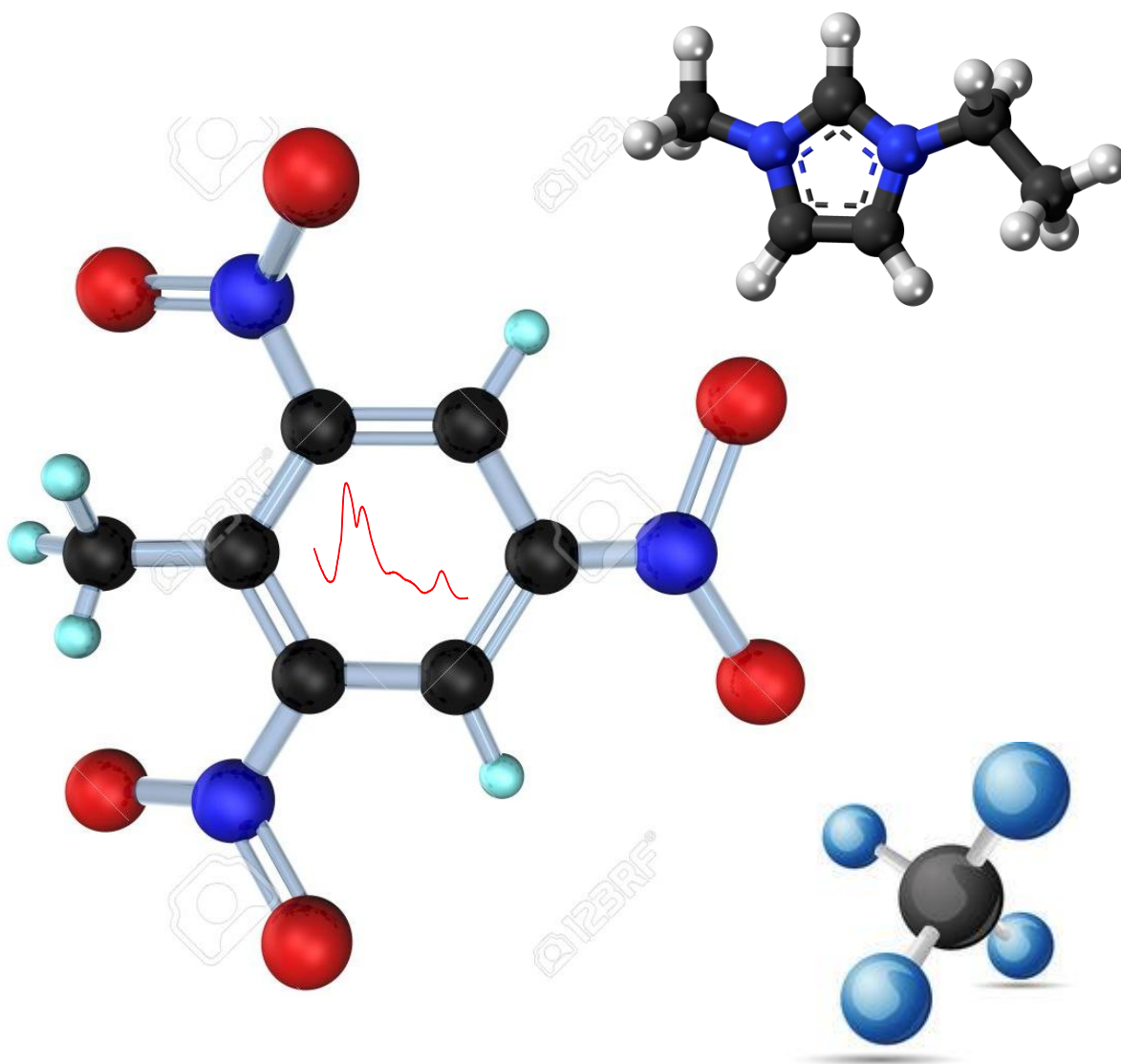


Grado en Química
Trabajo Fin de Grado

APLICACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN DETECCIÓN DE EXPLOSIVOS



CARLOS LLORENS NAVARRO

Director: M^a Pilar Pina Iritia

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente

Contenido

RESUMEN.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 LÍQUIDOS IÓNICOS	4
1.2 MODELO DE SOLVATACIÓN DE ABRAHAM.....	5
1.3 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS Y LA “QUÍMICA VERDE”	7
1.4 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS.....	8
1.5 COMPUESTOS EXPLOSIVOS Y SENSORES	9
2. OBJETIVOS	11
3. TÉCNICA Y EQUIPOS UTILIZADOS	12
3.1 POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO.....	12
3.2 ELECTRODOS SERIGRAFIADOS.....	12
3.3 CELDAS DE FLUJO PARA ELECTRODOS SERIGRAFIADOS	13
3.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y DE ONDA CUADRADA Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL.....	14
3.5 METODOLOGÍA PARA REALIZAR LAS MEDIDAS	16
4. MEDIDAS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	17
4.1 SELECCIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS Y ESTUDIO DE SU ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA	17
4.2 ACONDICIONAMIENTO DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES	20
4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TNT EN [EMIM][BF ₄].....	21
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NT EN [EMIM][BF ₄].....	24
4.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL TOLUENO EN [EMIM][BF ₄].....	26
4.6 ANÁLISIS COMPARATIVO DE NT vs TNT: SENSIBILIDAD, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN.	26
5 CONCLUSIÓN.....	28
ANEXOS.....	29

RESUMEN

En este trabajo se propone la aplicación de líquidos iónicos comerciales de la familia imidazolio para la identificación y cuantificación de explosivos de la familia de nitro-aromáticos mediante técnicas electroquímicas. En primer lugar, se ha realizado una preselección de los líquidos iónicos de entre los más comunes en base a la solubilidad de orto-nitrotolueno y de tolueno en los mismos. De la estimación de los coeficientes de partición, mediante el modelo de solvatación de Abraham, se han preseleccionado [EMIM][BF₄] y [BMIM][PF₆]. A continuación se han puesto a punto las técnicas de voltametría cíclica y de onda cuadrada utilizando electrodos serigrafiados de bajo coste. Del estudio de la estabilidad electroquímica a temperatura y humedad ambiente de los líquidos iónicos, en el intervalo de potencial adecuado para la caracterización electroquímica de nitrotolueno y trinitrotolueno, se concluye que el [EMIM][BF₄] es el más adecuado. Este actúa como solvente de los compuestos nitro-aromáticos y a su vez como electrolito transportando los electrones implicados en las reacciones electródicas que se producen en la voltametría cíclica y de onda cuadrada. Las reducciones sucesivas de los grupos nitro, desde la formación del radical hasta la transformación en amina, originan la aparición de varias señales a valores de potencial específicos que permiten la identificación (huella) del explosivo/simulante disuelto. Los experimentos realizados en función de la concentración de nitro-aromático disuelto han permitido evaluar el límite de cuantificación, rango de linealidad, sensibilidad y límite de detección para el sensor electroquímico propuesto (electrodo serigrafiado+[EMIM][BF₄] como electrolito).

Abstract:

In this essay different commercial ionic liquids, with imidazolio cation, are used to identify and quantify nitro-aromatic explosives compounds, by two voltammetry methods. Firstly, selections of ionic liquids, among the most common ionic liquids, are chosen taking into account the ortho-nitrotoluene and toluene solubility in them. Then, partition coefficient is calculated by Abraham's salvation model. As a result [EMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] are selected. Later, cyclic and square wave voltammetry are explored using low-cost screen-printed electrodes. Electrochemical behavior and stability of two ionic liquids are studied in the necessary potential range to characterizing trinitrotoluene and toluene. [EMIM][BF₄] is concluded to be the most appropriate, which acts as nitro-compounds solvent and also acts as electrolyte, thus transporting the electrons that are produced in the redox mechanisms by voltammetry. Successive reductions of nitro groups to amine groups, in different steps, originate some signals in specific potential values that allow identifying which explosive is analyzed. Limit of quantification, linearity range, sensitivity and detection limit are evaluated using different concentrations of the nitro-aromatic compound selected.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LÍQUIDOS IÓNICOS

Se define como líquido iónico (IL) a aquella sal formada exclusivamente por iones¹. De este modo el cloruro sódico disuelto en agua no es un líquido iónico porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro sódico fundido, es decir a temperaturas cercanas a 800°C está formado únicamente por iones.

Por lo tanto las sales fundidas, si nos centramos estrictamente en la definición, son líquidos iónicos, pero debido a su elevada temperatura de fusión, carácter corrosivo y elevada viscosidad no suelen utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas. Por esta razón el término de líquido iónico no se les aplica a pesar de que formalmente lo son.

Tanto la bibliografía científica como la literatura reserva el término líquido iónico para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones pero que a su vez son líquidos a temperaturas moderadas (se puede considerar que su límite superior es del orden de 100°C). Habitualmente se suelen trabajar con líquidos iónicos que a temperatura ambiente se encuentran en fase líquida y denominados RTILs, acrónimo de Room Temperature Ionic Liquids.

Todos los líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática y muy habitualmente contienen átomos de nitrógeno en el anillo, mientras que los aniones son de muy diversa naturaleza. Sus bajas temperaturas de fusión se deben a que están formados por iones muy asimétricos y de gran tamaño y por lo tanto las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas). A partir de dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión orgánico, muy asimétrico no puede lograrse un empaquetamiento que dé lugar a una estructura compacta. Basta un aporte pequeño de energía para separar los aniones y cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido.

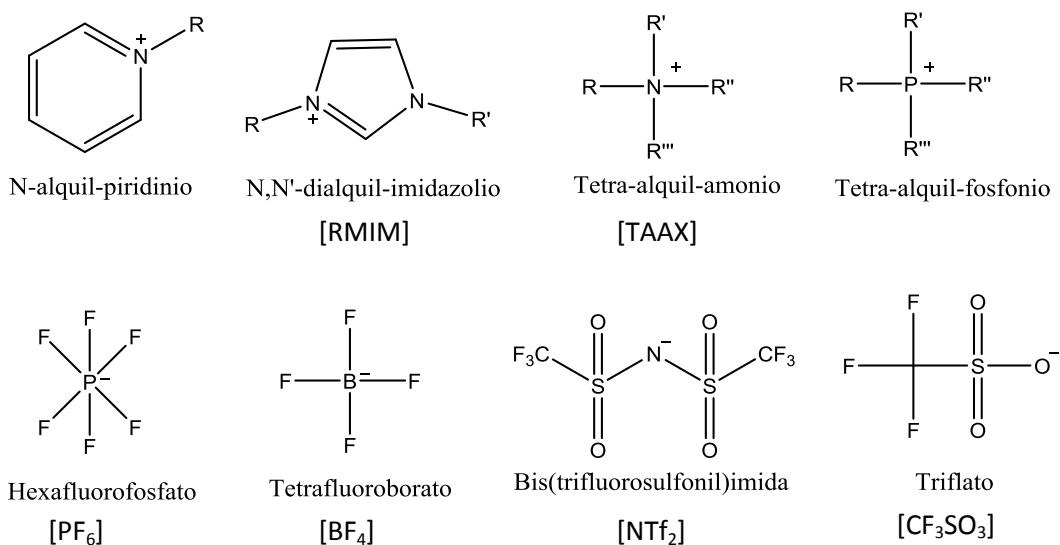


Figura 1. Familias catiónicas y aniónicas habituales en los líquidos iónicos.

¹ E.W. Castner; J.F. Wishart. J. Chem. Phys. Ed. 2010, 132, 120901

² R. Feng; D. Zhao; Y. Guo. J. Environ. Eng (reston, VA, U.S.). Ed 2010, 1, 95-104.

Dado el gran número de aniones y cationes potencialmente sólidos pueden formularse un extenso número de ellos, dando lugar así a multitud de líquidos iónicos con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas. Así descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, sin embargo determinar su utilidad/viabilidad como disolvente requiere de un profundo estudio de las propiedades físico-químicas². Lo ideal, en todos los casos, es predecir sus propiedades a partir de su composición mediante métodos adecuados.

Uno de estos métodos y el más comúnmente utilizado, es el modelo de solvatación de Abraham.

1.2 MODELO DE SOLVATACIÓN DE ABRAHAM

Tal y como se ha comentado, se pueden diseñar líquidos iónicos específicos eligiendo juiciosamente la combinación catión-anión para una aplicación concreta. En este trabajo se ha realizado el cálculo de la solubilidad de diferentes solutos en líquidos iónicos a partir de los coeficientes de solvatación de Abraham³. El modelo básico que describe la transferencia del soluto al líquido iónico, solvente, , es el siguiente:

$$\text{Log}K = c_k + e_k \times E + s_k \times S + a_k \times A + b_k \times B + l \times L$$

Ecuación 1. Coeficiente de partición.

$$\begin{aligned} \text{Log}K = & (c_{k \text{ catión}} + c_{k \text{ anión}}) + (e_{k \text{ catión}} + e_{k \text{ anión}}) \times E + (s_{k \text{ catión}} + s_{k \text{ anión}}) \times S \\ & + (a_{k \text{ catión}} + a_{k \text{ anión}}) \times A + (b_{k \text{ catión}} + b_{k \text{ anión}}) \times B + (l_{k \text{ catión}} \\ & + l_{k \text{ anión}}) \times L \end{aligned}$$

Ecuación 2. Coeficiente de partición desglosado.

Donde K es la constante de distribución o reparto del soluto en el líquido iónico. Las variables independientes en mayúsculas de las ecuaciones son descriptores de los solutos. E es la refractividad molar de exceso en unidades de $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}/10$, S es la dipolarizabilidad/polarizabilidad, A y B representan respectivamente la acidez de los enlaces de hidrógeno y la basicidad, y L es el logaritmo del coeficiente de partición del soluto gas a hexadecano(solvente). Mientras que los términos en minúsculas son los descriptores análogos a los anteriores para los líquidos iónicos, tanto para la parte catiónica como la aniónica y que son representados como; c_k , e_k , s_k , a_k , b_k , l_k .

Los valores de los coeficientes de solvatación de Abraham, para los solutos, son obtenidos mediante cromatografía gas⁴ a partir del factor de retención. El tiempo de retención corregido, $k = (t_r - t_m)/t_m$, es directamente proporcional al volumen de elución corregido, por consiguiente los factores de retención y los coeficientes de partición soluto-IL están relacionados entre sí mediante:

$$\log K = \log P^* + \log k$$

Ecuación 3. Relación entre el coeficiente de retención y el coeficiente de partición.

² R. Feng; D. Zhao; Y. Guo. J. Environ. Eng (reston, VA, U.S.). Ed 2010, 1, 95-104.

³ T. Stephens; V. Chou; A. Quay; C. Shen; N. Dabadge; A. Tian; M. Loera; B. Willis; A. Wilson; W. Acree; Jr. Pamela; J. Anderson; M.J. Abraham. Phys. Chem. Liq. Ed 2014, 52, 488-518

⁴ L. Sprunger; A. Proctor; W. Acree; M.H. Abraham. Fluid. Phase. Equilib. Ed. 2008, 265, 104-111.

Donde P^* es la relación de fases y depende sólo de las condiciones cromatográficas. Se requiere conocer P^* para calcular las constantes de proporcionalidad necesarias en la ecuación para la conversión de los valores de $\log k$ observados en valores de $\log K$ tabulados.

Una vez conocido el valor de $\log K$ y un líquido iónico de valores conocidos, haciendo uso de la *ecuación 2*, podemos calcular los valores de E , S , A , B y L .⁵

Las propiedades físicas y químicas varían según la naturaleza de los cationes y aniones presente en la estructura. A continuación se nombran las propiedades más importantes y su variación en función de la composición⁶.

1. Baja presión de vapor: A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones. Este hecho limita la formación de los pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen una presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y permite la utilización de la destilación para separar y recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde puedan ser usados.⁷
2. Elevada estabilidad térmica: Se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas más amplio que los disolventes moleculares convencionales. Su temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que forman el líquido iónico. Así la temperatura de descomposición es menor en el caso de las sales de tetralquilamonio que en aquellas basadas en el catión imidazolio. Para las sales basadas en cationes [RMIM], la estabilidad para los diferentes aniones disminuye en la serie $[NTf_2] > [BF_4] > [PF_6]$. Así los líquidos iónicos que contienen aniones más débilmente coordinados son más estables a la descomposición a altas temperaturas.
3. Bajo punto de fusión: Presentan un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de hasta -100°C . El punto de fusión depende mayoritariamente del tamaño del líquido iónico, de su carga y de la distribución de la misma. Al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión. Del mismo modo un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento del punto de fusión, ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. En el caso de cationes imidazolio con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de la cadena del mismo supone una disminución en el punto de fusión por cuestiones de empaquetamiento, llegando a una situación de mínimo sobre 6-8 átomos de carbono, donde la tendencia se invierte debido a la importancia de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas sustituyentes. En relación a la dependencia del punto de fusión con la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización de la carga conducen a un aumento del punto de fusión.

⁵ P. Twu; J. Anderson; D. Stovall; S. Zhang; C. Dai; A. Schmidt; W. Acree; M.H. Abraham, *Phys. Chem. Liq.* Ed. 2016, 54, 110-126.

⁶ M. Defflefs; K. Richard. *Chemistry Today* Ed 2006, 24

⁷ J. Esperança; J. Canongla; M. Tariq; L. Santos; J. Mage; L. Rebelo. *J. Chem. Eng. Data.* Ed 2010, 55, 3-12.

4. Densidad superior a la del agua: La densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura, además la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad. Para un catión determinado, la densidad para los diferentes aniones varía en la serie $[\text{CH}_3\text{SO}_3] \approx [\text{BF}_4] < [\text{PF}_6]$. Para el caso de los cationes, la densidad decrece cuando el tamaño del anión se incrementa.
5. Viscosidad elevada: En general, presentan una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales. Además presenta una fuerte dependencia de la temperatura y de las impurezas. Para el mismo catión el cambio de anión afecta de manera muy importante a la viscosidad, disminuyendo su valor en la serie $[\text{Cl}] > [\text{PF}_6] > [\text{BF}_4] \approx [\text{NO}_3] > [\text{NTf}_2]$. Los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo. Un menor tamaño disminuye las interacciones de tipo Van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno⁸. La influencia del catión en la viscosidad es menor, un aumento en la longitud de la cadena del sustituyente alquílico del catión imidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad.
6. Elevado poder de disolución: Son considerados como disolventes polares, de características similares a alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como el dimetilsulfóxido (DMSO) o N,N-Dimetilformamida (DMF).
7. Hidrofobicidad/hidrofilidad: La miscibilidad de los líquidos iónicos con el agua, es una propiedad muy particular. Mientras que algunos son miscibles en agua en todas las proporciones, como es el caso del $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, otros presentan una solubilidad limitada⁸, llegando a formarse un sistema bifásico, como el $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ y $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$. La solubilidad de los líquidos iónicos en agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua. El catión tiene un efecto secundario sobre esta propiedad.
8. Buenas propiedades electroquímicas: Poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos, tales como: la gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su conductividad eléctrica e iónica. Además permanecen en estado líquido en un amplio rango de temperaturas, como ya se ha comentado.

1.3 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS Y LA “QUÍMICA VERDE”

La “Química Verde” es el diseño de productos o procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas ofreciendo alternativas de mayor compatibilidad ambiental⁹. Las dos principales razones que justifican el interés por conocer, predecir el comportamiento y aplicar los líquidos iónicos derivan de su carácter no volátil y de la variedad

⁸ M. Freire; L. Santos; A. Coutinho; I. Marrucho. Fluid Phase Equilib. Ed 2007, 261, 449-454

⁹ Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde. (Eds: M. Cabildo; M. Córnao; C. Escolástico; S. Esteban; M. Farrán; M. Pereza; D. Sanza) Uned ediciones.

de compuestos que pueden obtenerse combinando aniones y cationes, en función de las necesidades concretas.

La sustitución de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles (VOCs) por líquidos iónicos no volátiles como medio de reacción y separación presentan una solución a los problemas de contaminación atmosférica de la industria química actual. Sin embargo, no todos los líquidos iónicos pueden clasificarse como sostenibles ambientalmente y algunos de ellos se han señalado como tóxicos cuando se incorporan a un medio acuoso. La ecotoxicidad de los LI ha sido probada en diferentes especies de organismos mostrando diferentes niveles. Se ha observado que las sales imidazolio con largas cadenas alquil son tóxicas y que las cadenas cortas son poco biodegradables.¹⁰

Actualmente, una de las desventajas más importantes del uso de líquidos iónicos es la presencia de impurezas, condicionado por los métodos de síntesis actuales. Se ha demostrado que las impurezas presentes en los líquidos iónicos tienen capacidad de alterar su comportamiento, representando un problema en su uso, puesto que disminuye la selectividad hacia el compuesto deseado.

Por todo ello se puede concluir, en general, que el uso de líquidos iónicos frente a los disolventes tradicionales permite mejorar los rendimientos a un producto deseado y en procesos de separación y reacción reducen la generación de subproductos y el consumo de energía; de ahí su estatus de “disolventes verdes”.

1.4 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS

La principal ventaja del uso de líquidos como electrolitos es su intervalo de estabilidad electroquímica. Mientras que las disoluciones acuosas presentan un intervalo de estabilidad electroquímica de 2V, el que presentan algunos líquidos iónicos varía entre 4 y 6V dependiendo del PH del medio. Esta propiedad es la que provoca que una de las aplicaciones más destacadas de los líquidos iónicos sea dispositivos electroquímicos.

Los sensores electroquímicos¹¹ requieren de un electrolito que se encargue de transportar la carga de manera efectiva y que tenga la capacidad de solubilizar los reactivos usados y los productos obtenidos, asegurando un transporte másico eficiente.

Los líquidos iónicos poseen la capacidad y la habilidad de reemplazar a la mayoría de los electrolitos convencionales en mucho tipos de sensores electroquímicos. Esto se debe principalmente a que presentan una propiedad dual, actuando como electrolito y como solvente al mismo tiempo. A su vez poseen una elevada solubilidad para muchos compuestos, lo que permite obtener una buena selectividad y sensibilidad. Esta solubilidad puede ser modulada mediante la combinación catión-anión.

Un sensor comúnmente está compuesto por tres estructuras principales:

- 1) Un material sensible en el transductor que permite la detección y cuantificación del analito mediante un mecanismo de interacción específico. El líquido iónico

¹⁰ A. Rehman; X. Zeng. Acc. Chem. Res.. Ed. 2012, 45, 1667-1677

¹¹ A. Rehman; X. Zeng. Royal Society of Chemistry. Ed 2015, 5, 58371-58392.

cumpliría esta función ya que disuelve al analito y por lo tanto permite su mecanismo redox.

- 2) Un transductor que convierte la presencia del analito (en estado líquido o gaseoso) en una señal legible. En este caso sería el conjunto de electrodos serigraviados; destacando el electrodo de trabajo donde se produce el flujo de electrones del mecanismo redox.
- 3) Un procesador de señal que permite convertir la señal en información procesable. En este caso el potencióstato/galvanostato

Además las interacciones moleculares no covalentes entre los líquidos iónicos y el analito contribuyen a la reversibilidad del reconocimiento molecular. Este aspecto es importante desde el punto de vista de reutilización y tiempo de uso del sensor.

1.5 COMPUESTOS EXPLOSIVOS Y SENSORES

Tradicionalmente el análisis de explosivos en los laboratorios se basaba en técnicas de cromatografía gas (GC), cromatografía de alta resolución de líquidos (HPLC) y espectrometría de movilidad iónica (IMS) equipado con un espectrómetro de masas (MS). Pero últimamente se han ido desarrollando métodos voltamperométricos que pueden ser una buena alternativa a estos métodos tradicionales.

La principal ventaja de los sistemas electroquímicos para el análisis de explosivos se basa en la gran sensibilidad y selectividad, el razonable rango de concentración lineal, y los bajos requerimientos y coste instrumental.

Se han buscado diferentes materiales electródicos para la estimación de compuestos nitroaromáticos, entre los que se encuentran mercurio, carbono, en muy diversas formas, y oro.¹²

En todos ellos se trabaja en condiciones experimentales muy controladas, donde se realiza un purgado de nitrógeno previo a la medida electroquímica y donde en los explosivos son medidos en fase gas, mediante la formación de vapores de explosivos gracias a un flujo de N₂ a través del polvo sólido de explosivos. Además las medidas se llevan a cabo en contenedores de gas donde se introduce la celdilla.¹³

Los niveles de detección y los rangos lineales son de magnitudes muy pequeñas, desde aproximadamente 2ppm hasta los 100-200ppm.¹⁴ Estos métodos están enfocados hacia un análisis exhaustivo y muy preciso en la determinación de la cantidad exacta de material explosivo, de forma que son muy poco trasladables a una operación de campo donde las condiciones experimentales no pueden ser tan controladas.

Uno de los métodos más utilizados en campo por las fuerzas de seguridad del estado para el reconocimiento e identificación de explosivos se basa en el empleo de kits colorimétricos¹⁵, ya que es una técnica sencilla y de respuesta rápida. Este método se basa en la reacción del analito explosivo con un reactivo, dando lugar a la formación de un compuesto de un

¹² A. Uzer; S. SAgam; Y. Tekdemir; B. Ustamehmetoglu; E. Sezer; E. Erçag; R. Apak. Talanta Ed. 2013, 115, 768-778

¹³ C. Xiao; A. Rehman; X. Zeng. Anal. Chem. Ed 2012, 84, 1416-1424

¹⁴ L. Yu; X. Jin; A.J. Mason; X. Zeng. Sens. Actuators, A. Ed 2009, 140, 363-370.

¹⁵ La seguridad frente a artefactos explosivos. (Eds: Ministerio de Defensa), Ed.2009

determinado color en función de la naturaleza química del explosivo. Ese código de colores es de muy fácil interpretación y exige unos escasos segundos de respuesta. Es una técnica ampliamente utilizada no solo en la detección de explosivos si no de otras sustancias ilícitas y drogas.

En general, es un método que nos permite un análisis rápido de paquetes sospechosos. Los parámetros analíticos son: una sensibilidad entorno a microgramos, llegando a nanogramos en algunos modelos, una especificidad alta por familias (nitro-aromáticos, peróxidos, nitratos, etc.), pero baja dentro de una misma familia, una tasas de falsos positivos y negativos reducida y un coste bajo (decenas de euros por kit de las marcas registradas E2sec Technologies y System Two).

2. OBJETIVOS

El flujo de los electrones e iones en la superficie de los electrodos, provocado por las reacciones electroquímicas que experimentan los compuestos nitro-aromáticos explosivos en el seno del líquido iónico, produce una señal fácilmente detectable debido a que el grupo nitro es un excelente aceptor de electrones. Esto da lugar a la aparición de diversas señales del compuesto explosivo en función del voltaje aplicado que permiten su identificación (huella) de forma inequívoca.

Actualmente existen diversas técnicas electroquímicas para la detección de explosivos en fase gas ya que algunos compuestos orgánicos nitrogenados, sólidos o líquidos, poseen una presión de vapor medible a temperatura ambiente. Por ejemplo la nitroglicerina (dinamita) posee un valor de $\approx 10^{-2}$ mm Hg. Sin embargo, los compuestos nitro-aromáticos son muy estables (el TNT de aproximadamente 10^{-5} mm Hg y la pentrita de 10^{-10} mm de Hg) y es difícil debido a su baja volatilidad y su naturaleza viscosa. Estas circunstancias hacen del muestreo directo del compuesto, una alternativa a la detección de vapores.

$$\frac{P^*}{P_{atm}} = \frac{10^{-5} \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \times 10^9 = 13 \text{ ppb}$$

Ecuación 4. Concentración correspondiente a la saturación en vapores de TNT a 1atm y 25°C.

En este trabajo se va a iniciar el estudio y puesta a punto de un método electroquímico que opera en condiciones ambientales y que mediante un muestreo directo del compuesto explosivo, en estado sólido o líquido, proporcione una respuesta rápida reproducible y específica. Para ello se proponen distintos líquidos iónicos comerciales, [EMIM][BF₄] y [BMIM][PF₆] en base a los coeficientes de reparto predichos por el modelo de Abraham. Como explosivo modelo se elige el TNT y como marcador el NT ya que es usado como identificador de explosivos civiles de curso legal. Los experimentos que se van a llevar a cabo se han planteado para establecer una relación cualitativa y cuantitativa entre la señal medible (voltaje e intensidad) y la naturaleza y concentración del compuesto.

Los resultados obtenidos pretender construir los fundamentos para el desarrollo de un sensor electroquímico de fácil interpretación, reutilizable, portable y de bajo coste capaz de realizar medidas en campo de forma instantánea en condiciones ambientales sin necesidad de acondicionamiento previo de las muestras.

3. TÉCNICA Y EQUIPOS UTILIZADOS

3.1 POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO

El equipo utilizado es un potenciostato / galvanostato de Autolab modelo PGSTAT101 en combinación con el software NOVA. Se puede utilizar para la mayoría de las técnicas electroquímicas convencionales dentro del rango $\pm 10V$ y $\pm 100mA$. El pequeño tamaño le permite realizar las medidas en condiciones muy diversas, llegando a poder ser usado casi como instrumento portátil. El equipo tiene disponible una elevada cantidad de accesorios que permiten realizar medidas desde las tradicionales celdas de flujo, hasta los más modernos electrodos serigrafiados. Los accesorios utilizados en este trabajo son:

1. Un cable estándar de celda , de 1,5 m , con conexión para el contraelectrodo (CE) , el electrodo de referencia (RE) , el electrodo de trabajo (WE) y tierra.
2. Una caja conectora para los electrodos serigrafiados, comunicada con PGSTAT101, mediante la unión del cable de celda a esta caja, con los electrodos utilizados (foto anexo).
3. Una celdilla de flujo.

Las características técnicas del aparato y el montaje están especificadas en la *tabla a)* y en la *imagen 1* del anexo respectivamente.

3.2 ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

La utilización de los sensores electroquímicos en muchas áreas de análisis ha requerido una mejora en las carencias que los electrodos convencionales presentaban en términos de: reproducibilidad, tareas de limpieza o recuperaciones tediosas.¹⁶

La miniaturización de los electrodos y las posibilidades de fabricación de electrodos con carácter reutilizable o incluso desechable, se presentan como una atractiva alternativa a la utilización de electrodos convencionales. Entre este tipo de dispositivos destacan los electrodos serigrafiados (SPEs), caracterizados por:

- Proponer una gran flexibilidad en el diseño del electrodo en cuanto a su distribución espacial, forma y área.
- Presentar mayor reproducibilidad.
- Disponer de una amplia gama de materiales para su fabricación.
- Ser viables para la realización de análisis in situ.
- Ser susceptibles de numerosas modificaciones que dan lugar, por ejemplo, a la fabricación de biosensores.

En la fabricación de este dispositivo, las diferentes tintas que definen las partes funcionales del sensor se depositan secuencialmente por serigrafiado sobre un sustrato o material de soporte. El sustrato debe ser inerte y de bajo coste, puesto que se conciben para ser desechables. Estos materiales pueden ser PVC, cerámicos, policarbonatos, nitrocelulosa o fibra de vidrio.

¹⁶ K. Murugappan; J. Lee; D. Silvester. Electrochem. Commun. Ed 2011, 13, 1435-1438.

En general, las pastas se pueden clasificar como conductoras y aislantes. Las pastas conductoras están hechas de una base de resina (epoxi, alquídica, acrílica, poliuretánica o fenólica) disuelta en un disolvente orgánico (alcohol, acetona, etc.) en la que se dispersa el material conductor que puede ser, por ejemplo en nuestro caso, plata en el electrodo de referencia, y platino para los electrodos de trabajo y contraelectrodo. Por otro lado, las tintas dieléctricas que forman la parte aislante del sensor están hechas de material polimérico o cerámico.

Existe una muy amplia gama de electrodos serigrafiados disponibles comercialmente. Los electrodos serigrafiados seleccionados en este trabajo son modelo DS550 de la firma DROPSENSE, ideales para trabajar con microvolúmenes. Están impresos sobre una estructura cerámica de las siguientes dimensiones: longitud 22mm x anchura 10mm x grosor 0,5mm y las conexiones a la caja conecta son, para todos ellos, de plata.

- Electrodo de trabajo de platino (4mm de diámetro).
- Contraelectrodo de platino.
- Electrodo de referencia de plata.



Figura 2. (a) Electrodo serigrafiado DS550 (b) Desglose interno del electrodo serigrafiado.

Es muy importante para nuestros experimentos el uso de estos electrodos, ya que estamos trabajando con disoluciones de TNT y al ser este un compuesto explosivo disponemos de una mínima cantidad de muestra. Los electrodos serigrafiados nos permiten trabajar con volúmenes de muestra muy pequeños, cada una de las disoluciones preparadas para los experimentos tienen como máximo un volumen de unos 500µl en total.

3.3 CELDAS DE FLUJO PARA ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

El electrodo serigrafiado DS550 se aloja en una celdilla de teflón, con una apertura-cierre magnética por medio de dos piezas imantadas que permite una fácil sustitución de los electrodos serigrafiados. Es una celda tipo “wall-jet” diseñada para su aplicación en sistemas de análisis por inyección de flujo. La estanqueidad se asegura con un “o-ring” de polímero elástico, cuya función además es confinar el volumen de muestra en la celda electroquímica. Es compatible con el uso de cualquiera de los electrodos serigrafiados que están comercialmente disponibles.

Esta celda está diseñada para que el fluido objeto de estudio entre de manera perpendicular a la superficie del electrodo y lo abandone formando un ángulo de 45 grados de ella. Esta geometría asegura el barrido homogéneo de la superficie de trabajo.

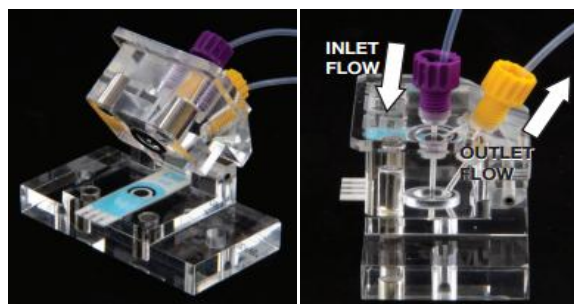


Figura 3. Celdilla electroquímica de tipo “wall-jet”.

En este trabajo se ha operado de forma “atípica” ya que el fluido objeto de estudio (líquido iónico + soluto) permanece estático sobre la superficie de trabajo y se hace circular una corriente de N_2 seco. El objetivo de establecer una conexión entre el comportamiento electroquímico que exhiben los compuestos en condiciones ambientales respecto de las que exhiben en un entorno inerte simulado.

3.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y DE ONDA CUADRADA Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica muy eficiente y versátil para el estudio de las reacciones electródicas.¹⁷ Es una extensión de la voltametría de barrido lineal, realizándose una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo, se aplica al electrodo una señal de excitación triangular, como la expuesta en la *figura 4 (a)*.

El potencial se barre linealmente desde un valor inicial hasta alcanzar un valor E_A (potencial de inversión), en el cual se invierte la dirección de barrido hasta alcanzar un potencial final. Este método permite seguir realizando ciclos sucesivos.

Un esquema simplificado del lo que ocurre, representado en la *figura 4 (b)*, es el siguiente: Durante el barrido directo, el soluto en cuestión se acerca al electrodo de trabajo donde se alcanza un valor de potencial suficientemente positivo como para provocar su oxidación (punto A). Posteriormente la corriente decae a medida que se produce el agotamiento de la especie reducida en las cercanías del electrodo debido a su conversión a la especie oxidada (desde el punto B). Después de invertir la dirección del barrido de potencial (barrido inverso), la oxidación prosigue, hasta que el potencial aplicado se hace suficientemente negativo como para causar la reducción de la especie oxidada acumulada. Dicha reducción viene acompañada por la aparición de una corriente catódica (punto C), que de nuevo aumenta a medida que el potencial es más negativo, hasta que se produce el agotamiento de la especie oxidada, donde aparece el pico de corriente y su posterior disminución, como ocurría en el caso de la oxidación (a partir del punto D).

¹⁷ Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones. (Eds.: J.M. Pingarrón; P. Sánchez) Síntesis, 1999, pp. 259-276

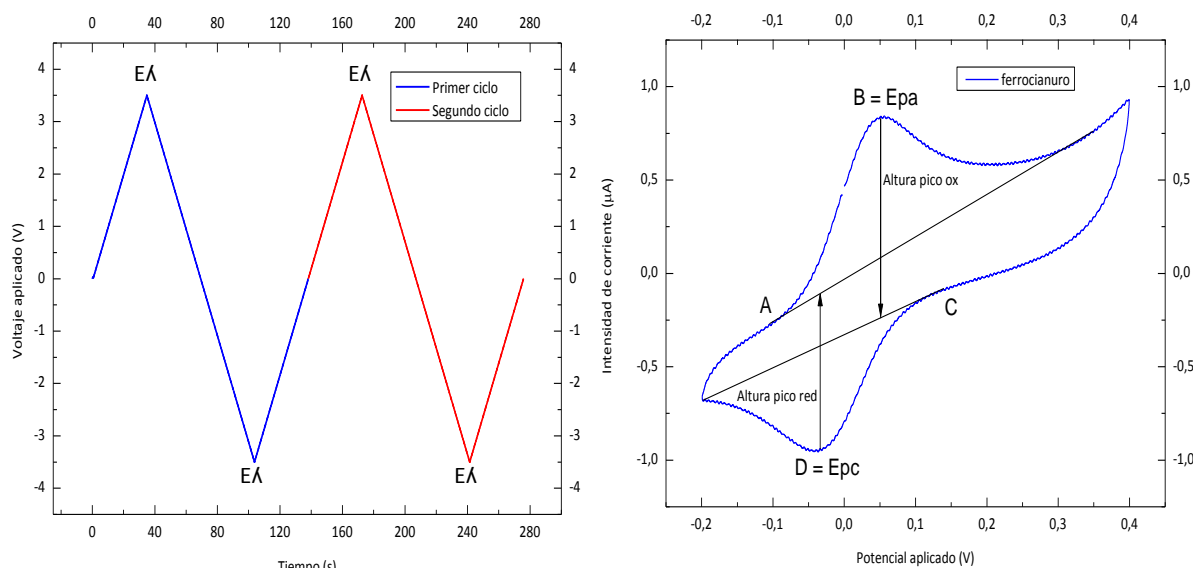


Figura 4. (a) Intensidad de corriente respecto del tiempo en la VC (b) Voltametría cíclica experimental $K_3[Fe(CN)_6]$ $1 \cdot 10^{-4} M$ en KCl $0,1 M$ a $50 mV/s$.

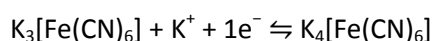
La intensidad de corriente eléctrica en cada instante será una medida de la velocidad ya que:

$$i \left(\frac{A}{s} \right) = n \left(\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} \right) F \left(\frac{C}{\text{mol } e^-} \right) \frac{dn \left[\frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right] (\text{mol})}{dt (s)}$$

Ecuación 3. Intensidad de corriente en cada instante.

Donde, n , es el número de electrones intercambiados en el proceso por mol de soluto, y la derivada representa la variación del número de moles del compuesto, en forma oxidada o reducida según la dirección de barrido, con el tiempo. Esta velocidad dependerá entre otros de las constantes cinéticas del proceso y además de las concentraciones de la especie oxidada y reducida.

Los dos picos que se observan, E_{pa} y E_{pc} , se sitúan respectivamente a $0,5V$ y $-0,3V$ y corresponden a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la posterior reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} según el siguiente equilibrio.



Para comprobar el correcto funcionamiento de los electrodos serigrafados se compara este resultado con una voltametría cíclica de referencia, proporcionada por el fabricante (ver figura 5 del anexo).

Teniendo en cuenta todos estos factores, no es posible obtener una expresión analítica para la intensidad de corriente en función del potencial aplicado. Sin embargo, sí que es posible obtener expresiones para las intensidades de pico y área de pico en función de variables como la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución o la velocidad de barrido. El establecimiento de una línea base correcta es esencial para la medida exacta de las corrientes de pico, lo que no es siempre sencillo, sobretodo en sistemas complejos con más de una reacción sucesiva, como los tratados en este trabajo, ya que esta línea base no

corresponde a la corriente residual obtenida en un experimento idéntico sólo con el electrolito soporte.

La voltametría de onda cuadrada es una técnica compleja, el programa de potencial en esta técnica se muestra en la siguiente *figura 5*:

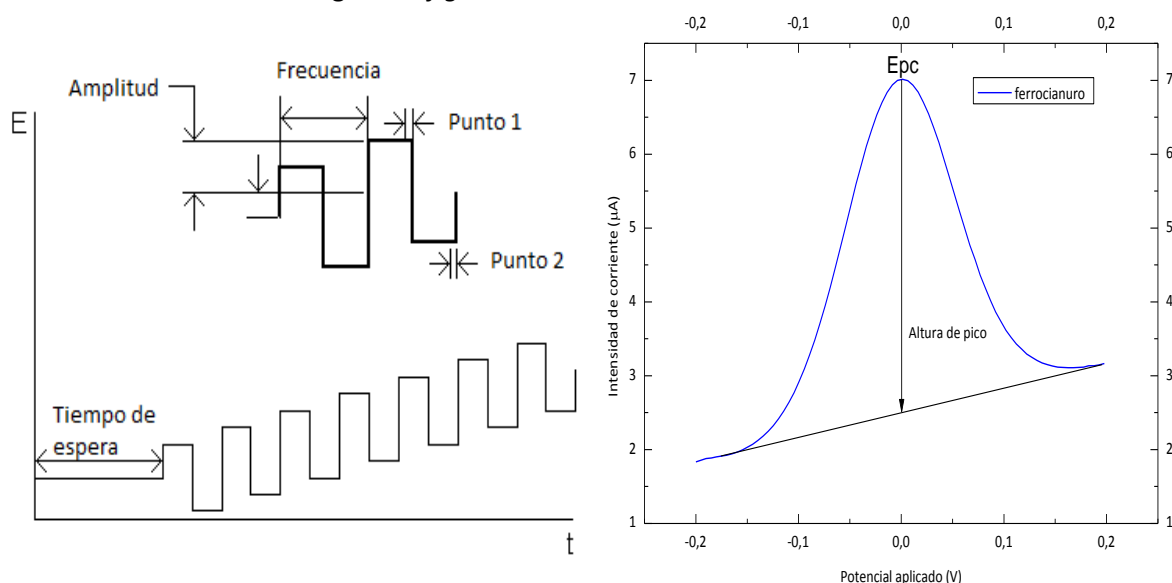


Figura 5. (a) Esquema del potencial aplicado en la voltametría de onda cuadrada (b) SWV de $K_3[Fe(CN)_6]$.

Se trata de una combinación de una modulación de onda cuadrada de gran amplitud, con una rampa de potencial en forma de escalera.¹⁸ En esta imagen se indica la amplitud de la onda cuadrada y la amplitud del escalón mientras que t es el periodo (tiempo de repetición de impulso). La corriente se mide al final de cada uno de los dos semi-ciclos directo e inverso (puntos 1 y 2).

Los voltagramas en forma de pico que se consiguen proporcionan una excelente sensibilidad y una minimización de las corrientes de fondo, además permite aumentar las velocidades de barrido de potencial.

3.5 METODOLOGÍA PARA REALIZAR LAS MEDIDAS

Una vez se tiene el equipo listo y conectado se coge con una pipeta monocal de marca Mettler y modelo L-200XLS una pequeño volumen (entorno a 20 μ l), con una precisión de $\pm 0,2 \mu$ l, de la muestra de análisis y se coloca sobre el electrodo serigrafiado, de manera que cubra todo el anillo.

Si el electrodo es nuevo, se realiza un primer programa de voltametría cíclica, de al menos 25 barridos a una velocidad de 100mv/s, para limpiar el electrodo de posibles impurezas y adecuarlo a las medidas potenciométricas y a la disolución de análisis, así conseguiremos que las siguientes medidas tengan una mejor repetibilidad.

¹⁸ Electroquímica analítica. (Eds.: B.H. Vassos; G.W. Ewing), Limusina, 1987, pp. 115-145

4. MEDIDAS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 SELECCIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS Y ESTUDIO DE SU ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA

Como se ha comentado en la introducción el modelo de solvatación de Abraham nos permite calcular el coeficiente de partición, K o $\log K$, de un mismo soluto en diferentes líquidos iónicos (disolvente). En este trabajo se ha elegido como solutos TNT, orto-nitrotolueno, y tolueno y como solventes los líquidos iónicos la familia imidazolio, suministrados por SOLVIONIC. Nuestro objetivo es seleccionar juiciosamente cuál de todas las posibles combinaciones soluto-ILs nos permite obtener un mayor $\log K$ para la interacción nitrotolueno-IL, y que a su vez nos dé el menor valor de $\log K$ para el par tolueno-IL, es decir, buscamos aquél líquido iónico que posea un mayor ratio entre $\log K$ nitrotolueno-IL y $\log K$ tolueno-IL.

Con esto se busca que el líquido iónico elegido tenga la mayor afinidad posible, en cuanto a solubilidad, con el compuesto explosivo respecto del tolueno, haciéndolo más sensible para nuestra técnica electroquímica.

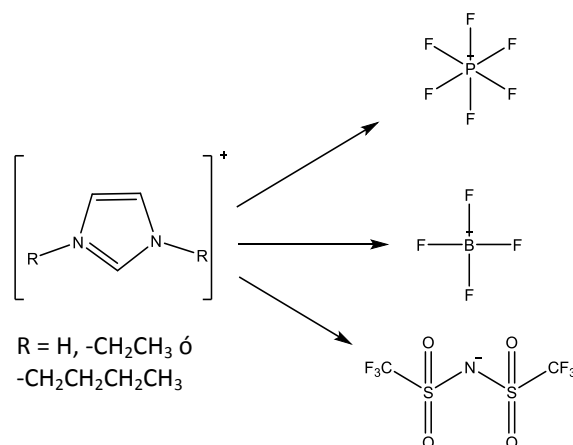


Figura 6. Distintas combinaciones de la parte catódica y aniónica de los líquidos iónicos estudiados en el modelo de solubilidad de Abraham.

Para el cálculo de $\log K$ únicamente se han sustituido los valores tabulados, de la *tabla b)* y *c)* de los anexos, contenidos en los trabajos publicados por M.H. Abraham y colaboradores^{19,20}, en la *ecuación 1* y *2* respectivamente. Para evaluar la selectividad nitrotolueno/tolueno se ha utilizado el ratio de las constantes de partición de ambos. Estos valores se representan en la *figura 7* para los 6 líquidos iónicos preseleccionados.

Del análisis de los resultados se obtiene que entre una misma familia aniónica las variaciones en el valor de $\log K$ propiciadas por el cambio de sustituyente alquílico son pequeñas. Sin embargo, si comparamos las diferencias en el valor de $\log K$ entre una misma familia catiónica y diferentes aniones, esta son mucho mayores respecto de las anteriores.

¹⁹ M.H. Abraham; A. Ibrahim; W. Acree. Fluid Phase Equilib. Ed. 2007, 251, 93-109.

²⁰ L. Grubbs; S. Ye; M. Saifullah; M. Cornelius; W. Acree; M.H. Abraham; P. Twu; J.L. Anderson. Fluid Phase Equilib. Ed. 2011, 301, 257-266.

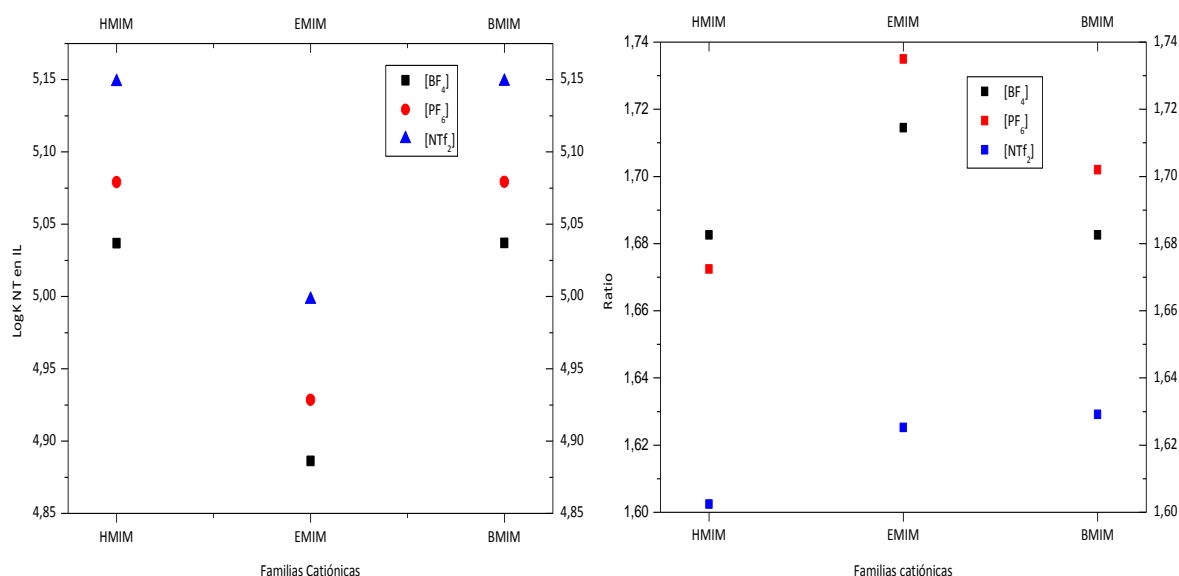


Figura 7. (a) LogK calculado para cada una de las posibles combinaciones de ILs (b) Ratio entre los valores de logK del NT y logK del tolueno en un mismo líquido iónico.

Se observan dos tendencias globales; el catión cuyo sustituyente es el grupo etílico presenta mejores resultados para todos los iones correspondientes y la segunda en el que el ión bis(trifluorometilsulfonilimida) presenta siempre valores de solubilidad mucho peores.

El uso de unos u otros líquidos iónicos en diferentes aplicaciones analíticas es determinado por sus propiedades intrínsecas al mismo tiempo que por las circunstancias inherentes a la aplicación. Entre los factores ambientales la interferencia del agua es la más importante en los factores ambientales ya que puede cambiar drásticamente las propiedades de viscosidad, conductividad y difusividad de los líquidos iónicos, y consecuentemente afectar a la respuesta del sensor²¹. Está demostrado que un aumento en el contenido de agua produce un descenso de su viscosidad. Cuando se produce un descenso en la viscosidad se produce un aumento en la conductividad debido a que aumenta el proceso de transporte másico del analito a la superficie del electrodo. Este comportamiento puede parecer ventajoso, sin embargo, un aumento en el contenido de agua provoca una variación en la ventana de estabilidad del IL. Con esta perspectiva se pueden elegir IL cuyos iones sean inmiscibles con el agua o hidrófobos.

Siguiendo el criterio anterior se ha elegido el líquido iónico $[BMIM][PF_6]$, hidrófobo y que presenta una constante de reparto alta en el par NT/tolueno, y el $[EMIM][BF_4]$ entre los estudiados con propiedades de solvatación hacia el NT similares pero hidrófilo. Las principales características quedan resumidas en la *tabla 1*:

²¹ A. Rehman; A. Hamilton; A. Chung; G.A.Backer; Z. Wang; X. Zeng. Anal. Chem. Ed 2015, 83, 7823-7833.

Propiedades físicas y química de los líquidos iónicos seleccionados		
	[EMIM][BF ₄]	[BMIM][PF ₆]
Peso molecular	197,97 g/mol	284,18 g/mol
Densidad	1,279 g/cm ³	1,370 g/cm ³
Pureza	98%	99,5%
Viscosidad	32 cP a 25°C	284.49 cP a 25°C
Conductividad a Tª ambiente	1,4 Ω ⁻¹ m ⁻¹	0,134 Ω ⁻¹ m ⁻¹
Punto de fusión	15°C	6,5-10°C
Temperatura de descomposición	>300°C	>350°C
Carácter frente al agua	Hidrófilo	hidrófobo

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los ILs indicados en este trabajo.

En primer lugar se ha estudiado la estabilidad electroquímica, de ambos líquidos iónicos, en las condiciones de operación típicas de este trabajo. Aplicamos un barrido de potencial desde -3,5V hasta +3,5V, empezando a potencial cero, a una velocidad de 100mv/s.

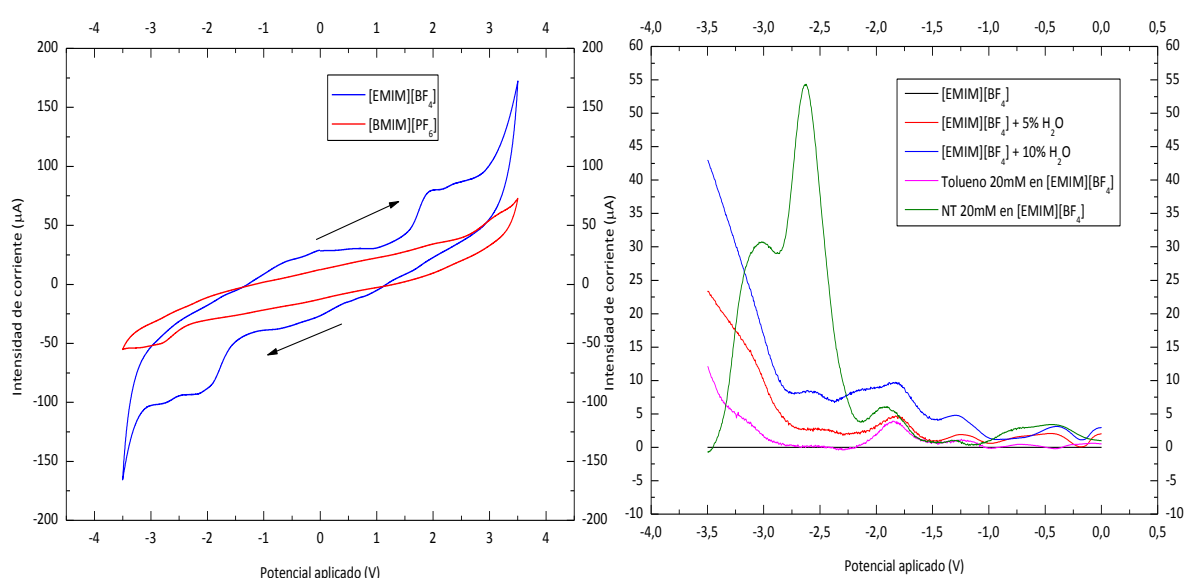


Figura 8. (a) VC de los dos ILs puros a 100mv/s (b) SWV del [EMIM][BF₄] más agua a 25 Hz y 0,2mV y comparado con Tolueno y NT disueltos en el propio IL.

Como era de esperar y debido principalmente a su carácter hidrófobo, el líquido iónico que posee como anión [PF₆] tiene una mayor estabilidad frente a potenciales más elevados. Esto a priori lo hace un mejor candidato, ya que cuanto más estable sea y menores variaciones haya en su conductividad, más fácil será detectar las variaciones debido a trazas del analito y menos interferencias tendremos a la hora de detectarlas. Sin embargo, debido a su elevada viscosidad se dificulta enormemente el transporte másico del analito hacia la superficie del electrodo, lo que impide que se produzcan a una velocidad adecuada y de forma eficiente los procesos redox que se desean observar y no se clarifican picos. Por lo tanto este líquido iónico ha sido descartado de posteriores análisis.

El líquido iónico [EMIM][BF₄], tiene una menor viscosidad, lo que se traduce en un aumento en su conductividad y al ser hidrófilo va a presentar una ventana de estabilidad en condiciones ambientales más estrecha. Su pureza (98%), directamente relacionada con su carácter hidrófilo, da lugar a un ensanchamiento del voltograma entorno a -2V. Este fenómeno se observa en la Figura 8 (a).

Se han realizado dos estudios con disoluciones que contienen líquido iónico puro y a las que se les ha añadido el 5 y 10%, en peso, de agua adicional. El objetivo es comprobar que las señales que aparecen en el voltagrama del líquido iónico al 98% de pureza, en ausencia de analito, se deben a la presencia de trazas de agua. Este hecho se confirma ya que se aprecia un aumento claro de la intensidad de corriente con el contenido en agua. Además ha permitido comprobar que estos picos no interfieren con los utilizados en la identificación de los analitos; tolueno, NT y TNT. En la *figura 8 (b)* se incluyen los SWVs realizados a estas mismas disoluciones y se comparan con las obtenidas para disolución de tolueno 20mM y de nitrotolueno 20mM en el líquido iónico.

La *figura 9* muestra los voltagramas cíclicos del líquido iónico realizados en la celda de flujo bajo una corriente de nitrógeno seco. Se puede observar que cuando hacemos pasar N_2 , amortiguamos la contribución de la humedad ambiente. Una vez añadimos más contenido de agua al líquido iónico este vuelve a exhibir un comportamiento semejante al atmosférico.

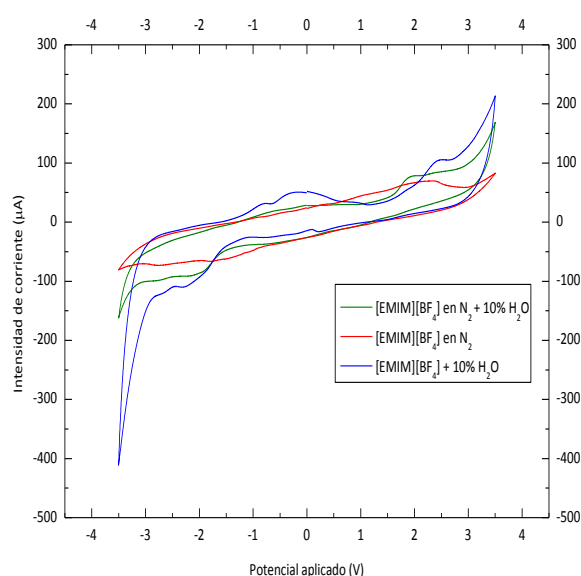


Figura 9. VC [EMIM][BF₄] en condiciones ambientales y con nitrógeno seco a 100mv/s.

Todos los ensayos realizados en este trabajo han sido a temperatura de laboratorio (18 a 26°C). La influencia de esta variable tanto en la viscosidad (lo cual repercute en logK y σ) es responsable, entre otras, de la desviación estándar calculada en los ensayos de reproducibilidad.

4.2 ACONDICIONAMIENTO DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES

En este trabajo se han utilizado dos técnicas potenciométricas: la voltametría cíclica (VC) y la voltametría de onda cuadrada (SWV). Para cada una de ellas existen diferentes variables experimentales que se pueden modificar y que alteran las medidas electroquímicas. Por ello se ha realizado un estudio previo de las variables principales para cada técnica, con el objetivo de seleccionar los valores más de entre los estudiados.

En la voltametría cíclica la principal variable es la velocidad de barrido. Se han realizado medidas a diferentes velocidades de barrido desde 50mv/s hasta 600mv/s. Una elevada velocidad no permite un correcto transporte másico ni una correcta difusión de los electrolitos

a la superficie del electrodo, perdiendo sensibilidad, por el contrario una velocidad muy baja provoca unas señales muy poco intensas a pesar de un transporte más eficiente. En la *figura 1. (a)* del anexo se observa claramente como a una mayor velocidad de barrido la intensidad de la señal aumenta en su conjunto. Un buen valor de velocidad de barrido que de una buena corriente en el rango de medida y una buena resolución de picos es 100mV/s.

En la voltametría de onda cuadrada (SWV) existen principalmente dos variables a la hora de medir, la frecuencia, en Herzios, y la amplitud, en mV. Se han realizados dos experimentos para comprobar que combinación de ambas exhibe una mejor resolución de los picos de la señal. Se puede observar en la *figura 2 (a) y (b)* del anexo que cuando aumentamos la frecuencia de la señal de excitación la señal resultante sufre un efecto semejante al que ocurría cuando aumentábamos la velocidad de barrido en VC, tanto en la intensidad de la señal como en su resolución. Se ha seleccionado como rango más adecuado debido a su buena resolución y a un tiempo de respuesta adecuado la combinación de 25Hz y 0,2mV.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TNT EN [EMIM][BF₄]

Se prepara, por pesada, una disolución madre de concentración 0,1M de TNT en [EMIM][BF₄]. A partir de esta disolución se prepara por dilución en el IL y mediante el uso de micro-pipetas, muestras de diferentes concentraciones de TNT, proporcionado por la Unidad TEDAX de Zaragoza del Cuerpo Nacional de Policía : 1mM, 2,5mM, 5mM, 10mM, 15mM, 20mM, 25mM, 30mM, 40mM y 50mM.

Se ha llevado a cabo la voltametría cíclica (VC) y la voltametría de onda cuadrada (SWV) para las diferentes disoluciones con el objetivo de caracterizar y comprender el comportamiento electroquímico del analito.

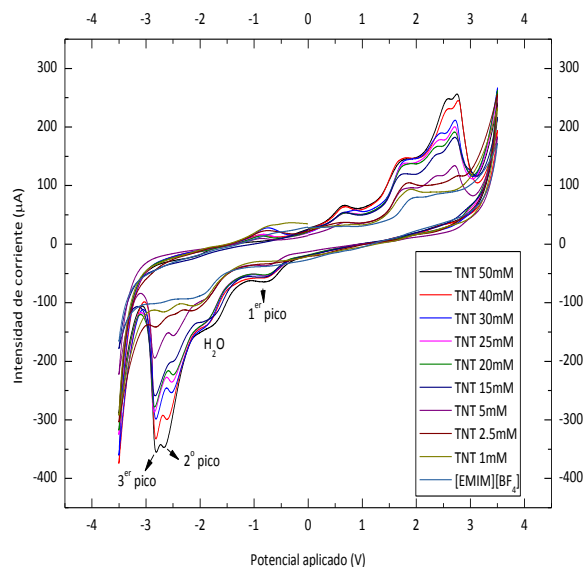


Figura 10. VC TNT a distintas concentraciones y a 100mv/s.

En la *figura 10* se muestra la VC donde queda evidenciada la actividad redox del analito. Se distinguen claramente tres mínimos de señal y tres máximos, que aumentan en intensidad con el aumento de la concentración. También se observa el ensanchamiento de la señal, entorno a -2V y +2V, que se ha comentado en el apartado anterior por efecto del agua.

La naturaleza de la reducción de los picos de los compuestos nitro-aromáticos, es decir, el potencial al que aparecen dichas señales, son significativamente diferentes en distintos líquidos iónicos²². Además la resolución de los picos también varía mucho en función del líquido iónico usado.

Las propiedades redox del TNT están fuertemente influenciadas por la naturaleza y la posición de otros grupos funcionales. El proceso de reducción del TNT es una secuencia de reducciones de los grupos nitro, que se explican a continuación.^{23,24}

El primer pico catódico que observamos aparece entorno a -0,60V corresponde a la reducción de los grupos nitro al correspondiente radical, de elevada inestabilidad, mediante el intercambio de un único electrón por cada grupo nitro. Este radical, que es muy reactivo, rápidamente toma un protón de las pocas moléculas de agua que le rodean, o de la parte catiónica del líquido iónico, y se convierte en el grupo ($\text{NO}_2\text{H}^\cdot$). La presencia de trazas residuales de agua en la composición del líquido iónico es prácticamente imposible de eliminar. Este proceso ocurre debido a que esta especie es una fuerte base de Brønsted capaz de recoger protones de las demás especies, las cuales no son donores de protones en condiciones normales.

Si nos desplazamos hacia potenciales más negativos, se distingue claramente un segundo pico entorno a -2,35V que es debido al aporte de otros dos electrones a cada grupo nitro y que son capaces de reducir el radical nitro protonado a un grupo hidroxilamina (NHOH).

Por último, se observa un tercer pico entorno a -2,80V debido a la reducción del grupo hidroxilamina, que se había formado en la etapa anterior al captar dos electrones, reduciéndose a un grupo amina.

Los procesos químicos que se acaban de citar se representan en la *figura 11*:

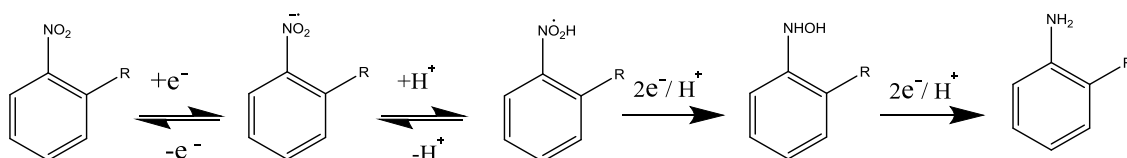


Figura 11. Mecanismo de reducción propuesto para especies nitro-aromáticas.

Las mismas muestras que han sido analizadas mediante VC también fueron estudiadas mediante SWV para poder cuantificar las señales obtenidas. En la *figura 12 (a)* se puede observar como en todos los casos la intensidad de pico decrece a medida que decrece la concentración del analito mientras que también se observa que generalmente los picos de potencial se desplazan ligeramente hacia valores más positivos a menores concentraciones.²⁵

²² C. Xiao; A. Rehman; X. Zeng. Anal. Chem. Ed. 2012, 84, 1416-1424.

²³ M. Uchimiya; L. Gorb; O. Isayev; M. Qasim; J. Leszczynski. Environ Pollut. Ed 2010, 158, 3048-3053.

²⁴ A. Uzer; S. Saglam; Y. Tekdemir; B. Ustamenhmetoglu; E. Sezer; E. Erçag; R. Aàk Talanta. Ed 2013, 115, 768-778.

²⁵ C. Xiao; A. Rehman; X. Zeng. Anal. Chem. Ed. 2012, 84, 1416-1424

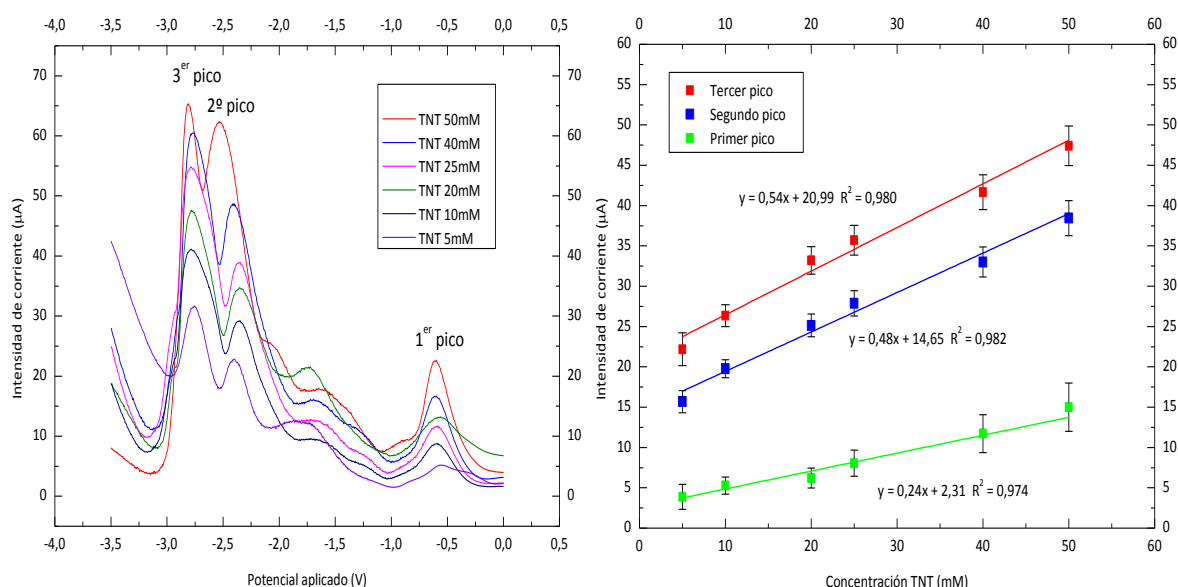


Figura 12. (a) SWV para diferentes concentraciones de TNT en [EMIM][BF₄] a 25Hz y 0,2mV (b) Dependencia del área de pico y la concentración de TNT en [EMIM][BF₄].

Una vez obtenido el SWV, se realiza un tratamiento matemático de los resultados, de modo que se calcula la altura de pico de cada de las señales de las muestra. A partir de una línea base interpolada.

Para clarificar los picos y que su resolución y tratamiento matemático fuera más sencillo, se sustrae el “background” correspondiente a la señal del [EMIM][BF₄]. De esta forma la señal de [EMIM][BF₄] se normaliza a cero.

El análisis de estos resultados se muestra en la figura 12 (b) y confirma una relación lineal entre la concentración de TNT y la altura de pico para cada uno de los eventos electroquímico. Para el primer pico, situado alrededor de -0,60V, se registra una pendiente de valor 0,242 μA/V. Para el segundo y tercer pico, situados alrededor de -2,35V y -2,80V respectivamente, el valor ajuste para la pendiente es similar, 0,480 y 0,537 μA/V respectivamente.

La magnitud de la pendiente está relacionada con el número de electrones intercambiados en cada uno de los procesos electroquímicos. Como ya se ha descrito, en la primera etapa de la reacción redox se necesita un electrón para reducir cada uno de los grupos nitro, mientras que en la segunda y tercera etapa de la reacción redox se necesitan dos electrones para conseguir reducirse a grupo hidroxilamina y posteriormente este reducirse a grupo amino. De aquí se entiende que la segunda y tercera recta de regresión tenga aproximadamente el doble de pendiente que la primera.

De manera análoga se ha realizado el análisis con el área de las señales para confirmar los resultados anteriores (ver la figura 13).

De nuevo se ven las dos tendencias anunciadas anteriormente. La pendiente del tercer pico, de magnitud 0,075 μA·mM/V, es aproximadamente la mitad de las dos sucesivas pendientes de valores 0,164 y 0,168 μA·mM/V respectivamente, que a su vez son muy parecidas entre ellas.

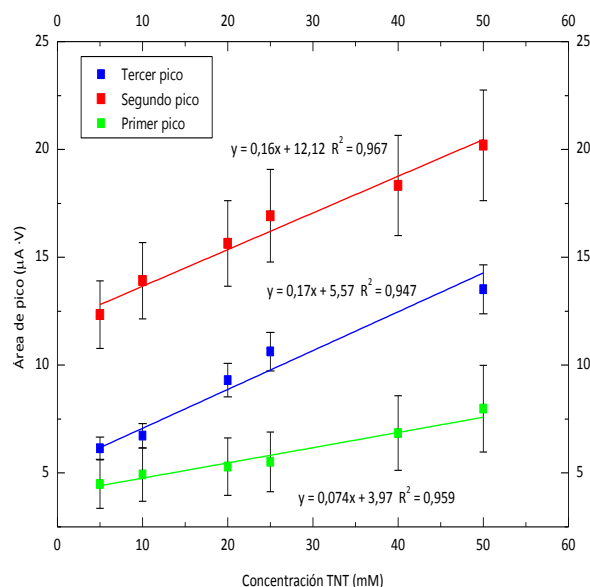


Figura 13. Dependencia del área de pico para distintas concentraciones de TNT en [EMIM][BF₄].

La reproducibilidad del método se ha evaluado a partir de la repetición de 10 veces la medida de la disolución 20mM, en las que el electrodo serigrafiado es limpiado mediante un lavado con agua y posterior inmersión en etanol/acetona después de cada medida. Los resultados se muestran en la *figura 3(a)* del anexo. A continuación se realiza el tratamiento para obtener la intensidad de pico y el área de pico. La desviación estándar (s) para cada uno de los picos en la disolución 20mM se puede ver en la *tabla 2*. Esta desviación experimental se estandariza para el resto de concentraciones calculando la DSR. Este valor de DSR es el que se aplica a las muestras de diferentes concentraciones para aplicar un intervalo de medida ($\pm \text{DSR} \times \text{media}$).

La repetibilidad de las medidas se ha evaluado a partir de la repetición de 10 veces la medida de la disolución 20mM de manera sucesiva, sin lavado del electrodo. Se puede observar los resultados en la *figura 3 (b)* del anexo. La desviación estándar para cada uno de los picos se puede ver en la *tabla 2*. Después se calcula DSR y se aplica al resto de concentraciones.

Como era de esperar, la DSR de repetibilidad es menor comparada con la DSR de reproducibilidad. En todos los casos, estos valores son suficientemente pequeños, permitiendo validar directamente el método experimental e indirectamente la estabilidad del electrodo serigrafiado como la ausencia de efectos adversos en él.

4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NT EN [EMIM][BF₄].

El otro-nitrotolueno es utilizado como “taggant” para el marcaje de explosivos de curso legal²⁶. De forma análoga al TNT a partir de una disolución madre de 0,1M se han preparado disoluciones de NT: 1mM, 2,5mM, 5mM, 10mM, 20mM, 25mM, 30mM, 40mM y 50mM.

El tratamiento de las muestras es idéntico al anterior, primero se realiza una voltametría cíclica (ver *figura 14 (a)*) para cada una de ellas, y después una voltametría de onda cuadrada, (ver *figura 14 (b)*). Como ocurría con el TNT, a mayor concentración de analito mayor intensidad de la señal.

²⁶ Convention on the Marking of Plastic Explosives at Monreal (1991)
https://www.unodc.org/tldb/en/1991_Convention_plastic%20Explosives.html

Se puede observar claramente la existencia de dos picos a -2,6V y -3,05V asociados al NT, sin incluir la señal interferente de agua en la zona de -2V. Por el potencial en el que se encuentran se asocian con la segunda y tercera etapa del mecanismo anterior (ver figura 11).

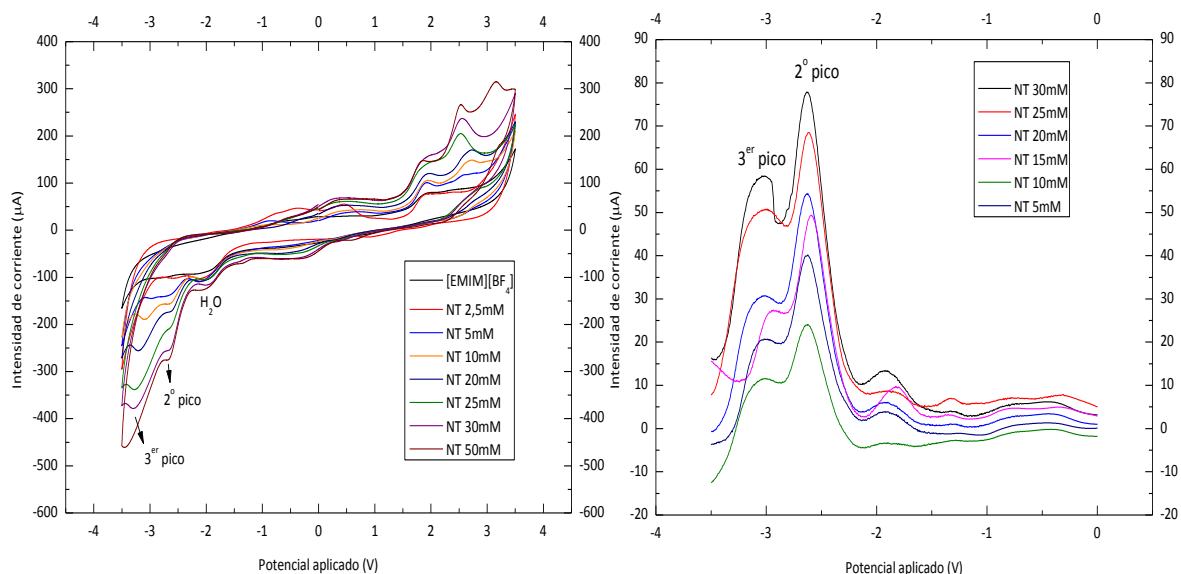


Figura 14. (a) VC para distintas concentraciones de NT en [EMIM][BF₄] a 100mv/s (b) SWV para distintas concentraciones de NT en [EMIM][BF₄].

A continuación se hacen los cálculos de altura de pico y área de pico, siguiendo el mismo procedimiento anterior. En la figuras 15 (a) y (b) se representan los valores frente a la concentración. Se puede observar una dependencia lineal con pendiente positiva.

Del ajuste lineal de los parámetros de intensidad y área de cada pico (ver tabla 2) se obtiene una pendiente muy semejante. Esto hecho apoya la hipótesis sobre los mecanismos implicados ya que en ambos dos el número de electrones involucrados es el mismo.

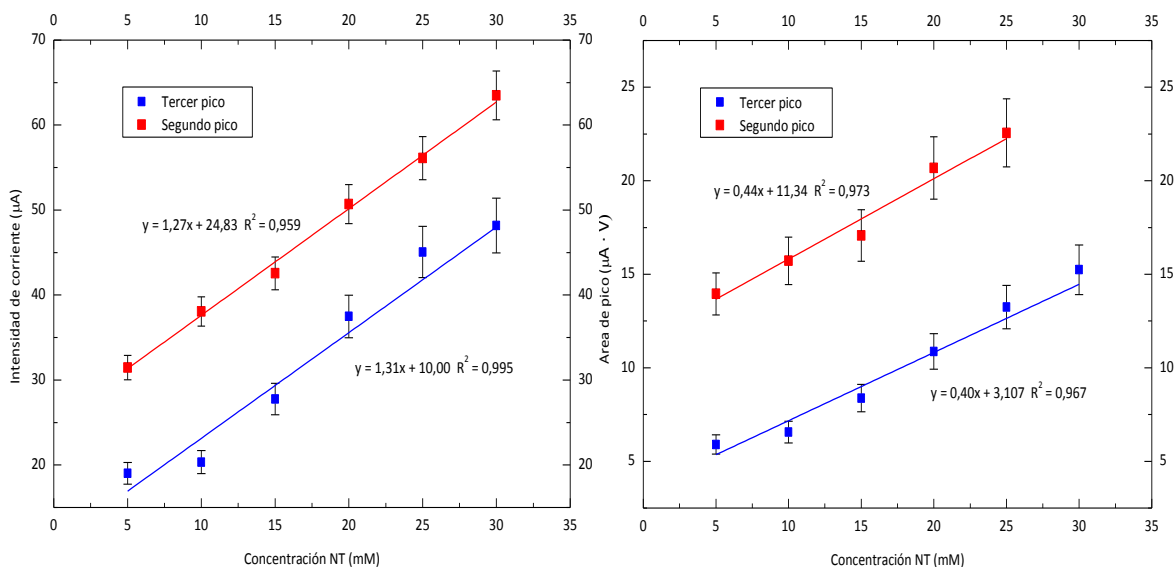


Figura 15. (a) Dependencia de la altura de pico para distintas concentraciones de NT en [EMIM][BF₄] (b) Dependencia del área de pico para distintas concentraciones de NT en [EMIM][BF₄].

La reproducibilidad y repetibilidad se ha evaluado de forma análoga al TNT. Los resultados experimentales se pueden observar en la figura 4 (a) y (b) del anexo, mientras que los valores de desviación se pueden ver en la tabla 2.

4.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL TOLUENO EN [EMIM][BF₄].

La respuesta obtenida para una disolución de tolueno 20mM en [EMIM][BF₄] bajo condiciones ambientales se presenta en las *figuras 16 (a) y (b)* que incluyen las respuestas de TNT y NT de la misma concentración.

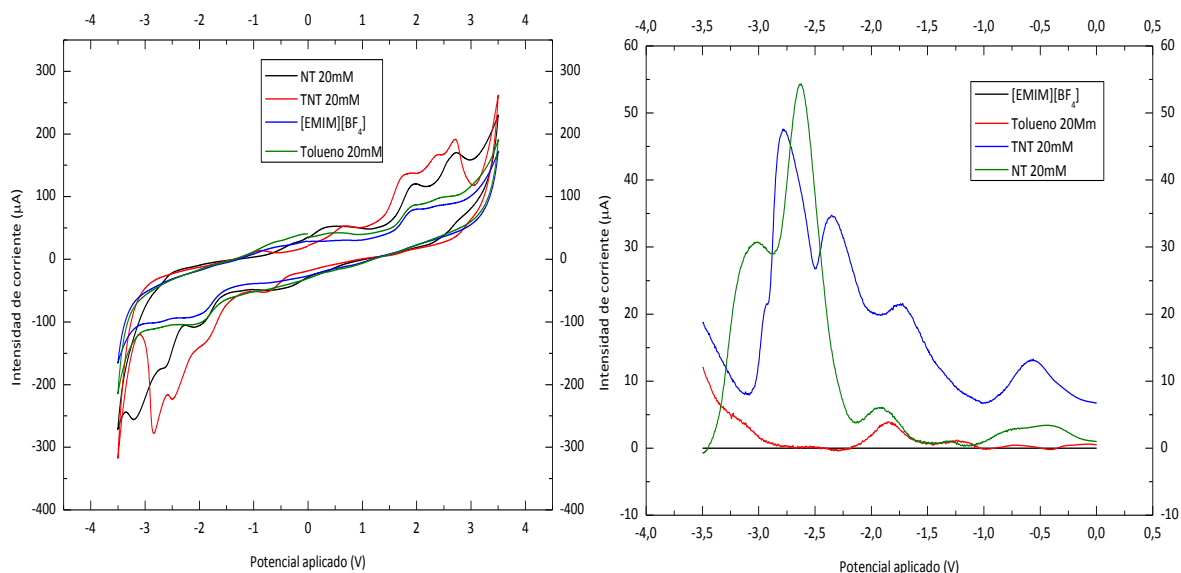


Figura 16. (a) VC de tolueno, TNT y NT 20mM en [EMIM][BF₄] (b) SWV de tolueno, TNT y NT 20 mM en [EMIM][BF₄]

Se observa que el tolueno tiene una respuesta electroquímica similar a la que tiene el líquido iónico puro. Lo más importante es destacar que el tolueno no posee ningún tipo de pico característico en el rango de -3,5 v a +3,5V. Los valores de intensidad registrados son ligeramente superiores al [EMIM][BF₄]. Este comportamiento se debe a las impurezas que contiene el tolueno usado (99,6%pureza) entre las que se puede encontrar el agua.

4.6 ANÁLISIS COMPARATIVO DE NT vs TNT: SENSIBILIDAD, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN

Una primera diferencia fundamental que se encuentra entre el TNT y el NT, es que en el segundo compuesto nitro-aromático no se aprecia claramente la señal del primer pico. Sí que es cierto que la señal en esa zona, de -0,6V aproximadamente, no es plana y se quiere intuir una ligera aparición de señal, pero no es suficientemente clara como para confirmar que es debida a la formación de este radical. Este ión que se produce de forma reversible, como se ha dicho antes, es muy inestable y se protona con facilidad, de manera que es posible que en el compuesto tri-sustituido, debido a efectos resonantes entre los tres grupos radicalarios (NO₂[•]), tenga una mayor estabilidad que permita ser identificado en el voltograma.

La segunda diferencia que se identifica entre ambos compuestos es el voltaje al que aparecen las dos señales que poseen en común. Mientras que en el TNT dichas señales se observan a -2,35V y -2,80V, en el o-NT quedan desplazadas ligeramente hacia un potencial más negativo de -2,60V y -3,05V respectivamente. Sin embargo la distancia entre el segundo y tercer pico, dentro de un mismo compuesto, es constante (0,45V). También se puede ver que el

desplazamiento entre el segundo pico de NT respecto de TNT y el desplazamiento entre el tercer pico del NT respecto de TNT tiene un valor constante de 0,15V.

Este desplazamiento hacia valores ligeramente más negativos ya ha sido previamente estudiado en diversos artículos, donde se observa la diferencia en la posición de las señales en voltametría cíclica, de orto-nitrotolueno, meta-nitrotolueno y para-nitrotolueno, en el que se usaba como electrolito una disolución salina²⁷. El nitrotolueno con el sustituyente en orto era aquel que tenía los máximos de la señal en valores más negativos. Apoyados en este estudio, el TNT posee los sustituyentes nitro en las tres posiciones (orto, meta y para) de manera que es lógico esperar que sus señales tenga un potencial ligeramente inferior (en valores absolutos) respecto al orto-nitrotolueno.

Tabla resumen de los resultados obtenidos para TNT y NT en SWV		
SELECTIVIDAD	TNT	NT
	SELECTIVIDAD	
Posición del primer pico	-0,60V	-----
Posición del segundo pico	-2,35V	-2,80V
Posición del tercer pico	-2,60V	-3,05V
SENSIBILIDAD	Respuesta: Intensidad de pico	
	5-50mM	5-30mM
Rango de linealidad	0,24	
Sensibilidad primer pico ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	0,48	1,27
Sensibilidad segundo pico ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	0,54	1,31
Sensibilidad tercer pico ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	5mM	5mM
Límite de cuantificación	0,0003% señal medida	0,0003% señal medida
Ruido	1,30 μA	1,05 μA
Límite de detección ⁱ	1,55/1,38/2,02	2,45/2,42
Reproducibilidad 1°, 2° y 3° pico (s) 20mM	0,96/0,84/1,03	1,57/1,69
Repetibilidad 1°, 2° y 3° pico (s) 20mM	Respuesta: área de pico	
SENSIBILIDAD	5-50mM	5-30mM
	0,074	-----
Rango de linealidad	0,16	0,44
Sensibilidad primer pico ($\mu\text{A} \cdot \text{V}/\text{mM}$)	0,17	0,40
Sensibilidad segundo pico ($\mu\text{A} \cdot \text{V}/\text{mM}$)	5mM	5mM
Sensibilidad tercer pico ($\mu\text{A} \cdot \text{V}/\text{mM}$)	0,0003% señal medida	0,0003% señal medida
Límite de cuantificación	1,30 μA	1,05 μA
Ruido	0,69/2,32/1,57	1,68/1,24
Límite de detección ⁱ	0,54/1,45/1,02	0,98/0,72
Reproducibilidad 1°, 2° y 3° pico (s) 20mM		
Repetibilidad 1°, 2° y 3° pico (s) 20mM		

Tabla 2. Resumen de los resultados obtenidos para TNT y NT en SWV.

En este trabajo no se ha realizado una etapa de preconcentración de TNT, lo que provoca que los límites de cuantificación sean menores que en otros estudios realizados donde se alcanzan valores de 11 ppm²⁵. Estos estudios hacen además uso de electrodos tradicionales mucho más caros que los serigrafiados (el precio unitario por electrodo utilizado en este trabajo es de 2'70€) y trabajan en condiciones experimentales muy controladas, previo purgado de nitrógeno.

²⁷ L.J. Núñez-Vergaza; M. Bonta; P.A. Navarrete-Encina; J.A. Squella. Electrochem. Acta. Ed. 2001, 46, 4289-4300.

5 CONCLUSIÓN

En este trabajo se ha puesto a punto una metodología basada en la técnica de voltametría de onda cuadrada y en el empleo de electrodos serigrafiados de bajo coste y el líquido iónico [EMIM][BF₄] como electrolito. Este sensor electroquímico, junto con el método desarrollado, ha permitido la cuantificación de compuestos explosivos sólidos de la familia de los nitroaromáticos. Además, la huella electroquímica de los mismos se diferencia claramente de la que presentan el agua (interferencia muy común) y el tolueno con estructura semejante.

Las disoluciones de TNT y NT disueltas en [EMIM][BF₄] son sometidas a elevados potenciales ($\pm 3,5V$), para inducir sus procesos de oxidación y reducción. Aquí toma un papel especialmente relevante el líquido iónico, [EMIM][BF₄] que nos permite, gracias a la estabilidad electroquímica y conductividad, ver de forma muy clara los distintos eventos que se producen debido al mecanismo redox de ambas sustancias.

Todas las medidas se han llevado a cabo con las disoluciones expuestas a condiciones de temperatura y humedad de laboratorio. Los resultados obtenidos, en términos de límite de cuantificación (cantidad de sustancia necesaria), se consideran aceptables para la aplicación propuesta cuyo principal objetivo es sencillo, fácil de interpretar, reproducible y de bajo coste para un primer diagnóstico de rutina de campo.

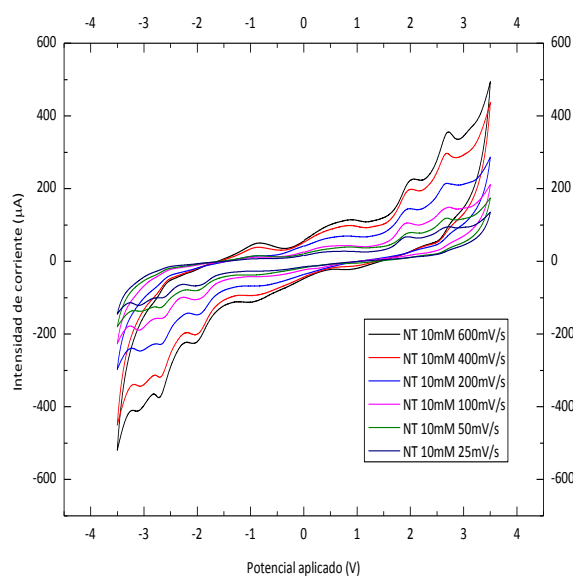


Figura 1. (a) VC de una muestra de NT 10mM en $[EMIM][BF_4]$ a diferentes velocidades de barrido.

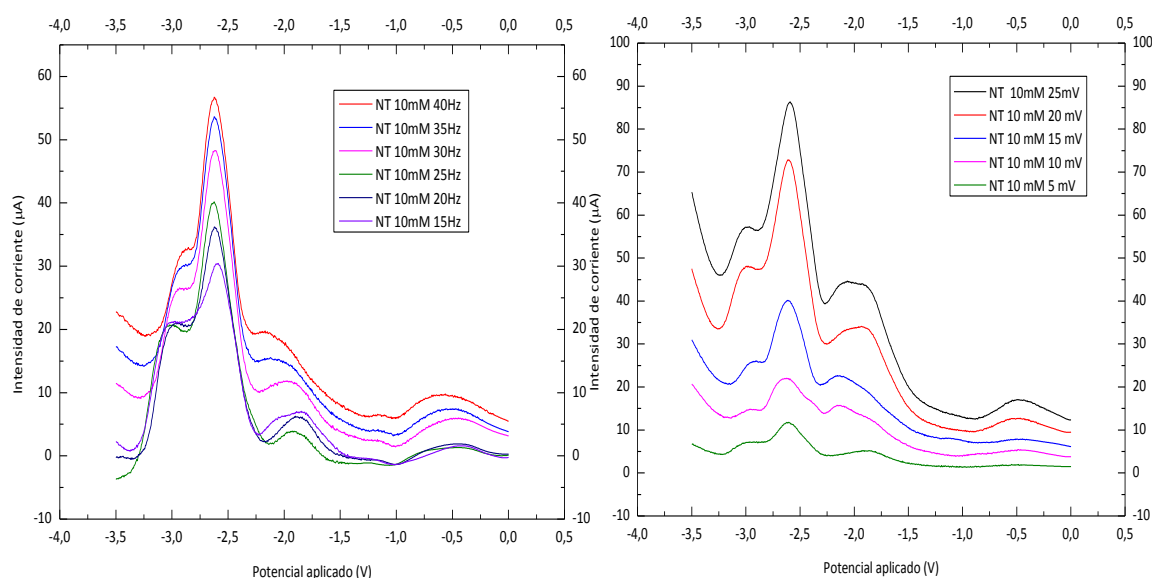


Figura 2. (a) SWV de NT 10mM en $[EMIM][BF_4]$ a diferentes frecuencias de onda (b) SWV de NT 10mM en $[EMIM][BF_4]$ a diferentes amplitudes de onda.

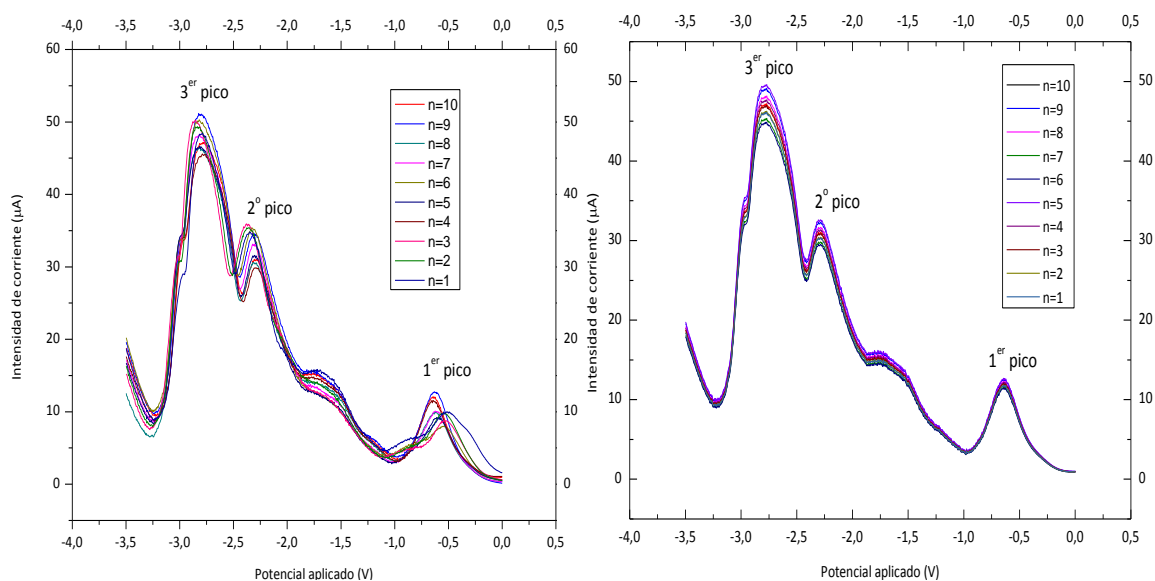


Figura 3. (a) Reproducibilidad: SWV de TNT 10mM en [EMIM][BF₄] 10 veces repetido (b) Repetibilidad: SWV de TNT 10mM [EMIM][BF₄] 10 veces repetido.

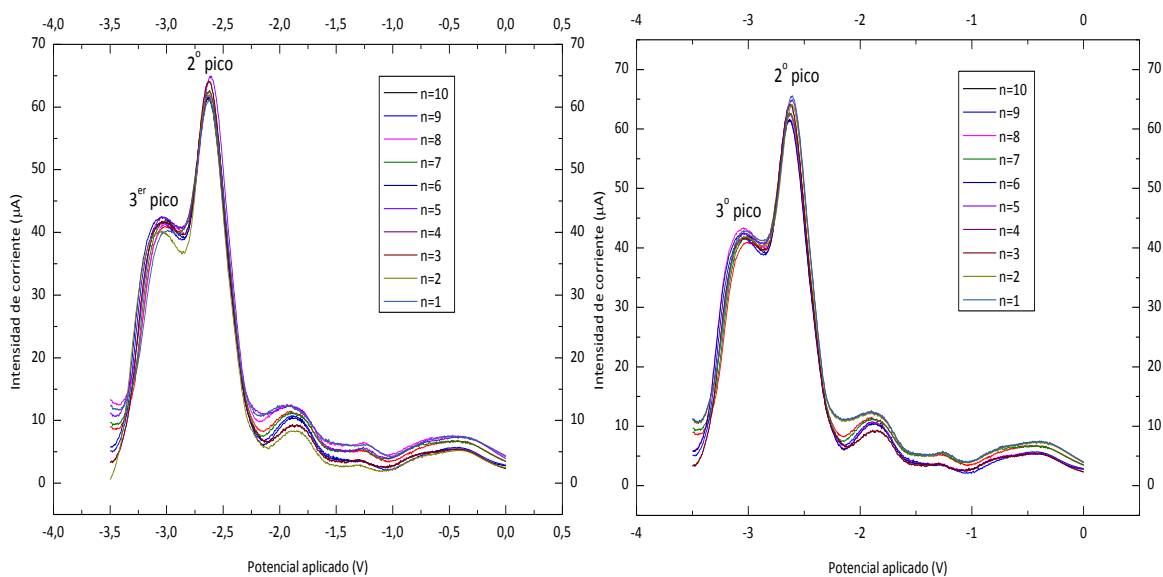


Figura 4.(a) Reproducibilidad: SWV de NT 10mM en [EMIM][BF₄] 10 veces repetido (b) Repetibilidad: SWV de NT 10mM en [EMIM][BF₄] 10 veces repetido.

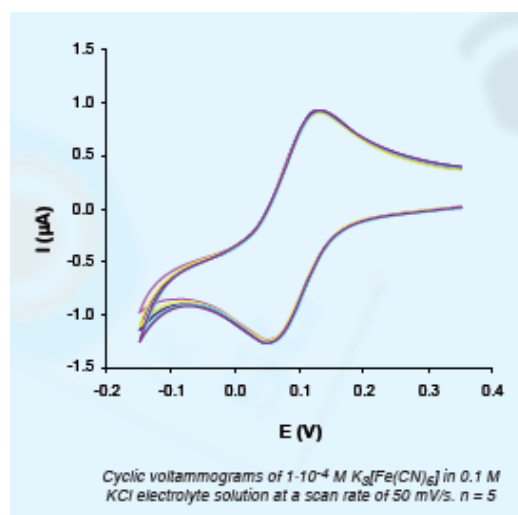


Figura 5. Voltametría cíclica de referencia proporcionada por el fabricante.

Características del potenciostato PGSTAT 101	
Conexiones de electrodos	2, 3 and 4
Rango de potencial	+/- 10 V
Corriente máxima	+/- 100 mA
Rango de corriente	10 mA a 10 nA
Exactitud de potencial	+/- 0.2 %
Potencial de resolución	3 μ V
Exactitud de corriente	+/- 0.2 %
Resolución de corriente	0.0003 % (del rango de corriente)
Impedancia de entrada	> 100 GOhm
Ancho de banda del potenciostato	1 MHz
Control software	NOVA

Tabla a). Características técnicas de PGSTAT101

Coeficientes de solvatación de Abraham de los solutos ⁴						
	E	S	A	B	L	V
Tolueno	0,601	0,520	0	0,140	3,325	0,857
o-Nitrotolueno	0,866	1,110	0	0,280	3,765	1,032

Tabla b). Coeficientes de solvatación para los diferentes solutos

Coeficientes de solvatación de Abraham para líquidos iónicos ⁵						
	c_k	e_k	s_k	a_k	b_k	l_k
HMIM	-0,379	-0,103	2,081	2,298	0,533	0,751
EMIM	-0,505	0,088	2,305	2,381	0,603	0,654
BMIM	-0,421	0,033	2,134	2,281	0,603	0,712
BF ₄	-0,192	0,227	0,343	0,978	-0,287	-0,075
PF ₆	-0,016	-0,158	0,529	0,035	-0,149	-0,096
NTf ₂	0	0	0	0	0	0

Tabla c). Coeficientes de solvatación para líquidos iónicos

Valores de altura de pico calculados para TNT (μA)			
	1º pico	2º pico	3º pico
TNT 50mM	15,00	38,45	47,41
TNT 40mM	11,73	33,01	41,65
TNT 25mM	8,05	27,88	35,71
TNT 20mM	6,21	25,14	33,20
TNT 10mM	5,28	19,78	28,34
TNT 5mM	3,88	15,69	22,18
DSR	0,20	0,06	0,05

Tabla d). Alturas de pico para diferentes concentraciones de TNT.

Valores de área de pico calculadas para TNT ($\mu\text{A}\cdot\text{V}$)			
	1º pico	2º pico	3º pico
TNT 50mM	13,51	20,19	7,98
TNT 40mM	-----	18,33	6,85
TNT 25mM	10,63	16,92	5,52
TNT 20mM	9,31	15,64	5,29
TNT 10mM	6,72	13,92	4,93
TNT 5mM	6,15	12,34	4,48
DSR	0,25	0,13	0,08

Tabla e). Áreas de pico para diferentes concentraciones de TNT.

Valores de alturas de pico calculadas para NT (μA)		
	2º pico	3º pico
NT 50mM	63,49	48,16
NT 40mM	56,11	45,07
NT 25mM	50,71	37,48
NT 20mM	42,55	27,77
NT 10mM	38,08	20,34
NT 5mM	31,46	19,02
DSR	0,05	0,07

Tabla f). Alturas de pico para diferentes concentraciones de NT.

Valores de áreas de pico calculadas para NT ($\mu\text{A}\cdot\text{V}$)		
	2º pico	3º pico
NT 50mM	-----	15,24
NT 40mM	22,56	13,24
NT 25mM	20,69	10,87
NT 20mM	17,07	8,38
NT 10mM	15,72	6,56
NT 5mM	13,95	5,90
DSR	0,08	0,09

Tabla g). Áreas de pico para diferentes concentraciones de NT.

$$DSR = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}}$$

Ecuación a) Fórmula DSR para un conjunto de medidas.

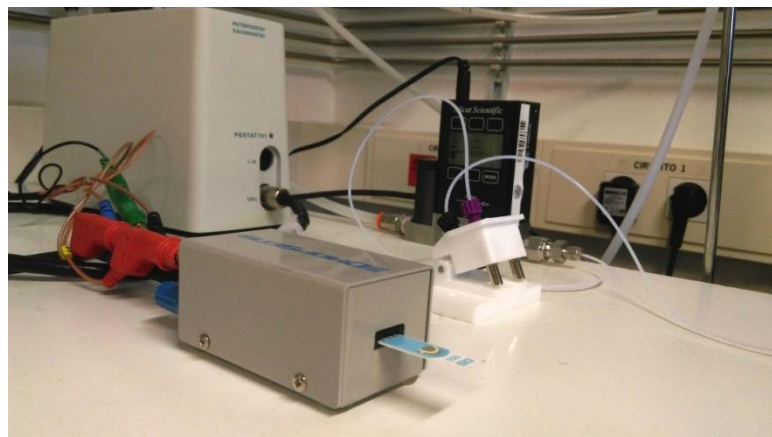


Imagen 1. Equipo de medición potencioestado/galvanostato con caja conectora y electrodo serigrafiado. Al fondo celdilla “wel-jet” de teflón y medidor de flujo de nitrógeno.

ⁱ El límite de detección se calcula como tres veces la señal de blanco (en este caso la señal del líquido iónico en SWV) entre la pendiente del pico de menor sensibilidad.