

OPTIMIZACION Y COMPARACION DE METODOS POTENCIALMETRICOS
CON ELECTRODOS SELECTIVOS PARA DETECTAR IONES SULFATO

H. Lado de Medina y G. González
Laboratorio de Electroquímica
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Se describen dos métodos para la determinación de sulfato en muestras de agua usando electrodos selectivos para iones plomo y sulfuro, basados en la sensibilidad y rapidez de los métodos potenciométricos usados para determinar indirectamente iones sulfato. La determinación de sulfato, usando como sensor el electrodo selectivo al ión plomo, se llevó a cabo mediante titulación con solución de perclorato de plomo o nitrato de plomo. La determinación indirecta de sulfato está basada en la formación de sulfato de plomo, el cual es medido con el electrodo de plomo en metanol al 50%. La reproducibilidad del método fue de 98.8% para concentraciones en el rango de 1×10^{-3} M. La precisión disminuyó a 80.0% para concentraciones en el rango de 1×10^{-4} M. El segundo método está basado en la reducción de sulfato a sulfuro de hidrógeno, el cual es detectado por un electrodo selectivo de plata-sulfuro de plata. La desviación normal relativa fue de 7.0% para concentraciones de 1×10^{-5} M, habiéndose detectado concentraciones hasta 1×10^{-6} M. Se llevaron a cabo comparaciones entre los métodos de titulación automática potenciométrica, potenciometría directa y cromatografía iónica para 7 muestras de agua del Lago de Maracaibo. Los métodos potenciométricos utilizando electrodos selectivos para iones plomo y sulfuro dieron resultados concordantes con los obtenidos por el método de cromatografía iónica. La diferencia entre los métodos potenciométricos fue de 7.6%; entre los métodos de titulación automática potenciométrica y cromatografía iónica fue de 5.5% y entre los métodos de reducción de sulfato y cromatografía iónica fue de 4.4%.

ABSTRACT

Two methods for the determination of sulphate in water samples using lead and silver-silver sulphide ion selective electrodes are described based on the sensibility and celerity of potentiometric methods for the indirect determination of sulphate ion. The determination of sulphate using the lead ion selective electrode was accomplished by titration with lead nitrate or lead perchlorate so-

lution. The indirect determination of sulphate is based on the formation of lead sulphate which is quantified by measurement with a lead electrode in 50% methanol. The end point volumes were found to be reproducible to 98.8% at concentrations around 10^{-3} M. Precision was found to decrease to 80.0% at concentrations around 1×10^{-4} M. The second method involves reduction of sulphate to hydrogen sulphide which is detected by a silver-silver sulphide ion selective electrode. The relative standard deviation was 7.0% and the sulphate concentration was 10^{-5} M, detecting concentrations up to 10^{-6} M. Comparisons were carried out between the potentiometric titration, direct potentiometric and ionic chromatography of 7 samples of water from Maracaibo's Lake. The potentiometric methods using lead and sulphide ion selective electrodes produced results agreeing with the ionic chromatography method. The differences of potentiometric methods were within 7.6%; potentiometric automatic titration and ionic chromatography methods were 5.5% and reduction of sulphate and ionic chromatography methods were 4.4%.

1. INTRODUCCION

El ión sulfato es abundante en aguas naturales en un amplio rango de concentraciones. Se encuentra presente en aguas de lluvia y su determinación proporciona una valiosa información respecto a la contaminación y a los fenómenos ambientales. Puede aportar datos acerca de la formación de ácido sulfúrico proveniente del dióxido de azufre presente en la atmósfera. En suministros de agua potable, una alta concentración de sulfato puede impartir un sabor astringente al agua y causar efectos catárticos (laxativos), especialmente en los niños. En el caso de las aguas duras, el sulfato origina junto con otros iones la dureza permanente o incrustante y de allí la importancia de su determinación para usos industriales, especialmente en el caso de agua para calderas ya que la formación de depósitos o incrustaciones en dichos equipos disminuiría su efectividad y por consiguiente su tiempo de vida. En lugares donde pueda aumentar la concentración de fitoplancton (aguas de lago, mar, etc.) se pueden formar regiones anaeróbicas debido a la descomposición de materia vegetal, donde las bacterias reductoras de sulfato se activan. Estas bacterias to-

man el oxígeno de los sulfatos formando sulfuro de hidrógeno, compuesto de olor desagradable y altamente tóxico que elimina todos los organismos del medio excepto las bacterias anaeróbicas del ecosistema. Es importante mencionar que la reducción de sulfato tiene su efecto en la alcalinidad, debido a que este parámetro es una medida de la cantidad de aniones de ácidos débiles presentes, siendo, en aguas anóxicas, el sulfuro uno de ellos.

La exactitud en la determinación de las concentraciones de sulfato ha sido uno de los principales inconvenientes del análisis de este ion. La mayoría de los análisis de sulfato continúan usando técnicas gravimétricas (1), ó turbidimétricas (2-4). Uno de los principales métodos automatizados para la determinación de sulfato utiliza la técnica colorimétrica del azul de metiltimol (5-8). El método gravimétrico presenta el inconveniente del excesivo tiempo de análisis, mientras que la presencia de color y sólidos suspendidos en las muestras son las principales interferencias en el método turbidimétrico (9). Se ha encontrado (10), que muestras coloreadas con materia orgánica soluble producen interferencias en el método colorimétrico del azul de metiltimol que no pueden ser compensadas por el procedimiento normal del blanco o por el método de adiciones.

Otra técnica automatizada para la determinación de iones en solución, de gran auge en los últimos años, es la cromatografía iónica. Esta técnica se basa en la separación y determinación cuantitativa de aniones y cationes en muestras de agua, combinando el poder de separación de las resinas de intercambio iónico con la sensibilidad y universalidad de los detectores conductimétricos. Sin embargo, otros métodos usan otro tipo de detectores como: electroquímicos, UV visible, absorción atómica, etc. (11-12). Entre las ventajas que presenta este método se pueden mencionar: su alta sensibilidad, determinación múltiple de iones en una muestra, alta especificidad; sin embargo, este equipo no es de fácil adquisición debido a su elevado costo.

Se han usado electrodos selectivos para la determinación de sulfato, los cuales basados en difusión iónica, proporcionan cambios de voltaje ó potencial que son relacionados con la concentración mediante la ecuación de Nernst. La técnica del electrodo selectivo requiere de instrumentos disponibles en la mayoría de los laboratorios, además de poseer buena reproducibilidad y exactitud. Se han reportado muchos trabajos en lo que respecta a la determinación de sulfato usando electrodos selectivos. Entre ellos se encuentran los electrodos selectivos al ión plomo (13-17) y al ión sulfuro (18).

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de los resultados obtenidos para la determinación de sulfatos usando electrodos para iones plomo y sulfuro, haciendo énfasis en las ventajas que ofrece cada uno de ellos. Debido a las propie-

dades que presenta la técnica de cromatografía iónica, se usó este método para analizar las muestras de agua del Lago de Maracaibo, con el objeto de tener un buen patrón de comparación con los resultados obtenidos usando los métodos potenciométricos.

PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

En la determinación del ion sulfato usando el electrodo selectivo al ion plomo (Orion 94-82), se midieron 10 ml de solución patrón o de muestra, se ajustó el pH entre 4.0 y 4.5 y se adicionaron 10 ml de metanol (purificado por destilación) para lograr una solución al 50% en metanol. Luego se realizó la titulación potenciométrica (titulador automático titroprocessor Metrohm E636 con dosimat E635) con perclorato o nitrato de plomo. Se hicieron corridas de blanco para chequear la respuesta del electrodo y determinar la corrección de blanco. La velocidad de adición del titulante fue de 0.33 ml/min. Todas las concentraciones reportadas se refieren a la fase acuosa titulada.

Para la determinación de ion sulfato mediante el electrodo selectivo al ion sulfuro, el sulfato fue reducido a sulfuro de hidrógeno. El agente reductor fue una mezcla de ácido hipofosforoso y ácido yodhídrico, según el método modificado de Porter y Runnacles (19).

Las mediciones potenciométricas se hicieron con un potenciómetro Corning 125 y las diferencias de potencial se registraron con respecto a un electrodo de Ag/AgCl de unión doble (Orion 90-02). En todos los ensayos se utilizó agua destilada desionizada.

Para la determinación de ion sulfato mediante el método de cromatografía iónica, se usó como eluyente solución de Na_2CO_3 0.0024 M + NaHCO_3 0.003 M y como solución supresora H_2SO_4 0.025 M. Se inyectó solución patrón o muestra (100 μl), bajo las siguientes condiciones: Presión de aire 80 psi; presión de la bomba de alimentación <200 psi. Se utilizó detector de conductividad. Una vez que los picos fueron integrados, se leyó el área y se calculó la concentración usando la curva correspondiente y los factores de dilución usados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos para ion sulfato con los dos electrodos selectivos usados, se plantean por separado incluyendo la optimización previa de ambos métodos, para luego compararlos con el método de cromatografía iónica y aplicarlos a muestras de agua del Lago de Maracaibo.

La determinación indirecta de sulfato está basada en la formación de sulfato de plomo. La moderada solubilidad del sulfato de plomo en medio acuoso hace poco práctica la titulación de muestras de agua con bajas concentraciones de sulfato. Solventes de baja constante dieléctrica como dioxano, metanol, isopropanol, acetona, pueden disminuir la solubilidad del sulfato de plomo (13-14). Aunque el dioxano puede proporcionar una mayor disminución en la solubilidad del precipitado, se ha reportado (13-17) que el peróxido formado en su descomposición tiende a producir óxidos de plomo sobre la membrana del electrodo selectivo, cambiando así su composición superficial.

Con el objeto de verificar el comportamiento del sensor se le determinó la pendiente, resultando ésta en 28 ± 2 mv (19).

Se usó metanol al 50%, al 75% y dioxano al 50% con fines comparativos. Los resultados obtenidos muestran buena reproducibilidad por lo que se optó por usar solución de metanol al 50% en función de la economía como se observa en la figura 1.

Debido a que el plomo en medio alcalino puede precipitar como hidróxido de plomo y en medio ácido ($\text{pH} < 3.5$) la membrana del electrodo puede aumentar su solubilidad (16), se investigó el pH óptimo de trabajo. La figura 2 muestra la variación del pH en función del potencial del electrodo en soluciones puras de perclorato de plomo y metanol al 50%. En presencia de metanol, la respuesta es mayor en un 60%, demostrando así el efecto de mayor insolubilidad del precipitado de PbSO_4 que se forma durante la titulación, y que se atribuye a los solventes orgánicos. Puede observarse que el potencial es independiente del pH en el rango de 4 a 5. Esta medida se realizó antes de añadir el metanol.

Utilizando las condiciones operacionales encontradas (solución de sulfato en metanol al 50%, pH entre 4.0 y 4.5, sin adición de ISA, velocidad de adición del titulante 0.33 ml/min, temperatura $22 \pm 1^\circ\text{C}$), pudieron ser detectados valores de concentraciones de sulfato en el rango de 10^{-3} M con una exactitud de 99.0%. En lo que respecta a la reproducibilidad, la desviación normal fue de 1×10^{-4} y una desviación normal relativa de 1.2%. Para concentraciones hasta 5.5×10^{-4} M la desviación normal relativa se mantuvo en 1.3%, pero la exactitud fue de 90.9%, y para concentraciones hasta 10^{-4} M la reproducibilidad fue de 79.3% y la exactitud 80.0%.

Se realizaron las curvas de calibración del electrodo selectivo al ion sulfuro usando el método directo y el método de reducción de sulfato como lo muestra la figura 3. La figura correspondiente al método directo dio un valor de la pendiente de -27.9 mv y un coeficiente de correlación de 0.996. El método de reducción de sulfato, dio una pendiente de -28.1 y un coeficiente de correlación de 0.993, lo que indica el buen comportamiento del electrodo. La precisión y exactitud del método fueron 93.0% y 94.5% respectivamente (19).

Como las muestras analizadas contenían una considerable concentración de cloruro (en el rango de 10^{-2} M), se realizó un estudio de interferencias del ion cloruro, añadiendo para ello una determinada cantidad de cloruro para introducir una concentración de 2.1×10^{-1} M en cada solución patrón de sulfato. Como puede observarse en la tabla 1, no se detectaron diferencias significativas entre los valores obtenidos para los patrones con cloruro y sin cloruro, lo que demuestra que este ion no interfiere en la determinación de sulfato por el método potenciométrico directo con previa reducción.

COMPARACION ENTRE LOS METODOS POTENCIOMETRICOS

El uso de titulación potenciométrica del ion sulfato con perclorato de plomo o con nitrato de plomo en las condiciones descritas consume 5 minutos para reportar concentraciones mayores que 1×10^{-4} M, mientras que niveles de 1×10^{-5} M de ion sulfato requieren del método de reducción y detección con electrodo selectivo al ion sulfuro para su determinación en 8 minutos.

La reproducibilidad (92.4%) y la exactitud (94.5%) del método de reducción son algo menores que en el caso de titulación (98.8% de precisión y 99.0% de exactitud) lo cual es permisible, dado los niveles de concentración detectados. En la tabla 2 se reportan las concentraciones de sulfato encontradas para muestras de agua del Lago de Maracaibo, siendo ellas del orden de 10^{-3} M, rango en el cual puede trabajarse tanto con el método de reducción como con el de titulación, la diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos fue de 7.6%. Debido a los niveles encontrados puede solamente utilizarse el método de titulación por ser el más rápido.

DETERMINACION DE SULFATO MEDIANTE EL METODO DE CROMATOGRAFIA IONICA

El objetivo de la determinación de concentraciones de sulfato usando el método de cromatografía iónica, es el de disponer de resultados confiables

con todas las características que presenta este método en lo que se refiere a su reproducibilidad y exactitud (20-21), y poder comparar los resultados de sulfato obtenidos mediante el uso de los métodos potenciométricos con los electrodos selectivos utilizados en este trabajo y que proporcionaron buenos resultados.

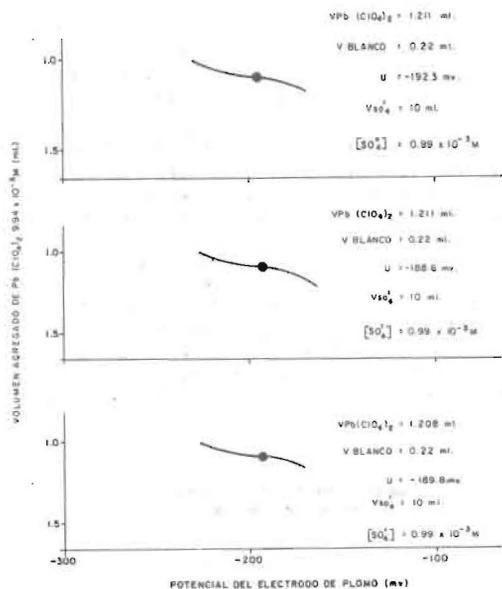


FIGURA 1.- CURVAS DE TITULACION POTENCIOMETRICA DE SULFATO CON PERCLORATO DE PLOMO SIN ISA EN METANOL AL 50 %.- (TITULACION AUTOMATICA)

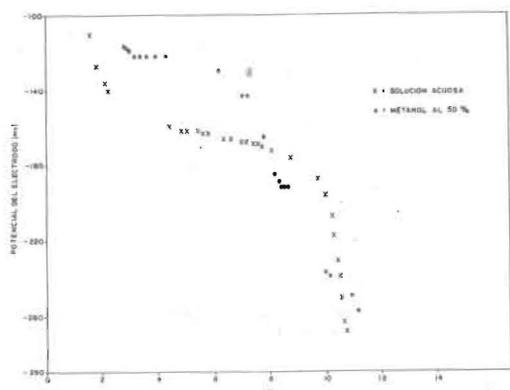


FIGURA 2.- POTENCIAL DEL ELECTRODO DE PLOMO EN FUNCION DEL pH, EN SOLUCIONES DE $Pb(ClO_4)_2 \cdot 10^{-3} M$.

En la figura 4 se muestra el cromatograma obtenido al trabajar con muestras patrón y el cromatograma correspondiente a la muestra 3 de agua del Lago de Maracaibo. Los resultados obtenidos al trabajar con muestras patrón dieron una respuesta lineal, con un coeficiente de correlación de 1.0.

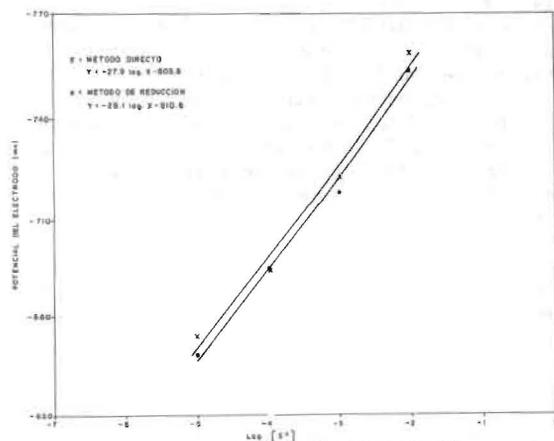


FIGURA 3.- CURVAS DE CALIBRACION DEL ELECTRODO DE SULFURO.-

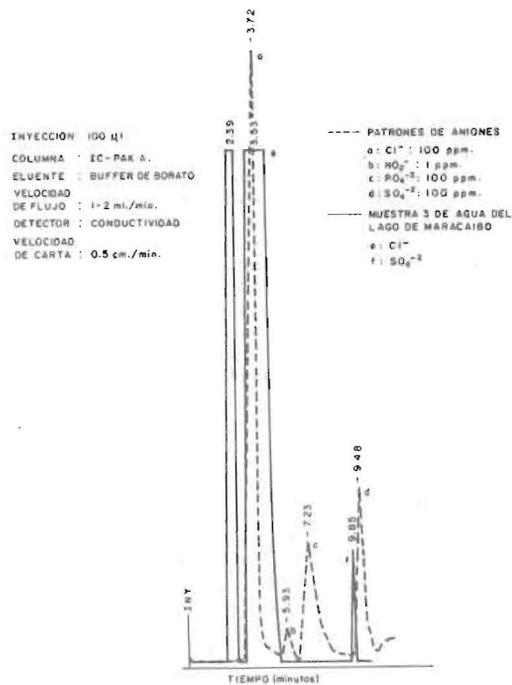


FIGURA 4.- CROMATOGRAMAS OBTENIDOS CON EL METODO DE CROMATOLOGRAFIA IONICA.-

TABLA 1 EFECTO DE ADICION DE CLORURO DE POTASIO A PATRONES DE SULFATO EN EL METODO DE REDUCCION DE SULFATO, USANDO EL ELECTRODO SELECTIVO AL ION SULFURO.

Concentración de Sulfato (M)	Potencial sin Adición (mv)	Potencial con Adición (mv)
10^{-2}	-741	-742
10^{-3}	-710	-742
10^{-4}	-894	-891
10^{-5}	-884	-881

Concentración de Cloruro: 2.1×10^{-1} M

COMPARACION ENTRE LOS METODOS POTENCIOMETRICOS Y EL METODO DE CROMATOGRAFIA IONICA

Se llevaron a cabo comparaciones entre los métodos de titulación potenciométrica automática, potencimetría directa y cromatografía iónica, usando para ello las muestras de agua tomadas en el Lago de Maracaibo. Se calcularon las diferencias de los métodos entre sí, tomando en cuenta los promedios de las diferencias absolutas. En cada par de métodos a comparar, se realizó doble cálculo ya que se tomaron como base ambos métodos y se escogió aquel que dio una mayor diferencia. La diferencia entre los métodos potenciométricos fue de 7.6% (tomando como base el método potenciométrico usando el electrodo de plomo); entre los métodos de titulación potenciométrica automática y cromatografía iónica fue de 5.5% (tomando como base el método potenciométrico usando el electrodo de plomo) y entre los métodos de reducción de sulfato y cromatografía iónica fue de 4.4% (tomando como base el método de cromatografía iónica). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Los métodos potenciométricos utilizando electrodos selectivos para iones plomo y sulfuro dieron resultados concordantes con los obtenidos por el método de cromatografía iónica, por lo que puede decirse que pueden utilizarse los electrodos selectivos estudiados para determinar sulfato en el rango de concentraciones obtenido para cada método, disponiéndose así de métodos accesibles, económicos, rápidos y sensibles para el análisis de sulfato.

TABLA 2. COMPARACION DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFATO OBTENIDAS EN MUESTRAS DE AGUA DEL LAGO DE MARACAIBO POR EL METODO DE REDUCCION DE SULFATO, EL METODO DE TITULACION POTENCIOMETRICA Y EL METODO DE CROMATOGRAFIA IONICA.

Muestra	1	2	3
	Metodo de Reduccion	Metodo de Titulación Potenciométrica	Metodo de Cromatografía Iónica
	M/10 ⁻³	M/10 ⁻³	M/10 ⁻³
1	3.5	3.3	3.3
2	3.8	3.7	3.6
3	3.8	3.7	3.7
4	3.5	3.2	3.4
5	3.2	3.1	3.4
6	3.5	2.9	3.3
7	4.1	3.8	4.0

Diferencias: 1 - 2 : 7.6%
1 - 3 : 4.4%
2 - 3 : 5.5%

CONCLUSIONES

Concentraciones de sulfato en el orden de 10^{-3} M deben determinarse mediante titulación potenciométrica con perclorato o con nitrato de plomo, mientras que aquellas en el rango de 10^{-5} M se determinarán con potencimetría directa, posterior a la reducción de sulfato a sulfuro.

Tanto el método de titulación potenciométrica como el directo, muestran buena precisión (98.8 y 92.4%) y exactitud (99.0 y 94.5%) siendo el tiempo de análisis de 5 y 8 minutos, respectivamente.

Los iones cloruro no resultaron interferentes a concentraciones menores de 2.1×10^{-1} M para el método de reducción de sulfato.

Los métodos potenciométricos usando electrodos selectivos para iones plomo y sulfuro dieron resultados concordantes con los obtenidos por el método de cromatografía iónica.

REFERENCIAS

- 1) AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th edn., American Public Health Association, New York, 1975, p.496.
- 2) COLEMAN, W.L.; SHULTS, W.D.; KELLEY, M.T. and DEAN, J.A.: "Analytical Chemistry", 44:1031-34, 1972.

- 3) KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; BAHIA, O. and JACINTHO, A.O.: "Analytica Chimica Acta", 145: 179-187, 1983.
- 4) JACOBUS, F., VAN STADEN: "Fresenius Zeitschrift Fur Analytische", 310: 239-242, 1982.
- 5) ADAMSKI, J.M.; VILLARD, S.P.: "Analytical Chemistry", 47: 1191-1194, 1975.
- 6) COLOVOS, G.; PANESAR, M.; PERRY, E.: "Analytical Chemistry", 48: 1693-96, 1976.
- 7) MICHAEL, R.; McSWAIN; RUSSELL, J.: "Analytical Chemistry", 46: 1329-30, 1974.
- 8) BROOKS, C.; RICHARD, J. MURPHY; "Analytical Chemistry", 53: 1924-26, 1981.
- 9) VAN STADEN, J.F.: "Fresenius Zeitschrift Fur Analytische", 312: 438-440, 1982.
- 10) CRONAN, C.: "Analytical Chemistry"; 51: 1333-35, 1979.
- 11) SMITH, F. Jr.; CHANG, R.: "The Practice of Ion Chromatography"; John Wiley & Sons, Inc.; 218 pp. 1983.
- 12) GERRITSE, R.; ADENEY, J.: "Journal of Chromatography", 347: 419-28, 1985.
- 13) SCHEIDE, E.; DURST, R.: "Analytical Letters"; 10: 55-65, 1977.
- 14) IWAIDA, M; VEDA, K.; NAKAMURA, K.: "Journal Food Hygienic Society"; 19: 524-529, 1978.
- 15) VESELY, J.: "Collection of Czechoslovak Chemical Communications"; 46: 368-76, 1981.
- 16) SARIN, R.: "Journal Indian Institute of Science"; 64: 121-125, 1983.
- 17) HULANICKI, A; LEWANDOSKI, R.: "Analyst" 101: 939-42, 1976.
- 18) PORTER, S.R.; RUNNACLES, A.P.: "Analytica Chimica Acta", 94: 449-451, 1977.
- 19) LEDO DE MEDINA, H.: "Tesis de Postgrado", Facultad de Ingenieria, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 82 pp. 1988.
- 20) WETZEL, R.A.; ANDERSON, C.L.; SCHLEICHER, H.; CROOK, G.D.: "Analytical Chemistry", 51: 1532-35, 1979.
- 21) OLSON, C.: "Limnology and Oceanography", 21-899-905, 1976.

Recibido el 17 de Noviembre de 1988

AGRADECIMIENTO:

Se agradece al CONDES el soporte económico para realizar este trabajo.