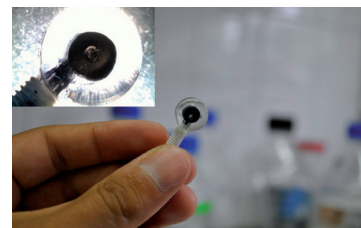


Determinación de amonio por potenciometría en inyección en flujo, acoplada a un nuevo microdispositivo de difusión gaseosa



Determination of ammonium by potentiometry in injection in flow, coupled to a new micro device of gaseous diffusion



Juan-Claudio Mancilla-Gamboa y Héctor Torres-Silva

Universidad de Tarapacá EIEE, Av. 18 Septiembre #2222 - Arica.
Parinacota (Chile)

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8269> | Recibido: 27/01/2018 • Inicio Evaluación: 17/05/2018 • Aceptado: 17/10/2018

ABSTRACT

- The determination of ammonium by potentiometry in flow injection coupled to a gaseous membrane microdevice is investigated. A nonactin tubular electrode as an ionophore was used for the detection of ammonium. For this sensor to be selective, a microdevice was built incorporating a gaseous diffusion membrane with the purpose of eliminating interferences. The response of the proposed methodology had a Nernstian response with an angular coefficient of 51.2 mV ($R^2 = 0.9836$) in a range of 0.2 to 5.0 mg L⁻¹. The limits of detection and quantification were calculated in 0.004 (S / N = 3) and 0.010 (S / N = 10) mg L⁻¹. The repeatability of the measurements was determined in 1.3% (n = 10) with a sampling frequency of 13 samples h⁻¹. Under optimum conditions a flow rate of the transporter of 0.5 ml min⁻¹ and a sample volume of 250 µL was obtained. We achieved an integral, selective and reliable system for the determination of ammonium, which may have applications in continuous monitoring in industrial use such as in the fishing sector, vineyards, wines etc.
- **Key Words:** Ammonium, Potentiometer, Microdevice, Electrode, Interference.

RESUMEN

La determinación de amonio por potenciometría en inyección en flujo acoplada a un microdispositivo de membrana gaseosa es investigada. Se utilizó para la detección de amonio un electrodo tubular de nonactina como ionóforo. Para su selectividad se construyó un microdispositivo incorporando una membrana de difusión gaseosa con la finalidad de eliminar interferentes. La respuesta de la metodología propuesta tuvo una respuesta nernstiana con un coeficiente angular de 51,2 mV ($R^2 = 0,9836$) en un intervalo de 0, 2 a 5,0 mg L⁻¹. Los límites de detección y cuantificación se calcularon en 0,004 (S / N = 3) y 0,010 (S / N = 10) mg L⁻¹. La repetibilidad de las medidas fue determinada en 1,3% (n = 10) con una frecuencia de muestreo de 13 muestras h⁻¹. En condiciones óptimas se obtuvo un caudal del transportador de 0,5 ml min⁻¹ y un volumen de muestra de 250 µL. Se logró conseguir un sistema integral, selectivo y confiable para la determinación de amonio, la cual puede tener aplicaciones en el monitoreo continuo en el uso industrial tal como en el sector pesca, viñedos, vinos etc.

Palabras Clave: Amonio, Potenciometría, Microdispositivo, Electrodo, Interferencia.

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos ion-selectivos (ISE, por sus siglas en inglés: ion-selective electrode) tienen una historia relativamente larga. Desde el primer electrodo desarrollado para el ion hidrógeno, hace casi cien años, un gran número de electrodos se han desarrollado para muchos analitos. A través de los años estos electrodos pasaron por una serie de modificaciones y mejoras, en la búsqueda de estabilidad, robustez, reproducibilidad y eficiencia tanto en sus medidas como en sus construcciones.

Los electrodos ISE son quizás los dispositivos más usados en cualquier laboratorio de análisis o investigación, pues es una herramienta fundamental en las medidas de pH, por ejemplo (para este control se utiliza el electrodo de membrana de vidrio que es el indicador más usado para medidas de pH). Los electrodos ISE de buenas características presentan respuesta rápida, estabilidad de potenciales a lo largo

del tiempo y bajo costo. Además, responden en una amplia intervalo de concentración.

La aplicación del ion-electrodo fue por muchos años enfocados en el área clínica, para el cual existen innumerables métodos descritos. La aplicación en el área alimenticia y ambiental fue restringida principalmente debido a problemas de efecto de matriz e insuficientes límites de detección [1 -3]

Los análisis en el área industrial requieren metodologías rápidas y simples, pues muchas de ellas son hechas en procesos en línea. Por lo tanto, para suplir estos inconvenientes, sistemas de inyección en flujo (FIA, por sus siglas en inglés: Flow injection analysis) es una buena opción para satisfacer esta necesidad [4 -8].

ISE además tienen como ventaja que no se ven afectados por el color o turbidez de las muestras, normalmente no necesitan la adición de reactivos específicos, y son en la mayoría selectivos, de fácil operación, pudiendo ser fácilmente construidos en el laboratorio. Estas características hacen su aplicación muy amplia, como se observa en la literatura especializada. En vista de estas características, los ISE tienen un gran potencial para ser utilizados en sistemas automatizados de análisis. En los procedimientos de automatización, el análisis por FIA ha sido muy utilizado, pues asocia versatilidad, simplicidad y bajo costo de los montajes [9, 10]. En los primeros trabajos empleando electrodos en sistemas FIA, las aplicaciones fueron hechas en electrodos convencionales [10, 11, 12, 13], lo que originaba un acoplamiento dificultoso y poco robusto. Para superar estas dificultades y obtener un mejor aprovechamiento de las potencialidades de FIA, se desarrollaron electrodos de geometría más apropiada. Entre las geometrías pro-

puestas, la tubular permite la construcción del electrodo con diámetro igual al recorrido analítico, esto tiene como ventaja evitar la disminución de la señal analítica por dispersión en el detector y no altera las características hidrodinámicas del flujo.

La parte sensible y más importante de un electrodo de ISE es la membrana de iones - selectiva. Esta es como una llave, pues establece la preferencia del sensor por la especie de interés en la presencia de varios otros iones, que se llaman interferentes.

Para la determinación de amonio existe varias formas para su determinación. La membrana de vidrio selectivo es una de los sensores más utilizados para la determinación de este ion. Dentro de estos sensores existe una solución interna de cloruro de amonio con actividad fija en contacto con un electrodo de referencia apropiado; la diferencia de potencial a través de la membrana se da por la variación de las actividades iónicas en la solución externa. Las diferentes composiciones de la membrana de vidrio (mezcla de óxidos de silicio, aluminio y metales alcalinos) reflejan la selectividad del sensor [14].

Por otra parte otro sensor tradicional para la determinación de amonio es un electrodo de membrana de permeación gaseosa, la cual presenta alta selectividad a las especies iónicas presentes en solución, respondiendo a la variación de presión parcial de amoníaco, pero el tiempo de respuesta es relativamente largo, sobre todo para soluciones muy diluidas. Ambos electrodos presentan una dificultad para ser acopladas a FIA debido a su forma. La construcción de electrodos tubulares de ion-selectivo de membrana polimérica (nonactina), surgen como alternativa para suplir los inconvenientes de los sensores de amonio de uso común.

La nonactina es un ionóforo de gran selectividad frente al ion amonio, siendo utilizado para la construcción de electrodos tubulares para las determinaciones potenciométricas [15].

El término ionóforo se utiliza para describir los ligandos que selectivamente se asocian a los iones. Típicamente son moléculas con un ion en una cavidad bien definida. La selectividad esta relacionada con las dimensiones del ion primario y el sitio del ligante discriminándolo de los iones interferentes. Los ionóforos han sido de gran impacto en el desarrollo de electrodos tubulares de membrana selectiva, basado en la diferencia de potencial entre el ion de interés con el sitio activo del ligante [16].

Una de las ventajas de trabajar con la nonactina es que es neutro, por lo que no están sujetos a la protonación y, por lo tanto, tienen constantes de equilibrio para el ion de enlace que no se ven afectadas por el pH. De esta forma el ionóforo no pierde sus características en un intervalo amplio de pH. Pero el sensor esta limitado en medio muy alcalino por la conversión de amonio a amoníaco.

Los autores [14,15,17,18,19] utilizan una extensión de la ecuación de Nernst para definir la selectividad del electrodo basado en la nonactina. El cálculo del coeficiente de selectividad potenciométrico, es una medida de la contribución del ion interferente al potencial medido, y cuanto menor sea su valor, más selectivo será el sensor para el ion primario (amonio). Los datos muestran interferencias de varios iones como: calcio, magnesio, sodio, litio, rubidio y potasio, siendo este último con el coeficiente más alto en relación al otro ion, o sea, el potasio es el mayor interferente para la determinación de amonio. Esto puede ser explicado por el hecho de que el potasio y amonio tienen rayos iónicos similares (1,43 Å y 1,33 Å), y así tiene una competitividad con el ionóforo (nonactina). De esta forma el electrodo termina respondiendo tanto como para el ion primario (amonio) como para otros iones en especial para el potasio.

Para suplir la interferencia por potasio y otros interferentes, Salvador Alegret y colaboradores [20] incorporan al electrodo tubular de membrana polimérica a una membrana difusora en un sistema FIA, eliminando satisfactoriamente los problemas de interferentes. Pero las desventajas pueden estar relacionadas al tamaño del sistema y a flujos diferentes, comportándose como un sistema complejo para la optimización de parámetros analíticos con el fin de mejorar la sensibilidad.

La cuantificación del amonio es sumamente importante en área industrial la cual aplica a diversas áreas, tales como: control químico de agua y alimentos, muestras biológicas (sangre, saliva u orina), productos farmacéuticos, control de aguas residuales (proceso de nitrificación) y así como la áreas ambientales. Además de eso, el amoniaco se utiliza como gas refrigerante en muchas industrias (empresas de alimentos generalmente) y bajo condiciones de emergencia pueden presentar riesgos a las personas y al medio ambiente, de ahí la importancia de su determinación (medidas preventivas).

Una aplicación importantísima es el monitoreo del agua en sistema de recirculación para la acuicultura. La acumulación de amoniaco puede provocar daños branquiales, menos fecundidad en los peces y tener efectos sobre el sistema nervioso e inmune. Sin embargo en matrices de agua salada, los dispositivos de uso frecuente presentan dificultad debido que la matriz es demasiado compleja (muchos interferentes). Así, el sistema que se propone soluciona todos los problemas de medición en este tipo de procesos.

Por consiguiente se plantea construir un electrodo tubular según el proceso descrito [20] para la determinación de amonio. No obstante como mencionábamos anteriormente, dichos sensores presenta una gran desventaja relacionado a su baja selectividad. Por lo tanto el objetivo de este trabajo es diseñar un microdispositivo portátil con la finalidad de aislar el amonio de una matrix compleja para posteriormente ser detectado con dicho sensor, transformándose en un sistema selectivo, sensible y preciso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. INSTRUMENTOS Y ACCESORIOS

El módulo de análisis está constituido por una bomba peristáltica modelo Gilson minipulse 3, Válvula de inyección de 6 vías Hamilton. Las medidas de diferencia de potencial se obtuvieron con un potenciómetro y software TMI; electrodo de referencia de Ag / AgCl (s) y un electrodo tubular de nonactina para la determinación de amonio.

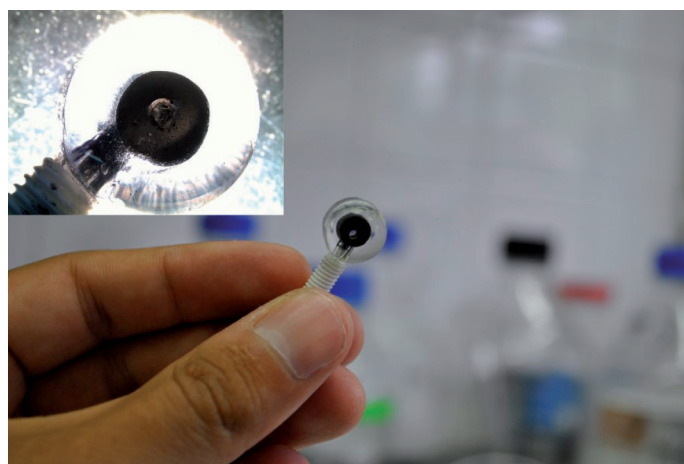


Figura 1: Electrodo tubular para la determinación de amonio

2.2. REACTIVOS Y SOLUCIONES

El agua desionizada fue utilizada en la preparación de las soluciones. La solución patrón de cloruro de amonio fue preparada por dilución a partir de la solución stock, hecha por pesaje de su sal correspondiente. La solución transportadora se compuso de: 0,01 mol L⁻¹ de TRIS-HCl (pH = 7,4) y una solución de NaOH 1 mol L⁻¹. Se preparó la solución del ionóforo de nonactina con 65,5% de plastificante BBPA, 1% de nonactina, 35% de PVC (cloruro de polivinilo) (fluka) disueltos en THF (tetrahidrofurano). El soporte conductor donde se aplica la membrana se ha preparado mezclando 1,4 g de grafito, 1 g de araldita y 0,4 g de endurecedor HR (alcohol benzil isoforesdiamina). Esta cantidad fue suficiente para preparar 5 electrodos tubulares.

2.3. CONSTRUCCIÓN ISE DE CONFIGURACIÓN TUBULAR

En la construcción del electrodo tubular se empleó un cilindro de metacrilato, con dimensiones de diámetro interno de 5 mm y externo 12 mm. A través del orificio lateral se insertó un conductor central. La pasta grafito - epoxi se llena en el interior del cilindro de metacrilato. Después de un período de 24 horas a 70 ° C para secado, los dos lados del cilindro se lijaron sobre una superficie plana y, a continuación, recubiertos con una capa de Araldine no conductora para evitar la aparición de potenciales mixtos causados por el flujo de las soluciones por capilaridad. Después del secado, se hizo un orificio de 1,5 mm de diámetro en el centro del cilindro. En este canal, se colocó gota a gota, la membrana sensora (nonactina) con una ligera corriente de aire. Este último proceso se repite varias veces hasta llegar a cubrir toda la superficie del canal (esperándose 30 minutos entre cada aplicación, para eliminar el solvente). Después del recubrimientos la membrana sensora (nonactina) queda con un diámetro interno de 1,3 mm aproximadamente (fig. 1).

Después de completar estas operaciones, se dejó el electrodo en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas para garantizar la evaporación total del solvente (tetrahidrofurano). Posteriormente el electrodo se encajó en un soporte de acrílico con el fin de ser acoplada al módulo de análisis.

2.4. CONSTRUCCIÓN DEL MICRODISPOSITIVO DE MEMBRANA DE DIFUSIÓN GASEOSA

El dispositivo microfluídico fue hecho con ciclo olefin co-polimero (COC), construido en diferentes etapas: diseño en auto-CAD, fabricación, alineación y laminación. El sistema se ha diseñado con 3 entradas y 2 salidas de flujo. Las entradas fueron divididas para la inyección de la muestra, y de las soluciones de NaOH y TRIS-HCl. La muestra y la solución NaOH de entran juntas para el mezclador de canal en serpentina para promover una mezcla total y uniforme de las dos soluciones. En este canal con forma de serpentina ocurre la basificación del amonio y su conversión en amoníaco disuelto en la solución. Las dimensiones del canal de mezcla fueron de 250 μ m de ancho y 250 mm de profundidad. La segunda parte del proceso de fabricación del dispositivo fue la integración de la membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF). Se ha diseñado un canal de fluido en el fondo de la membrana (anchura de 1 mm y altura de 100 μ m de profundidad), el cual entra en contacto con la membrana. En este canal localizado sobre la membrana, fue necesario dibujar un perfil con forma de serpentina con la finalidad de aumentar el tiempo de residencia de la muestra. Después de completar el curso sobre la membrana, el canal más pequeño del dispositivo deja un flujo de fluidos para el descarte. La última parte del proceso de fabricación consiste en la construcción del canal de entrada para el transporte superior de

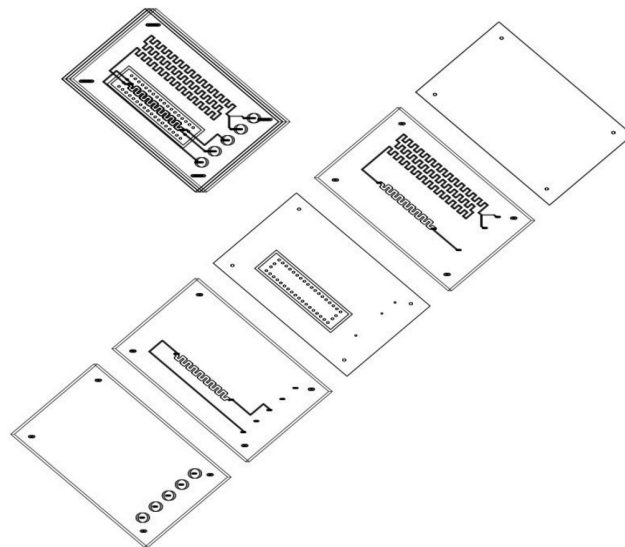


Figura 2: Diseño en auto-CAD de las diferentes capas del dispositivo

la solución de TRIS, que acidifica el amoníaco transferido a través de la membrana para conversión en amonio y posterior detección. Este canal es geométricamente idéntico al canal inferior en contacto con la membrana, a 100 μ m de profundidad y 1 mm de ancho. Esta configuración distribuye el canal del dispositivo en dos canales de flujo separados, sólo juntando la membrana hidrofóbica que permite la transferencia de las sustancias gaseosas.

2.5. DISEÑO DEL SISTEMA MICROFLUIDICO EN AUTO-CAD

El sistema microfluídico fue diseñado usando un software de CAD (Computer Aided Design). El proyecto fue planeado teniendo en cuenta el material del sustrato y las características del dispositivo. Se utilizó el ciclo olefin co-polimero en forma de capas rígidas. El proyecto fue montado en un formato de múltiples capas diseñadas en auto-CAD. Las capas son posteriormente mecanizadas con diferentes brocas por un proceso llamado de micro-mecanizado. Las diferentes capas del dispositivo se pueden observar en la figura 2.

3. RESULTADO

3.1. EVALUACIÓN DEL ELECTRODO DE TUBULAR PARA AMONIO EN SISTEMA DE INYECCIÓN EN FLUJO

Inicialmente se evalúa la respuesta del electrodo tubular en FIA calculado el coeficiente angular.

Diferentes concentraciones de amonio se inyectaron dentro de la solución transportadora hasta el detector.

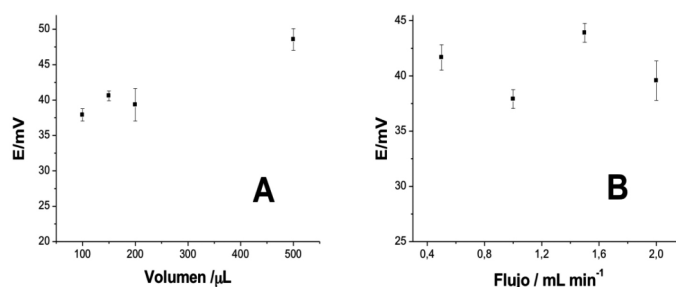


Figura 3: Efecto de la volumen de muestra (A) y Caudal del transportador y (B) en 1,0 mg L⁻¹ de amonio en solución de 0,01 mol L⁻¹ de Tris (pH = 7,4)

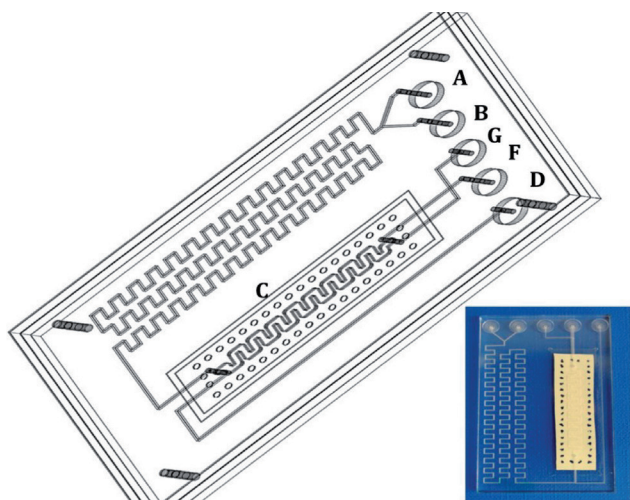


Figura 4: Microdispositivo de difusión gaseosa. A) Muestra, B) Solución 1,0 mol L⁻¹ de NaOH, C) Membrana de difusión gaseosa, D) Solución 0,01 mol L⁻¹ de Tris (pH = 7,4), F) Desecho, G) Detector

La influencia de los parámetros como volumen de muestra y el caudal del transportador fue evaluado con la finalidad de aumentar la sensibilidad en la determinación de amonio (fig. 3). Las condiciones óptimas fueron de 500 μL (fig. 3A) y 1,5 mL min^{-1} (fig. 3B) para el volumen de muestra y el caudal del transportador.

Teniendo en cuenta las optimizaciones anteriores, inyecciones sucesivas de concentraciones de amonio generó un coeficiente angular de 58,9 mV ($R^2 = 0,9991$). Este valor indica que el sensor tiene un comportamiento nernsiano, lo cual puede ser utilizado en potenciometría para la determinación de amonio.

Es importante destacar que el valor del coeficiente angular fue constante después de 2 meses de trabajo experimental, lo cual indica la estabilidad del electrodo tubular.

3.2. EVALUACIÓN DE MICRODISPOSITIVO DE MEMBRANA DE DIFUSIÓN GASEOSA

El desafío de la construcción del microdispositivo está relacionado a la incorporación de la membrana como un sistema único. Para ello la elección del material para la construcción fue determinante, ya que tenía que tener como característica un punto de fusión menor a 500° C con la finalidad de no degradar la membrana de difusión gaseosa. De esta forma el material elegido fue COC (Cyclo Olefin Co-polimer) cuya temperatura de transición vítrea es de 135° C.

Con el fin de no deformar los canales del microdispositivo debido a su tamaño (fig. 4). Se añadió entre cada capa, otra lámina con punto de transición de 78° C, de esta forma el punto de sellado quedó en 100° C, pudiendo así conseguir el objetivo propuesto.

El funcionamiento del microdispositivo se describe a continuación.

- Se integró una membrana de difusión con el objetivo de aislar la especie de interés (ión amonio) de los posibles interferentes de una muestra compleja.
- Antes de entrar a la etapa de difusión (fig. 4C), la muestra de interés es inyecta en el canal A y una solución de NaOH es inyecta en B.
- La finalidad de utilizar una solución básica es transformar el amonio en amoníaco (gas). Así, el tiempo de residencia de conversión a amoníaco juega un papel sumamente importante para lograr la eficiencia del microdispositivo. Para ello se logró un diseño del mezclador conforme a la figura 4, para una mejor eficiencia de conversión (amonio a amoníaco) en el menor tiempo posible.

- El amoníaco (gas) traspasa la membrana de difusión gaseosa (fig. 4C.) y es recibida al otro lado de la membrana con una solución aceptora (fig. 4D) de Tris (pH = 7,4), donde el amoníaco se transforma en amonio y, transportado al electrodo tubular de nonactina (fig. 4G).
- La solución restante que no se ha transformado en gas, es transportada al descarte (fig. 4F).

El sistema de flujo empleado es descrito de la siguiente manera: El sistema consta de 3 entradas, conectada a la válvula de inyección. La muestra y el agua entran en esta configuración en el mismo canal, por lo que las 2 entradas restantes están relacionadas con las soluciones de NaOH y Tris respectivamente. Sólo una Bomba peristáltica fue conectada al sistema, considerando un flujo de la solución donante / aceptora en contracorriente para limitar la presión de la membrana.

Se realizó un experimento con la finalidad de determinar la repetibilidad de las determinaciones de amonio. A través de los resultados obtenidos (fig. 5), se observa que el sistema presenta una óptima precisión con una desviación estándar relativa de 1,3% ($n = 10$) y una frecuencia de muestreo de 13 muestras h^{-1} .

Es importante destacar que el trabajo experimental tuvo una duración de 4 meses, donde siempre se utilizó el mismo sensor en dicho periodo. La forma de conocer la estabilización del sensor fue midiendo la constante de nernst antes de cada experiencia. En dicho periodo siempre el sensor tuvo un comportamiento nernsiano.

La influencia de los parámetros como volumen de muestra y el caudal del transportador fue evaluado con la finalidad de aumentar la sensibilidad de la determinación de amonio (Fig. 6) **acoplada al dispositivo de difusión gaseosa**. Las condiciones óptimas fueron de 250 μL (fig. 6A) y 0,5 mL min^{-1} (fig. 6B) para el volumen de muestra y el caudal del transportador.

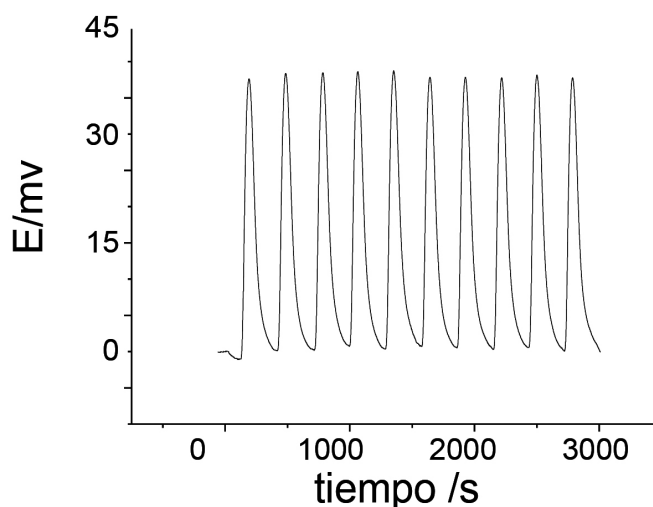


Figura 5: Picos de potencial en solución de 5,0 mg L^{-1} de amonio ($n = 10$) en sistema de inyección en flujo

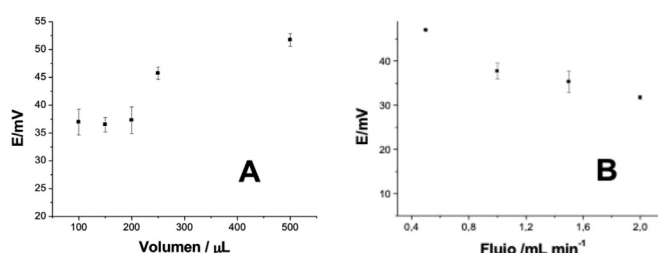


Figura 6: Efecto del volumen de muestra (A) y Caudal del transportador (B) en 1,0 mg mL^{-1} de amonio

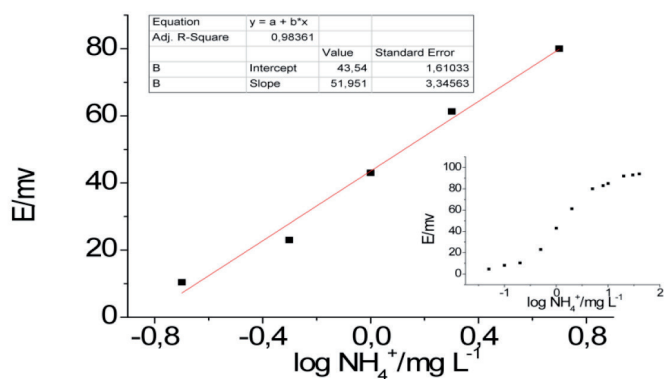


Figura 7: Curva analítica para determinación de amonio. En el gráfico insertado se observa el perfil completo de la determinación de amonio de 0,05 a 20 mg L⁻¹. Volumen de muestra 250 uL. Caudal del transportador 0,5 ml min⁻¹

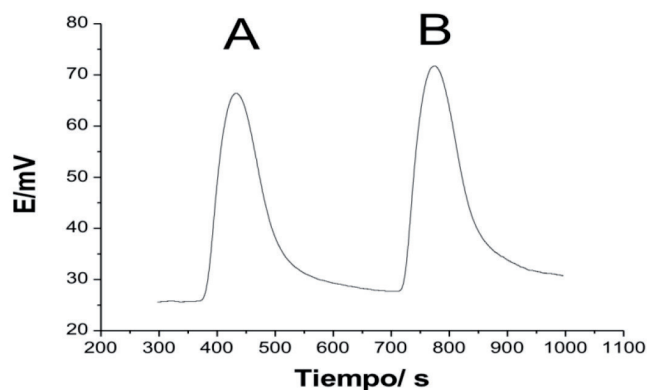


Figura 8: Altura de pico en solución 0,5 mg L⁻¹ de amonio (A), y solución de 0,5 de amonio + 0,1 de potasio mg L⁻¹ (B). Volumen de muestra 250 uL. Caudal del transportador 0,5 ml min⁻¹

Teniendo en cuenta las optimizaciones anteriores, inyecciones sucesivas de concentraciones de amonio generó un coeficiente angular de 58,9 mV ($R^2 = 0,9991$)

En cuanto a las optimizaciones anteriores, el sensor tiene una respuesta nernstiana, así, inyecciones sucesivas de concentraciones de amonio (Fig.7) generó un coeficiente angular de 51,2 mV ($R^2 = 0,9836$) con un intervalo de concentración de amonio de 0,2 – 5,0 mg L⁻¹. Los límites de detección y cuantificación se calcularon en 0,004 (S / N = 3) y 0,01 (S / N = 10) mg L⁻¹ respectivamente.

Para realizar la evaluación de la extensión de los dispositivos de difusión gaseosa, se diseñó un experimento que consiste en comparar 2 soluciones de: 0,5 mg L⁻¹ de amonio (solución A) y 0,5 mg L⁻¹ de amonio + 0,1 mg L⁻¹ de potasio (solución B), determinando la señal de corriente de cada una de ellas.

Los resultados que se observan en la figura 8 indican que las señales de corrientes en ambas soluciones presentan similitud. De esta forma se observa que el amonio en la solución B es separado del potasio, a través del uso de la membrana de difusión, logrando eliminar dicho interferente.

4. CONCLUSIÓN

El trabajo realizado permite concluir que es posible construir de una forma rápida, simple y de bajo costo un electrodo tubular. El tiempo de vida del electrodo es elevado y tal característica es ventajosa para aplicaciones industriales. La ventaja del sistema FIA adjunto al microdispositivo, permite el análisis de muestras coloreadas, turbias y de matrices complejas sin un tratamiento previo. Además se logró miniaturizar el sistema, acoplando la membrana de difusión como un sistema para eliminación de interferencia consiguiendo además disminuir la cantidad de muestra

y los límites de detección. Se logró conseguir un sistema integral, selectivo y confiable para una precisa determinación de amonio, la cual puede tener aplicaciones en el monitoreo continuo en el uso industrial en el sector pesca, viñedos, vinos, etc.

REFERENCIAS

- [1] Martelli PB. "construção e avaliação de um eletrodo tubular sensível ao íon hidrogênio como detector em sistemas de análise em fluxo", Química Nova. 1998. Vol. 21-2. P. 133-139.
- [2] Morf WE. "The Principles of Ion-Selective and of membrana transport", Elsevier. New york 1981. Cap. XII.
- [3] Janata J. "Principles of chemical sensor", Plenum Press. New York 1989.
- [4] Gamboa JCM, Peña RC, Paixão TRLC., Bertotti M. "A renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples". Talanta. 2009. Vol.80. P.581-585.
- [5] Pheeraraya J, Grudpan K, Kanyanee T. "Conductometric determination of ammonium ion with a mobile drop". Talanta. 2014. Vol.132. P. 884-888.
- [6] Haghighi B, Farrrokhir Kurd S. "Sequential Flow injection analysis of ammonium and nitrate using gas phase molecular absorption spectrometry". Talanta. 2004. Vol. 64. P. 688-694.
- [7] Sukaran T, Sirisakwisut P, Sirirak J, Nacapricha D, Chaneam S. "Environmentally friendly method for determination of ammonia nitrogen in fertilisers and wastewaters based on flow injection spectrophotometric detection using natural reagent from orchid flowers". International journal of environmental analytical chemistry. 2018. Vol.18. P. 907-920.
- [8] Cykowska M, Bebek M, Strugala-Wilczek. "Determination of Ammonium concentration in post- process waters from underground coal gasification". De Gruyter Open. 2017. Vol. 21. P. 107-116.
- [9] Ruzicka J, Hansen EH. "Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". Anal.Chim.Acta. 1975. Vol.78. P. 145-147.
- [10] Ferreira I.M.P.L.V.O, Lima, J.L.F.C. "Flow injection titration of chloride in food products with a silver tubular electrode based on an homogeneous crystalline membrane". Food Chemistry. 1994. Vol. 50. P. 423- 428.
- [11] Ruzicka J, Hansen EH, Zagatto EAG. "Flow injection analysis: Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate". Anal.Chim. Acta 1977. Vol. 88. P. 1-16.
- [12] Slanina J, Lingerak WA "The use of ion-selective electrodes in manual and computer-controlled plow injection systems" Anal.Chim. Acta. 1980. Vol.117. P. 91-98.
- [13] Opdycke W N, Parks SJ, et al. "Polymer-membrane ph electrodes as internal elements for potentiometric gas-sensing systems". Analytica Chimica Acta. 1983. Vol.155, P.11-20
- [14] Junior LR, Neto GD, et al. "Construction and evaluation of an ammonium tubular ion-selective electrode with ionophore nonactin". Química Nova.1996. Vol.19. P. 549-553.
- [15] Buhner T, Peter H, et al. "NH₄⁺ ion-selective microelectrode based on the antibiotics nonactin monactin". Pflugers Archiv-European Journal of Physiology. 1988. Vol. 412. P. 359-362
- [16] Ferraz HMC, Payret-Arrua ME."Synthetic strategies for nonactic acid". Química Nova.1988. Vol. 21. P. 597-607.
- [17] Thaneiwyss U, Morf WE, et al. "Determination of urea in 10-μl blood-serum samples with a urease reactor ion-selective electrode cell". Mikrochimica Acta.1993. Vol.3. P.135-147.
- [18] Debeer D, Vandenheuvel JC. "Response of ammonium-selective microelectrodes based on the neutral carrier nonactin". Talanta. 1988. Vol. 35. P.728-730.
- [19] Ghauri MS., Thomas JDR. "Direct reductive amperometric determination of nitrate at a copper electrode formed insitu in a capillary-fill sensor device". Analyst. 1994. Vol. 119, P. 2323-2326.
- [20] Alegret S, Alonso J, et al. " Flow-injection system for online potentiometric monitoring of ammonia in fresh-water streams". Analyst.1989. Vol.114. P.1443-1447.