+}})^2}} = \text{cte}' + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^{n+}]$$

Análogamente, para un anión X^{n-} que reaccione con la Ag(I) de la membrana, se obtiene una expresión:

$$E = \text{cte} + \frac{RT}{F} \ln \sqrt[n]{\frac{K_{a(\text{Ag}_n\text{X})}}{a_{\text{X}^{n-}}}} = \text{cte}' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{X}^{n-}]}$$

Esta propiedad del electrodo ha sido aplicada a la determinación de cloruros en distintas muestras.

Experimental

Equipo y reactivos

Los electrodos empleados han sido: electrodo selectivo de Ag_2S como indicador, preparado en nuestros laboratorios como se describe posteriormente, y un electrodo saturado de calomelanos como referencia, unido a la disolución mediante un puente de agar-agar saturado de KNO_3 .

En cuanto al instrumental de medida, se ha empleado un pH-metro digital CRISON digit 501 para la medida de potenciales y un pH-metro AMEL mod. 330 para la medida de pH.

Se han utilizado reactivos de pureza analítica (Merck). Las disoluciones de AgNO_3 se protegieron de la luz y todas se ajustaron a fuerza iónica 0,1M con KNO_3 .

Preparación de los electrodos

El precipitado de Ag_2S que se utiliza para la activación de los electrodos, se obtuvo por los procedimientos siguientes:

- Precipitación homogénea con tioacetamida ⁴
- Precipitación homogénea con tiosulfato sódico ⁴
- Precipitación clásica con sulfuro sódico ⁴

El producto obtenido, siguiendo los tres procedimientos, se lava con agua caliente y se deja secar al aire. Una vez pulverizado finamente el Ag_2S , se lleva a cabo su incorporación a la matriz polimérica que actúa de soporte.

Para este fin, hemos empleado cloruro de polivinilo (P.V.C.) disuelto en tetrahidrofurano y poliestireno y polimetacrilato disuelto en cloroformo. De todos ellos, el que presenta mejores propiedades de adherencia al hilo conductor y facilidad de manipulación es el P.V.C., mientras que el polimetacrilato no sirve para este propósito porque forma una especie de espumas inmiscibles con el precipitado y sin ninguna adherencia.

El procedimiento seguido es: se disuelve el P.V.C. en tetrahidrofurano, se añade el sulfuro de plata y cuando la mayor parte del disolvente se ha evaporado, formándose una pasta, se recubre con ella un hilo de plata, oro o platino.

Resultados y discusión

Se ha realizado un estudio comparativo de la influencia de las distintas variables sobre la respuesta del electrodo: método de precipitación, naturaleza de la matriz polimérica, relación peso de la sustancia electroactiva/peso del soporte inerte, naturaleza del conductor, etc.

En primer lugar, se ha comprobado que los métodos de precipitación empleados no tienen influencia apreciable sobre la respuesta del electrodo siendo todos ellos igualmente satisfactorios.

A continuación se varió la naturaleza de la matriz polimérica, logrando preparar electrodos convenientemente recubiertos, sólo cuando se utilizaba P.V.C.

Respecto a la relación Ag_2S /soporte inerte, se ha comprobado que mientras que la proporción de sustancia electroactiva sea la suficiente para formar la película lo más homogénea posible, la relación no influye en la respuesta, adoptándose en la práctica la de 7/1.

Como conductor, se emplearon hilos de plata, oro y platino, comprobándose que tampoco la naturaleza del contacto interno, influye en la respuesta de estos electrodos.

En la figura 1, se representa la recta de calibrado típica obtenida con un electrodo de hilo de plata, recubierto con Ag_2S incorporado a P.V.C. en proporción 7/1. La fuerza iónica se mantuvo constante a un valor 0,1M utilizando KNO_3 y el pH a un valor aproximadamente de 4,0; en estas condiciones se obtiene una recta de pendiente 60 mV y presenta un «límite de detección» de $1,0 \cdot 10^{-6}\text{M}$ calculado, según indica la I.U.P.A.C.⁵, como la concentración del ion para la que el potencial del electrodo se desvia en $18/n$ mV de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica de calibrado. El «límite Nernstiano» definido como el valor más bajo de la concentración del ion a determinar para el que la representación del potencial frente al logaritmo de la concentración empieza a apartarse de la linealidad, $5,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

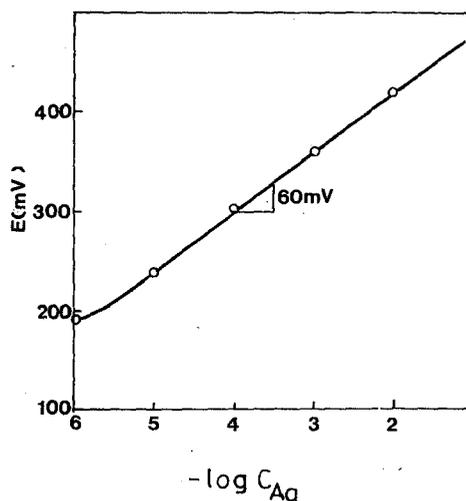


Figura 1. Respuesta del electrodo selectivo de plata frente a la actividad de los iones Ag(I) , $\text{pH} = 4,0$.

Por otra parte, debido a la pequeñísima solubilidad del sulfuro de plata, el efecto interferente de los cationes que forman sulfuros más solubles, tales como cobre, cobalto, plomo, etc. es despreciable, no habiendo podido determinarse ni siquiera sus coeficientes de selectividad, ya que en concentración 1M no producen efecto interferente alguno sobre la respuesta del electrodo al ion Ag(I) , siendo por tanto altísima su selectividad hacia la plata, salvo en el caso del Hg(II) que forma un sulfuro más insoluble, produciendo una interferencia total.

Teniendo en cuenta esta circunstancia, se ha estudiado según se justificó en la introducción, la respuesta del electrodo para el catión Hg(II) (figura 2) y para los aniones S^{2-} , Cl^- , SCN^- y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (figura 3), comprobándose que el electrodo responde a estos iones en disolución de acuerdo con la ley de Nernst en un intervalo cuyos límites Nernstiano y de detección se recogen en la Tabla I, salvo en el caso del ion S^{2-} que presenta una respuesta inestable por lo que no se ha representado.

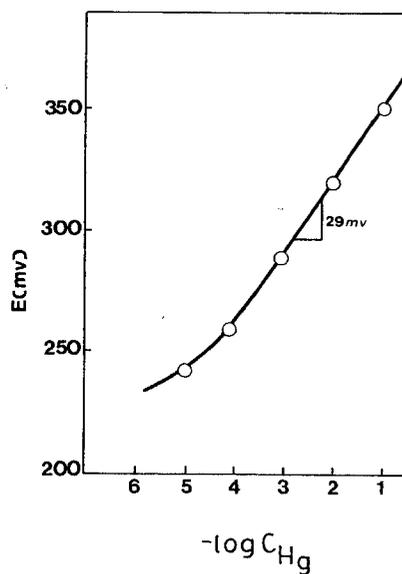


Figura 2. Respuesta del electrodo selectivo de plata frente a la actividad de los iones Hg(II), pH = 2,0.

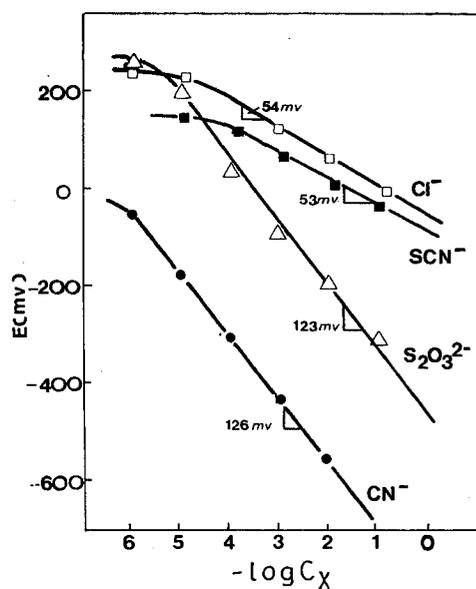
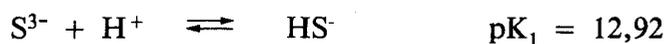


Figura 3. Respuesta del electrodo selectivo de plata frente a la actividad de los iones Cl⁻ (pH = 4,0), SCN⁻ (pH = 4,0), CN⁻ (pH = 10,5) y S₂O₃²⁻ (pH = 4,0).

Tabla I. Límites Nernstiano y de detección para distintos iones

Ion	Límite nernstiano	Límite de detección
Hg(II)	$5,6 \cdot 10^{-4}$ M	$1,0 \cdot 10^{-5}$ M
S ²⁻	—	—
Cl ⁻	$5,6 \cdot 10^{-4}$ M	$1,0 \cdot 10^{-5}$ M
CN ⁻	$5,6 \cdot 10^{-4}$ M	$1,0 \cdot 10^{-5}$ M
SCN ⁻	$3,1 \cdot 10^{-5}$ M	$6,3 \cdot 10^{-6}$ M
S ₂ O ₃ ²⁻	$3,1 \cdot 10^{-5}$ M	$6,3 \cdot 10^{-6}$ M

Para estudiar la influencia del pH en la medida de la actividad de Ag(I) con el electrodo selectivo, se preparó una serie de disoluciones de actividad de plata constante (manteniendo la fuerza iónica constante al valor 0,1M utilizando KNO_3) y diferentes valores de pH (fijados por adición de la disolución reguladora adecuada). La figura 4 muestra que existe un intervalo de valores comprendidos aproximadamente entre $\text{pH} = 2,5$ y $\text{pH} = 5,5$ para los que la respuesta del electrodo permanece prácticamente constante, siendo ésta la zona óptima de trabajo. A valores muy bajos de pH se produce interferencia de los iones H^+ debido a su reacción con la superficie de la membrana:



y a valores elevados de pH se produce la interferencia de los OH^- según:

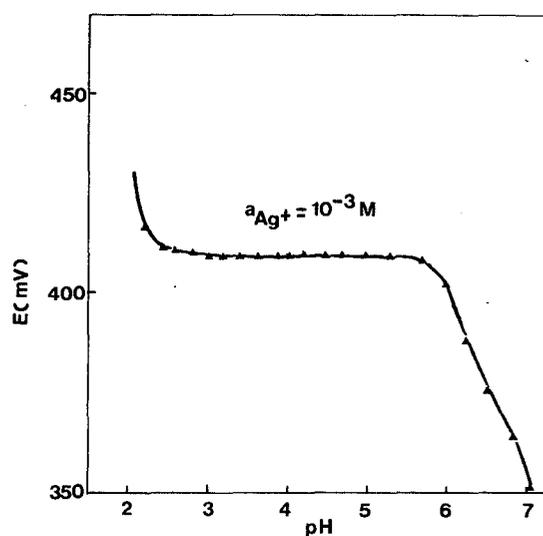


Figura 4. Variación del potencial del electrodo selectivo de plata en función del pH.

Aplicaciones

En vista de los buenos resultados obtenidos con los electrodos, se han llevado a cabo diferentes determinaciones para las que ha sido necesario el empleo del electrodo selectivo.

Determinación de cloruros

Se ha empleado el electrodo de Ag_2S construido por nosotros en la determinación precipitométrica de cloruros. Para ello se ha obtenido, en primer lugar, una recta de calibrado, manteniendo en las disoluciones la fuerza iónica constante al valor 0,1M con KNO_3 y a un $\text{pH} = 4,0$. Después se ha aplicado a una muestra farmacéutica empleada como sustituto de la sangre y que según prospecto contiene 85 ± 5 mmoles. $\cdot\text{l}^{-1}$. Después de precipitar las proteínas con ácido tricloroacético, se midieron los cloruros de diez muestras (a fuerza iónica 0,1M y $\text{pH} = 4,0$), obteniéndose un resultado de 83 ± 2 mmoles. $\cdot\text{l}^{-1}$.

Dado que la determinación de cloruros en concentraciones medias no presenta ningún problema, se ha empleado el método de Gran⁷, que permite la medida de pequeñas cantidades de los mismos y la eliminación de interferencias conocidas cuando se aplica primero a un blanco. Mediante este método se han determinado cloruros en un permanganato potásico de uso farmacéutico (disolviendo la muestra en agua destilada y añadiendo KNO_3 para mantener la fuerza iónica constante), en pirolusitas y en un aceite empleado como aditivo a cementos (patentado). Los resultados se han comparado determinando el contenido en cloruros de las muestras mediante el método turbidimétrico, recogiendo en la Tabla II, en la que puede comprobarse que existe una menor dispersión en los datos cuando se emplea el electrodo selectivo de Ag_2S .

Tabla II. Resultados experimentales obtenidos en la determinación de cloruro en diferentes muestras.

Muestra	ppm de Cl^- encontrados empleando el electrodo de Ag_2S	ppm de Cl^- encontrados empleando el método turbidimétrico
KMnO_4	54 ± 2	47 ± 12
Pirolusita	75 ± 2	71 ± 10
Aceite aditivo	250 ± 3	220 ± 6

Bibliografía

1. GOMEZ DEL RIO, M.I., BARBAS ARRIBAS, M.C., SANCHEZ BATANERO, P., *Analisis*, *11*, 131, (1983).
2. PUNGOR, E., *Anal. Chem.* *39*, (13), (1967).
3. Instruction Manual Sulphide Ion Electrode, Orion Research, Inc. Blackstone Street Cambridge, Mass, (1967).
4. ION-SELECTIVE ELECTRODES, Conference held at Budapest, Hungary 5-9 September, (1977).