



7
2-aj.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"**

**"ANALISIS POTENCIOMETRICO CON ELECTRODOS
SELECTIVOS DE IONES"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA**

**P R E S E N T A
MARIA CECILIA ESPADAS TORRE**

**DIRECTORA DE TESIS :
Q.F.B. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA**

FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN IZCALLI, MEXICO

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Objetivos.....	3
Introducción.....	4
Generalidades.....	6
Características del electrodo de referencia y las uniones líquidas.....	20
Celdas sin uniones líquidas.....	21
Celdas con uniones líquidas.....	22
Origen del potencial de unión líquida.....	22
Electrolitos para los puentes salinos.....	25
Tipos de electrodos selectivos de iones.....	27
Intercambiadores iónicos sólidos (electrodos de vidrio).....	29
Intercambiadores iónicos líquidos.....	31
Agentes secuestrantes neutros que actúan como acarreadores moleculares de iones.....	34
Electrodos cristalinos homogéneos.....	36
Electrodos cristalinos heterogéneos.....	49
Tiempo de respuesta.....	50
Influencia de la temperatura y Estabilidad.....	53
Agitación de la muestra.....	55
Coefficiente de selectividad.....	56
I. Soluciones separadas.....	58
II. Soluciones mixtas.....	62
Límites de Respuesta.....	70

Pretratamiento de las muestras.....	73
Ajuste de fuerza iónica.....	73
Ajuste de pH.....	73
Remoción de interferencias.....	74
Mejoramiento de la linealidad.....	74
Preacondicionamiento de los electrodos.....	75
Calibración de ESI's.....	76
Estándares para actividad.....	79
Estándares para concentración.....	80
Métodos analíticos.....	83
Método directo..	83
Uso de ESI's a niveles bajos de concentración.....	84
Métodos de adición/substracción.....	86
Método de la adición patrón.....	86
Método de la substracción patrón.....	88
Adición de la muestra a una solución de estándar.....	90
Suposiciones hechas en los métodos de adición/substracción.....	91
Titulaciones potenciométricas.....	93
Potenciometría diferencial o de punto nulo.....	98
Método gráfico de Gran.....	100
Conclusiones.....	109
Bibliografía.....	116

O B J E T I V O S

Presentar de una manera accesible en particular a los estudiantes de nivel licenciatura en ciencias químicas, el método potenciométrico de análisis con electrodos selectivos de iones, sensores que han hallado gran aplicación en análisis industriales, biomédicos, ambientales, etc., así como en investigación de tipo básico; y que, sin embargo, reciben un tratamiento relativamente escaso en los libros de texto principalmente de nivel licenciatura disponibles en nuestro país y en nuestro idioma.

Se tratarán con relevancia los aspectos prácticos del uso de electrodos selectivos de iones en el análisis manual de muestras acuosas discretas (no se abarcan métodos de flujo continuo), incluyendo las precauciones y técnicas utilizadas para obtener resultados reproducibles y significativos en el laboratorio. Se describen los métodos más utilizados para convertir datos de potenciales, volúmenes y concentraciones en resultados de utilidad analítica.

Se ofrece además una amplia recopilación de fuentes de información a la que pueden referirse los interesados en estudios más detenidos del tema.

I N T R O D U C C I O N

Los electrodos selectivos de iones (ESI's) son semiceldas electroquímicas en las que se genera una diferencia de potencial a través de la interfase electrodo/electrolito, la cual depende de la actividad de un ion particular en solución. Ha ido en continuo aumento el número de iones que pueden determinarse directamente o indirectamente con este tipo de electrodos, además de que algunos electrodos modificados permiten la determinación de ciertos gases y compuestos orgánicos.

Los ESI's han recibido gran atención en los últimos años, dando lugar a un amplio campo dentro de la potenciometría. La rapidez con que se ha desarrollado esta área se debe a que estos electrodos satisfacen en buena medida los requerimientos de rapidez, simplicidad, exactitud y bajo costo de un gran número de análisis. En muchos casos han remplazado a técnicas previamente existentes, además de haber hecho posibles ciertos tipos de análisis casi impracticables por otros medios conocidos.

Diversos electrodos de este tipo se encuentran en el mercado y algunos pueden prepararse en el laboratorio con relativa sencillez. Se han publicado una gran cantidad de artículos en relación a sus principios de funcionamiento, fabricación, metodología para su evaluación y utilización, así como sus muy variadas aplicaciones. Son de gran utilidad para químicos analíticos, investigadores biomédicos, fisiólogos, geólogos, especialistas en protección ambiental, etc.

El trabajo de tesis a realizar pretende hacer una presentación de estos electrodos y su empleo, centrandolo en la exposición en la metodología disponible para la evaluación de su desempeño y las técnicas analíticas potenciométricas aplicables mediante su utilización, independientemente del tipo particular de electrodo ion-selectivo de que se trate. No se intenta presentar "recetas" para análisis específicos, sino consideraciones generales útiles para guiar al interesado en el desarrollo de una variedad de análisis.

El interés por realizar este trabajo surgió del reconocimiento de que a pesar de que el trabajo con estos sensores ha dado lugar a la publicación de gran cantidad de artículos en revistas especializadas, es escasa la información disponible en nuestro idioma y medio, pues los libros de texto a nuestro alcance se refieren, si acaso, muy someramente a los procedimientos potenciométricos aplicables con los ESI's.

Es de especial interés producir un texto que ubique a los estudiantes en los fundamentos de la práctica potenciométrica y los introduzca a los principios del trabajo con ESI's, incluyendo consideraciones de aspectos que exigen ser controlados para reducir fuentes de error, y los diversos métodos analíticos, con sus alcances y limitaciones, que en un momento dado les ayuden a resolver problemas prácticos de análisis.

GENERALIDADES

Los electrodos selectivos de iones (ESI's) están constituidos por membranas, las cuales se definen aquí como regiones del espacio que separan dos fases en forma tal que el transporte de materia entre ellas está de algún modo modificado o inhibido, en comparación con el transporte que ocurriría al estar las fases en contacto directo. El transporte de materia puede incluir especies complejas neutras o cargadas, o simplemente iones y electrones. La razón por la que este tipo de transporte es interesante y útil en química analítica es que la modificación membranar del transporte puede dar origen al desarrollo de diferencias de potencial electrostático a través de las membranas. Los llamados potenciales de membrana reflejan la composición de las fases (soluciones) contactantes y en la mayoría de los casos pueden relacionarse de una manera definida con las actividades de los iones presentes en ellas.

Las membranas para ESI's son inmiscibles o al menos parcialmente inmiscibles con las soluciones que las bañan o los contactos sólidos. Los principales materiales para su construcción son líquidos y sólidos orgánicos hidrofóbicos, y sólidos inorgánicos de baja solubilidad en agua. Sin embargo, las membranas útiles no son aislantes eléctricos. Son permeables en cierta medida a especies del ambiente inmediato en que se encuentran. Las membranas porosas son aquellas tales como los intercambiadores iónicos sintéticos (líquidos y sólidos orgánicos) que disuelven un solvente externo, generalmente agua, y permiten el paso lento, de un lado al otro de la membrana, del agua de dos soluciones con diferente fuerza iónica (diferente presión osmótica). Sin embargo, muchas membranas son no porosas y el transporte de solvente generalmente no es un proceso importante para deducir las respuestas del potencial de membrana. Las membranas útiles son generalmente electrolitos sólidos o líquidos, por estar compuestos de ácidos, bases o sales total o parcialmente ionizadas, o por contener especies potencialmente ionizables.

En la electroquímica membranar y en el diseño de ESI's, son de primordial importancia el tipo, localización y movilidad de las especies cargadas en la membrana y en las fases exteriores. La distribución de la carga es lo que origina el campo eléctrico y el potencial de membrana resultante. Entre las especies cargadas en las membranas están los sitios fijos (por ejemplo grupos iónicos como $-SO_3^-$ y $-COO^-$ unidos al esqueleto de una resina intercambiadora de cationes) y móviles (por ejemplo sales cuaternarias de amonio en intercambiadores iónicos líquidos). Además, están los iones de carga opuesta a los sitios (asumiendo sitios con un solo tipo de carga), llamados contraiones, presentes para cumplir el requerimiento de electroneutralidad, que pudieron haber sido parte inicial de la membrana o haber llegado a ella por el proceso de intercambio iónico. En contraste con los sitios iónicos, los contraiones pueden ser transportados de las soluciones a las membranas y viceversa. Las membranas también contienen algunos iones móviles de las soluciones con la misma carga que la de los sitios, éstos son los coiones.

El intercambio iónico es un tipo general de proceso que describe la transferencia reversible e irreversible de iones de una fase a otra. Este intercambio incluye la transferencia de iones a través de límites de fase tales como la interfase entre un metal y un electrolito, dos líquidos inmiscibles, un metal y un cristal iónico, un cristal iónico y una solución de electrolito, así como entre membranas de resinas de intercambio iónico y las soluciones que las bañan.

Generalmente el proceso de intercambio iónico ocurre en condiciones de corriente nula y se caracteriza por los flujos iguales y opuestos de iones a través del límite de fases. La medida de la velocidad de intercambio iónico es la densidad de corriente de intercambio. Esta es el número de moles de iones que fluyen en direcciones opuestas por segundo por centímetro cuadrado. Un intercambio iónico rápido, reversible, corresponde a valores mayores de ≈ 0.1 A/cm², mientras que un intercambio iónico lento o cinéticamente limitado, irreversible, muestra valores menores de ≈ 0.01 A/cm² de densidad de corriente de intercambio. La magnitud del intercambio iónico se mide por la constante de equilibrio del proceso.

El potencial electroquímico, $\bar{\mu}_s$, de la especie s se define por la expresión:

$$\bar{\mu}_s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{T,P,n_j} \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs de la fase y n_s es el número de moles de s . Es así que $\bar{\mu}_s dn_s$ es el trabajo reversible realizado por la introducción de dn_s moles de s en una fase cuando la temperatura, presión y el número de moles n_j de todas las otras especies se mantienen constantes. Si s es una especie sin carga, $\bar{\mu}_s$ es idéntico al potencial químico μ_s . El potencial químico (que puede también llamarse *energía libre parcial molar* de s) depende sólo de la temperatura, presión y composición química de la fase. Sin embargo, si s es un ion o un electrón, el trabajo requerido para introducir dn_s de él en una fase depende del estado eléctrico de la fase así como de los factores arriba mencionados. Esto se expresa como:

$$\bar{\mu}_s = \mu_s + z_s \mathcal{F} \phi \quad (2)$$

donde el primer término del lado derecho representa la parte química del trabajo realizado, y el segundo término representa la parte eléctrica. z_s es la carga algebraica de s , \mathcal{F} es el faraday (que surge de la multiplicación de la carga electrónica por el número de Avogadro), y ϕ es el llamado *potencial eléctrico interno* de la fase.

La ecuación (2) muestra que $\bar{\mu}_s$ se reduce al potencial químico μ_s si la especie no tiene carga ($z = 0$) o si la fase tiene potencial cero ($\phi = 0$).

En electrostática clásica, el potencial electrostático ψ de una fase se define como el trabajo requerido para llevar una carga infinitesimal positiva desde el infinito hasta la vecindad de la fase. Si este punto en la vecindad de la fase se localiza más cuantitativamente, por ejemplo a 10^{-4} cm, el potencial electrostático o *potencial eléctrico externo* queda definido. El potencial externo ψ se relaciona con el potencial interno ϕ mediante una cantidad χ que representa la parte puramente química del trabajo requerido para llevar la carga infinitesimal positiva desde un punto

10^{-4} cm fuera de la fase hasta cualquier punto en su interior (que se supone homogéneo). Así:

$$\phi = \chi + \psi \quad (3)$$

donde ψ puede definirse, pero tanto ϕ como χ están indefinidos.

Las ecuaciones (2) y (3) son de utilidad en la discusión de las diferencias en potencial electroquímico de una partícula cargada, como un electrón, en dos fases. De la ecuación (2) se obtiene:

$$\bar{\mu}_{e(\alpha)} - \bar{\mu}_{e(\beta)} = \mu_{e(\alpha)} - \mu_{e(\beta)} + z_e \mathcal{F}(\phi_\alpha - \phi_\beta) \quad (4)$$

donde el subíndice e se refiere a un electrón y los subíndices α y β se refieren a las dos fases. Cuando las fases α y β tienen idéntica composición química,

$\mu_{e(\alpha)} = \mu_{e(\beta)}$, y puesto que $z = -1$:

$$\bar{\mu}_{e(\alpha)} - \bar{\mu}_{e(\beta)} = \mathcal{F}(\phi_\beta - \phi_\alpha)$$

De la ecuación (3):

$$\bar{\mu}_{e(\alpha)} - \bar{\mu}_{e(\beta)} = \mathcal{F}(\chi_\beta + \psi_\beta - \chi_\alpha - \psi_\alpha) \quad (5)$$

Para fases químicamente idénticas, $\chi_\alpha = \chi_\beta$ y la ecuación (5) se convierte en:

$$\bar{\mu}_{e(\alpha)} - \bar{\mu}_{e(\beta)} = \mathcal{F}(\psi_\beta - \psi_\alpha) \quad (6)$$

La ecuación (6) contiene sólo cantidades definibles y muestra que la diferencia entre los potenciales electroquímicos del electrón en dos fases puede obtenerse midiendo la diferencia de potencial eléctrico externo entre las dos fases, siempre y cuando éstas tengan idéntica composición química.

En la descripción de la interfase electrodo/electrolito, el potencial externo ψ es el potencial en la vecindad de la interfase (imaginando al electrodo y el electrolito separados y en un vacío). La diferencia entre los potenciales externos del electrodo y de la solución de electrolito

$$\psi_{\text{electrodo}} - \psi_{\text{solución}} = \Delta\psi_{z-s}$$

es el llamado potencial Volta.

El trabajo que debe hacerse para que una carga unitaria atraviese la capa de dipolos parcialmente orientados que se forma en el límite de fases, corresponde a una diferencia de potencial de superficie $\Delta\chi$. De manera que la diferencia total de potencial entre el interior del electrodo y el interior de la solución de electrolito adyacente es:

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi \quad (7)$$

Esta diferencia de potencial interno es el llamado *potencial de Galvani*. Sólo se toman aquí en consideración las interacciones electrostáticas.

Al hablar del *potencial de electrodo* debe considerarse esto como una contracción del término *diferencia de potencial de electrodo*. De acuerdo a lo antes explicado, en la práctica pueden medirse potenciales de Galvani con cierta precisión sólo en el mismo medio (por ejemplo entre las terminales de alambre de cobre de una celda electroquímica).

La energía de Gibbs parcial molar caracteriza a un componente de una fase dada en términos de su contenido y su capacidad de participar en varios procesos (reacciones químicas, procesos de transporte). Para una fase cargada eléctricamente esta cantidad es, como ya se ha dicho, el potencial electroquímico. Para el componente i :

$$\bar{\mu}_{i(\infty)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i + z_i \mathcal{F} \phi_{(\infty)} \quad (8)$$

donde μ_i° = Potencial químico del estado estándar.

R = Constante de los gases ideales (8.31W.s/K.mol).

T = Temperatura en Kelvin.

a_i = Actividad del componente i .

z_i = Número de cargas unitarias intercambiadas por molécula.

Si consideramos dos fases α y β en contacto, con un componente común i , se tiene que en el equilibrio

$$\bar{\mu}_{i(\infty)\alpha} = \bar{\mu}_{i(\infty)\beta}, \quad (9)$$

esto es:

$$\mu_{i(\infty)\alpha}^{\circ} + RT \ln a_{i(\infty)\alpha} + z_i \mathcal{F} \phi_{(\infty)\alpha} = \mu_{i(\infty)\beta}^{\circ} + RT \ln a_{i(\infty)\beta} + z_i \mathcal{F} \phi_{(\infty)\beta}$$

De la ecuación anterior se obtiene la diferencia de potencial de Galvani entre las dos fases:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \{ \mu_{i(\beta)}^{\circ} - \mu_{i(\alpha)}^{\circ} \} / z_i \mathcal{F} + (RT / z_i \mathcal{F}) \ln \{ a_{i(\beta)} / a_{i(\alpha)} \} \quad (10)$$

A la cantidad $\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi$ se le llama *potencial de Nernst*.

Para un ESI, asumiendo una actividad constante del ion i en la superficie de la membrana ($a_{i(\alpha)}$), la ecuación que expresa el potencial de Galvani entre el electrodo y la solución puede escribirse como:

$$E = \text{constante} \pm \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln a_i, \quad (11)$$

haciendo $\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = E$ y $a_{i(\beta)} = a_i$ = actividad del ion i en la solución (siendo \pm el número de cargas de i , el signo en la ecuación (11) es positivo cuando i es un catión, y es negativo cuando se trata de un anión).

Un ESI idealmente debería responder a la actividad del ion determinado de acuerdo a la ecuación (11). Se asume en esta ecuación que no hay otro ion en solución para el que el electrodo pueda generar respuesta. Sin embargo, esta selectividad ideal no es una característica de los electrodos reales, como se discutirá más adelante. Además, en la práctica está limitado el intervalo de actividades en el que un electrodo dará respuesta Nernstiana, aun en ausencia de iones interferentes a los que el electrodo pudiera responder.

Se ha hecho común denominar *Nernstiana* a la respuesta de un electrodo cuando su potencial es proporcional al logaritmo de la actividad del ion determinado, $\ln a_i$, aun cuando la constante de proporcionalidad no sea exactamente $RT/z_i \mathcal{F}$. Para $z = 1$, $RT/z_i \mathcal{F}$ es igual a 59 milivolts a 25°C, pero a valores incluso de 55 mV se les considera Nernstianos, aunque estrictamente esto es incorrecto. Cuando la constante de proporcionalidad es menor de 55 mV la respuesta es *subnernstiana*, indicando generalmente un electrodo defectuoso y pudiéndose anticipar lecturas irreproducibles.

Los potenciales de membrana no pueden medirse directamente, pero pueden deducirse de las diferencias de potencial de celdas electroquímicas completas.

Un instrumento para la medida de potencial (voltímetro) tiene dos terminales de entrada. A una terminal se conecta el ESI de trabajo sumergido en la solución problema de electrolito. A la otra terminal es necesario conectar un segundo conductor, el electrodo de referencia, sumergido en la solución problema y en cuya interfase se genera asimismo un potencial de Galvani $\Delta\phi_M$. Lo que se lee en el voltímetro es entonces una suma de varios potenciales de Galvani. Una disposición de este tipo -dos electrodos en un electrolito común- se denomina celda electroquímica; un electrodo constituye una semicelda electroquímica.

La figura 1 ilustra que en cada medida de potencial electroquímico se incluyen al menos tres diferencias de potencial. Además de los dos potenciales de Galvani generados en las dos interfases electrodo/electrolito, $\Delta\phi_{\text{elect. indicador}} (\Delta\phi_M)$ y $\Delta\phi_{\text{elect. referenciá}} (\Delta\phi_R)$, surge otro potencial en el punto de contacto entre dos metales diferentes $\Delta\phi_{M/M'}$. Uno debe conformarse con medir el cambio en el potencial de Galvani de un electrodo particular, y cuidar que el potencial de Galvani del electrodo de referencia así como el del punto de contacto entre dos metales diferentes cambie lo menos posible.

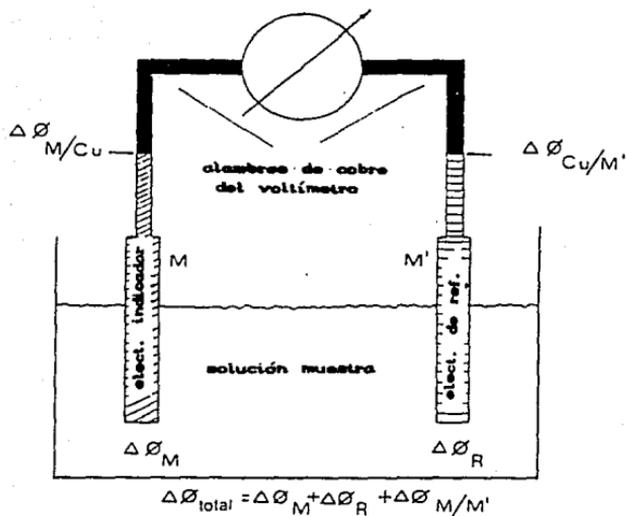


Figura 1. Representaci3n de las diferencias de potencial individuales involucradas en cada medida de potencial. (31, p. 32)

Para comprender las propiedades de los ESI's es útil un modelo de los procesos de electrodo:

En la fase homogénea lejos de la interfase electrodo/solución, las fuerzas de atracción y repulsión de las partículas individuales cargadas o polares están equilibradas: la suma de todas las fuerzas ejercidas sobre una partícula individual es cero.

En esta situación de equilibrio los cationes y aniones están distribuidos uniformemente en la solución de electrolito. Las moléculas de agua no tienen una orientación de largo alcance, fuera del alcance molecular de la esfera de hidratación, de manera que prevalece la electroneutralidad global.

Cerca del límite de fases se distorsiona esta cancelación de fuerzas opuestas. Un ion en solución localizado cerca de la interfase "percibe" al electrodo, el cual tiene propiedades muy diferentes a los iones y moléculas polares del seno de la solución de electrolito. Valen consideraciones análogas para los electrones o átomos que están dentro del material del electrodo cerca de la superficie. En consecuencia, sobre una partícula que se encuentra en proximidad directa a la interfase se ejerce un vector de fuerza neta. El resultado de esta anisotropía en la vecindad inmediata del límite de fase es el rearreglo o reorientación de las partículas que están "al alcance" (unos cuantos radios iónicos) de esta fuerza dirigida. Dicho arreglo persigue alcanzar el estado de más baja energía en este campo de fuerzas alterado.

Es así que cerca de la superficie del electrodo puede haber una pequeña o grande orientación de los dipolos de las moléculas del solvente. Se forma así una doble capa eléctrica que se comporta como un capacitor en un circuito eléctrico. En las soluciones de electrolitos las moléculas de solvente están presentes en gran exceso, y cada ion está solvatado, de manera que al acercarse (por ejemplo por movimiento térmico) al electrodo, la esfera de solvatación toca primero a la superficie del electrodo. Puede suponerse así como primera aproximación que se crea una capa monomolecular de solvente sobre la superficie del electrodo. La profundidad de esta capa constituye el llamado plano interior de Helmholtz (d_H).

Debido a las interacciones anisotrópicas en la vecindad del límite de fase, la cantidad de partículas cargadas (los iones) detrás de esta capa inicial de solvente puede estar aumentada o disminuida respecto a la concentración promedio en el seno de la solución. El plano en el que se piensa que puede encontrarse la mayoría de estos iones es el plano externo de Helmholtz. Este exceso o deficiencia de carga a una distancia d_{NO} induce, a su vez, una carga opuesta de la misma magnitud sobre la superficie del electrodo.

En suma, la anisotropía debida a la dispersión de fuerzas hace posible una separación parcial de carga en la interfase electrodo/electrolito. En un electrodo no polarizable existe además un gran intercambio iónico entre ambas fases, lo que significa que una corriente a través del límite de fase no influirá en el potencial de electrodo. Esta propiedad es de especial importancia para la técnica de medición, ya que nunca puede evitarse una pequeña corriente en una medición de potencial.

En el primer instante en que se sumerge un electrodo en una solución acuosa, ni la solución ni el electrodo están cargados. Después inicia el proceso de separación de cargas y se forma la capa de dipolos orientados del agua con su potencial asociado $\Delta\chi$. Simultáneamente, se desarrolla un voltaje $\Delta\psi$ debido al aumento o disminución de iones en el plano de Helmholtz. Además, si los iones en solución adquieren la suficiente energía, pueden penetrar las capas de Helmholtz y de dipolos, y migrar hacia la fase del electrodo; o, en sentido inverso, un átomo o ion de la fase del electrodo puede, al ganar energía, entrar en solución. Esta reacción "química" ocurre paralelamente al proceso puramente electrostático de aumento o disminución de carga. En qué dirección y en qué magnitud ocurre esta transferencia de carga es una cuestión de equilibrio. Se sabe que se ha alcanzado el equilibrio si, durante el curso de la reacción, no se libera energía en dirección alguna; si, por lo tanto, se ha alcanzado el estado de menor energía libre.

En un artículo reciente de amplio interés, Horvai, Tóth y Pungor (89a) discuten los modelos teóricos referentes a los mecanismos que dan origen a la formación del potencial, los factores que originan desviaciones de las respuestas teóricas, el planteamiento de circuitos equivalentes, etc.

En la derivación de la ecuación de Nernst se asume que se ha establecido el equilibrio entre una especie (ion) particular y la fase del electrodo adyacente. Para alcanzar el equilibrio, deben cumplirse dos condiciones:

Primero, es necesario que el transporte de materia de una fase a la otra en ambos sentidos esté razonablemente no impedido.

Segundo, las especies en cuestión deben estar presentes en ambas fases en suficiente cantidad para que el intercambio de materia necesario para alcanzar el equilibrio no cambie las propiedades de la fase correspondiente a tal grado que se pierda su identidad. Por ello algunos ESI's requieren un periodo de acondicionamiento durante horas o días en una solución apropiada antes de llevar a cabo la medición.

El estado de equilibrio de una especie iónica particular entre dos fases (electrodo/solución) se alcanza si el potencial electroquímico μ es igual en ambas fases. Si un ESI sin carga se introduce en una solución, cualquier ion que establezca un equilibrio de intercambio con la fase activa del electrodo debe atravesar el límite de fases. La dirección inicial de la transferencia de carga depende del gradiente de potencial químico dm_i/dx en el límite de fase.

Los iones eligen la fase que les ofrece un estado estable de menor energía. Puesto que en nuestro caso preferentemente sólo una especie iónica debe atravesar el límite de fases, tratamos con una transferencia de carga que irá aumentando la carga de una fase en oposición a la otra. Al cabo, la migración iónica favorecida por el gradiente de potencial químico estará fuertemente impedida por las fuerzas electrostáticas, de manera que se detendrá, promoviéndose en cambio la reacción inversa debido a las fuerzas repulsivas entre las partículas de la misma carga y la atracción ejercida por las partículas de carga opuesta dejadas atrás. En el equilibrio, existen corrientes iónicas microscópicas atravesando la interfase en ambas direcciones que se equilibran mutuamente.

Se llega así al ya mencionado concepto de densidad de corriente de intercambio, i_0 . El transporte de acarreadores de carga a través del límite de fase corresponde por definición a una corriente eléctrica dirigida, \vec{i} o \vec{i} . En el equilibrio $\vec{i} = \vec{i} = i_0$. No hay un flujo de corriente macroscópico medible en el límite de fase; sin embargo existen densidades de corriente microscópicas iguales y opuestas. Ellas mantienen la separación de carga que se ha originado a nivel de la interfase y permiten así la medida de un potencial constante, a pesar del hecho de que en cada medición es extraída una corriente muy pequeña. Si la corriente extraída por el instrumento de medición es muy grande comparada con la densidad de corriente de intercambio, el equilibrio se verá afectado, obteniéndose resultados irreproducibles y desviaciones del comportamiento esperado.

Para un ESI, la especie iónica que determina el potencial (y para la cual el electrodo presentará mayor selectividad) es aquella que acarrea el mayor número de cargas eléctricas a través del límite de fases. Esta especie es el principal contribuyente a la separación de cargas en la interfase electrodo/electrolito, que es en realidad lo que se mide mediante el llamado potencial de electrodo.

El modelo planteado requiere por tanto del paso:

Ion en solución \longrightarrow Ion o átomo en la fase del electrodo

Para que un ion atravesase el límite de fase, debe dejar atrás su esfera de solvatación. Para ello se requiere una cantidad de energía igual a la liberada por la disolución del ion en cuestión. Esta energía de solvatación depende de la carga y radio del ion.

Se asume que los iones solvatados pueden acercarse a la superficie del electrodo hasta una distancia d_{No} correspondiente al plano exterior de Helmholtz. Resta explicar cómo puede un ion liberarse de su esfera de solvatación. La termodinámica estadística lo hace diciendo que aunque la mayoría de los iones presentan una energía promedio característica, hay unos cuantos iones mucho más energéticos, así como hay un número correspondiente de iones con menor energía. Existe por lo tanto un cierto número de iones que pueden alejarse de su esfera de solvatación y atravesar el límite de fase.

En la superficie del electrodo el ion debe presentar un mínimo de energía, no mayor que el del ion solvatado; de lo contrario ocurriría la reacción inversa:

Ion en la fase del electrodo \longrightarrow Ion en solución.

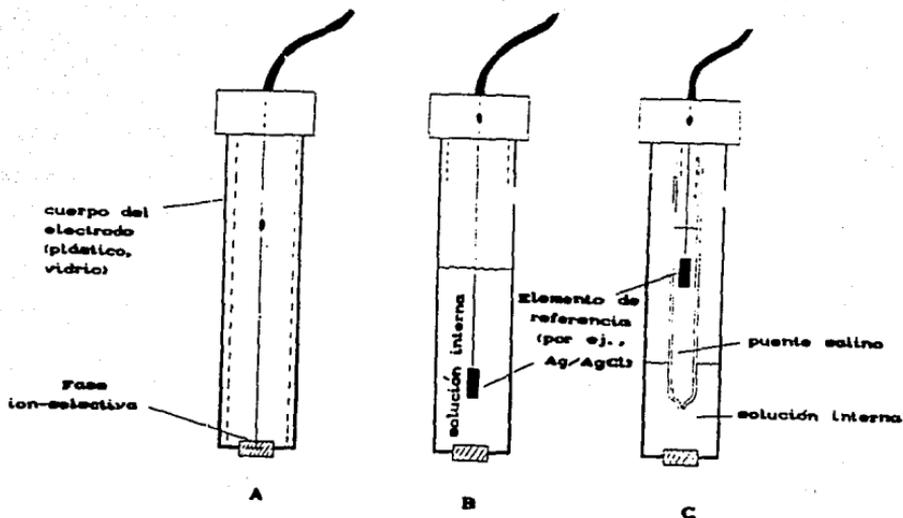
La interacción con sus vecinos le impide al ion abandonar su posición estable en la superficie del electrodo. Los átomos del interior de la fase ejercen fuerzas repulsivas sobre el ion; sin embargo, un ion podría pasar de la superficie hacia el interior difundiendo, por ejemplo, a través de lugares vacantes en la lattice, o podría estar retenido por fuerzas de unión atómicas de relativo corto alcance.

Debido a la técnica de detección es inevitable en cualquier medición el paso de una pequeña corriente en el circuito de medida; el potencial de Galvani del electrodo de referencia debe responder a esta corriente lo menos posible. Esto se consigue con electrodos no polarizables con grandes densidades de corriente de intercambio i_0 . El electrodo de hidrógeno, el de plata/cloruro de plata, el de talio/cloruro de talio(I), el de calomel, etc. cumplen aproximadamente con esta propiedad.

Existe el problema de cómo transmitir inalterado el potencial de la fase sensible a los iones de la solución problema. No siempre es posible simplemente introducir un extremo del cable del instrumento en el material que realiza el intercambio iónico selectivo con la solución problema. Entonces es necesario introducir en el circuito de medida una interfase adicional, con su propio potencial. Se requiere una reacción reversible para mantener un potencial de Galvani de equilibrio constante en esta interfase. Este punto de contacto debe también comportarse como un electrodo no polarizable. Sin embargo, del lado de la membrana en contacto con la solución a medir se tiene ya una reacción de electrodo reversible y no polarizable (de otro modo la respuesta no seguiría la ecuación de Nernst). La solución entonces es permitir que la misma reacción de electrodo tenga lugar en el lado interno de la membrana, pero manteniendo una actividad constante del ion medido correspondiente.

Pero para transmitir el potencial de esta solución interna a la terminal de entrada del voltímetro nuevamente es necesario construir una interfase adicional e incluir una diferencia de potencial, cuidando que el potencial de Galvani sea también estable. Esto puede lograrse con un elemento de referencia como los mencionados. Debe asegurarse que permanezca constante la actividad de los iones que participan en las reacciones en ambas interfaces de la solución interna. Si se usa el mismo elemento de referencia en el lado externo e interno de la membrana, resulta un circuito de medición simétrico que es preferible porque presenta efectos compensatorios en cuanto a las variaciones de potencial ocasionadas por ejemplo por cambios en la temperatura.

En algunos casos (por ejemplo con algunos electrodos de membrana de estado sólido) es posible mantener un punto de contacto interno no polarizable con el medidor, donde ocurre el cambio de conducción iónica a conducción electrónica (se logra una reacción redox reversible, o sea, un intercambio electrónico reversible entre el cristal y el metal del cable del medidor). Estos contactos sólidos eliminan la necesidad de soluciones internas de actividad iónica constante, por lo que no requieren mantenimiento. Sin embargo, la dependencia de la temperatura en una celda que contenga un electrodo de este tipo puede ser muy diferente a la de una celda simétrica, y la polarizabilidad puede ser mayor.



- A:** Contacto directo del conductor metálico con la fase activa.
- B:** Contacto mediante una solución interna y un electrodo reversible de potencial constante.
- C:** Contacto mediante una solución interna y un electrodo de referencia común con puente salino.

Figura 2. Ejemplos de construcción de ESI's (en la ilustración con fases activas sólidas). (31, p.50).

**CARACTERISTICAS DEL ELECTRODO DE REFERENCIA
Y LAS UNIONES LIQUIDAS**

Se usan generalmente tres tipos de celdas electroquímicas en el trabajo con ESI's :

1) Celdas sin unión líquida.

Electrodo de referencia | Muestra | ESI

2) Celdas con una sola unión líquida, J .

Electrodo de referencia | solución puente | Muestra | ESI
Montaje del electrodo de referencia J

3) Celdas con dos uniones líquidas, J_1 y J_2 .

Elect. de ref. | solución de ref. | solución puente | Muestra | ESI
Montaje del electrodo de referencia J_1 J_2

La zona de contacto entre dos diferentes soluciones de electrolito (también, por ejemplo para el mismo electrolito a diferentes concentraciones) se representa mediante dos líneas |, en contraste con las interfaces electrodo/solución que se simbolizan con una sola línea |.

En la celda (1) el electrodo de referencia es simplemente otro ESI, que es selectivo para una especie diferente a la que responde el electrodo indicador. En las celdas (2) y (3) el electrodo de referencia, la unión líquida y las soluciones puente y de referencia están contenidos generalmente en un solo montaje, al que se denomina globalmente electrodo de referencia.

La función del electrodo de referencia es actuar como una semicelda de potencial constante contra la cual puedan medirse las variaciones en el potencial del ESI en varias muestras, por tanto debe escogerse un electrodo que se comporte de manera suficientemente ideal para la medición requerida. El potencial del electrodo de referencia como un todo consistirá del potencial del elemento de referencia más los potenciales establecidos en las uniones líquidas. La inestabilidad de los potenciales de estas uniones líquidas es una fuente de error importante en el trabajo con ESI's.

La estabilidad del electrodo de referencia es afectada por factores químicos y físicos. Idealmente, los componentes químicos del electrodo deben ser estables en el

interior del electrodo y no deben reaccionar con las especies en la muestra. En la práctica, sin embargo, las muestras a menudo contienen especies que oxidan, complejan o reaccionan de otra manera con los componentes del electrodo y pueden así causar una desviación del potencial si alcanzan el electrodo. Para evitar esto, se interpone entre el electrodo y la muestra una solución puente, frecuentemente de KCl concentrado; el conjunto del electrodo se diseña de manera que la solución puente fluya continuamente a través de la unión entre esta solución y la muestra, deteniendo así la difusión de las especies de la muestra hacia el electrodo. Para una elevada estabilidad, el electrodo de referencia debe tener un coeficiente de temperatura bajo (dE/dT , T = temperatura) y debe ser insensible a variaciones en la luz incidente, presión y otros parámetros físicos.

La reproducibilidad de un electrodo de referencia está asociada estrechamente con la magnitud de la densidad de corriente de intercambio de la reacción de electrodo. Un electrodo reproducible debe obedecer la ecuación de Nernst y reestablecer el equilibrio rápidamente después de la polarización (esto es, después del paso de corriente).

Cuando se usan ESI's en potenciométrica directa, las mediciones se hacen a menudo con una precisión de ± 0.002 unidades de pX (correspondientes a ± 0.1 mV o $\approx \pm 0.4\%$ α) por lo que son importantes las consideraciones en cuanto al desempeño de los electrodos de referencia. Generalmente no es el valor sino la constancia del potencial del electrodo de referencia lo que es importante bajo las condiciones de medición.

Celdas sin uniones líquidas.

Para evitar las incertidumbres asociadas con las uniones líquidas, deben usarse celdas sin uniones líquidas en los trabajos más precisos. En estas celdas casi cualquier ESI satisfactorio puede usarse como electrodo de referencia, siempre que, además del ion a determinar por el electrodo indicador, haya en la muestra una actividad constante de los iones a los que responde el electrodo de referencia. Si desde un principio no se tiene la correspondiente actividad iónica constante, puede añadirse durante el pretratamiento de la muestra. Una limitación, sin embargo, es que la mayoría de los ESI's tienen una elevada impedancia y la mayoría de los medidores utilizados tienen únicamente una entrada de elevada impedancia. Otra limitante es que las muestras deben estar libres de sustancias que interfieran con cualquiera de los electrodos.

Celdas con uniones líquidas.

En las celdas con uniones líquidas se asume que el electrodo de referencia adopta un potencial independiente de la composición de la muestra. Esto involucra las suposiciones de que los potenciales del elemento de referencia y de las uniones líquidas son constantes. Esto es suficientemente válido sólo si se hace una adecuada elección de los componentes del electrodo como un todo.

Los métodos analíticos que utilizan celdas sin uniones líquidas generalmente son más sencillos de operar debido a esta independencia del potencial del electrodo de referencia respecto a las variaciones en la composición de la muestra. Por el contrario, en las celdas sin unión líquida a menudo resulta difícil desarrollar un pretratamiento que confiera las condiciones óptimas para la respuesta de los electrodos y que a la vez mantenga constante y estable el potencial del electrodo de referencia. Otras ventajas de las celdas con uniones líquidas es que los electrodos de referencia comerciales son mucho más baratos que los ESI's, pueden durar casi indefinidamente en aplicaciones normales de laboratorio y requieren poco mantenimiento. Es por ello que son las más utilizadas en el trabajo analítico.

Origen del potencial de unión líquida.

En la zona de contacto entre dos soluciones de electrolito, los iones de ambas soluciones difunden de una solución a otra debido a gradientes de actividad. Los diferentes iones tienen diferentes movilidades y difunden a diferentes velocidades; el ion hidrógeno, por ejemplo, es el más móvil y difundirá más rápido que los otros. Ocurrirá por tanto una separación de cargas cuya magnitud está relacionada con las movilidades de los aniones y cationes en las dos soluciones. La separación de cargas alcanza un estado de equilibrio cuando el campo electrostático opuesto que se va creando impide una mayor migración de los iones. Esta separación de cargas produce una diferencia de potencial llamada *potencial de unión líquida*.

La magnitud de este potencial rara vez puede calcularse teóricamente, entre otras cosas porque la composición exacta de las soluciones adyacentes casi nunca se conoce en la práctica.

Mediante ciertas aproximaciones, es posible llegar a la llamada solución de Henderson a la ecuación de Nernst-Planck:

$$e_i \approx - \frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{a_{i1}}{a_{i2}} \quad (12)$$

donde e_i = Potencial de unión líquida.

t_i = Número de transporte del ion i .

$a_{i1,2}$ = Actividad del ion i en el lado 1 y 2, respectivamente.

z_i = Carga del ion i .

Para electrolitos monovalentes como KCl, los más comúnmente utilizados en puentes salinos, la ecuación anterior se convierte en:

$$-e_i = \frac{RT}{\mathcal{F}} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_{i1}}{a_{i2}} \quad (13)$$

donde t_+ = Número de transporte del catión.

t_- = Número de transporte del anión.

Las condiciones supuestas para la derivación de esta ecuación nunca se cumplen en la práctica. La principal, a saber, que los iones participantes migran exclusivamente de acuerdo a gradientes de concentración de manera que resulta difusión pura, rara vez es válida. Además, para calcular las actividades iónicas individuales es necesario conocer los coeficientes de actividad individuales, y éstos no son accesibles experimentalmente. Las aplicaciones analíticas, sin embargo, no dependen de la magnitud absoluta del potencial de unión líquida, sino de su constancia. Su magnitud puede cancelarse mediante los procedimientos necesarios de calibración.

En los electrodos de referencia la solución puente generalmente tiene una presión algo mayor que la muestra, de manera que la solución, a menudo KCl concentrado, fluye relativamente rápido hacia la muestra, impidiéndose la difusión de la muestra hacia el puente salino. Si la solución puente es suficientemente concentrada, se asume que los cambios en el potencial de unión líquida debidos a variaciones en la composición de la muestra son despreciables.

Es así que el potencial de la unión líquida, como el del electrodo de referencia, puede suponerse constante independientemente de la composición de la muestra en que se sumerge el electrodo. Cualquier cambio en el potencial de la unión líquida se manifiesta como un cambio en el potencial del conjunto, ya que

$$E_{ref} = E_r + \epsilon_L$$

donde E_{ref} es el potencial del conjunto, E_r es el potencial del electrodo de referencia en la solución puente y ϵ_L es el potencial de unión líquida. Debe incluirse un potencial de unión líquida adicional si se utiliza un electrodo de referencia de doble unión líquida.

Cuando se lleva a cabo un análisis con un ESI, se supone que el potencial de unión líquida de las soluciones estándar utilizadas para calibrar el ESI permanece constante en las mediciones posteriores. A cualquier cambio en ϵ_L cuando se rempazan las soluciones estándar por las muestras, se le denomina *potencial residual de unión líquida* y constituye un error en la medición analítica. Winkelman y cols. ilustran el efecto de este potencial en la exactitud de la determinación potenciométrica de K^+ en plasma (193).

La constancia puede aproximarse mediante una elección adecuada de los estándares y/o el pretratamiento de la muestra, así como por el uso de la solución puente más adecuada y la mejor forma física de la unión líquida. A veces es deseable usar un electrodo con doble unión líquida para evitar la contaminación de la muestra por la solución puente normal.

Los electrodos comerciales generalmente tienen una columna de solución puente que mantiene un flujo lento pero continuo de esta solución hacia la muestra, a través de una conexión que restringe el flujo. Existen diversos tipos de elementos para producir esta restricción del flujo (bocas de cerámica, asbesto, etc.), relacionándose sus ventajas y desventajas con la estabilidad y reproducibilidad de la velocidad de flujo y la facilidad con que puede bloquearse la unión.

Electrolitos para los puentes salinos.

La ecuación (12) da algunas indicaciones de lo que necesita hacerse para mantener pequeño el potencial de unión líquida. Aparte del caso en que $\alpha_{i1} = \alpha_{i2}$ (mismo electrolito de la misma concentración en ambos lados), su magnitud depende de la diferencia en los números de transporte del catión y el anión. Puede intentarse minimizar este valor eligiendo para el electrolito del puente salino cationes y aniones con movilidades similares. Por ejemplo, el cloruro de potasio ($t_{K^+} = 0.49$, $t_{Cl^-} = 0.51$), es adecuado. El KNO_3 , NH_4NO_3 , $RbCl$, etc. también presentan propiedades favorables.

Pueden introducirse serios errores debido a potenciales residuales de unión líquida si la muestra tiene un valor extremo de pH, alto o bajo. Los iones hidrógeno son aproximadamente cinco veces más móviles que los iones potasio o cloruro, y los iones hidroxilo aproximadamente tres veces más que éstos; la mayoría de los demás iones, en cambio, tienen movilidades que caen dentro de $\pm 30\%$ la de los iones K^+ y Cl^- . Por tanto los cambios en la actividad de los iones H^+ o OH^- tienen un efecto mucho mayor en el potencial de unión líquida que los cambios de otras actividades iónicas; esto es significativo cuando el pH de la muestra queda fuera del intervalo 2-12.

Este problema con las muestras de pH extremo generalmente puede resolverse amortiguando la muestra a un pH neutro en una etapa de pretratamiento. Cuando este pretratamiento no es posible y la concentración de los constituyentes ácidos o básicos en la muestra permanece constante, puede cambiarse el puente salino para que tenga una composición semejante al electrolito "de fondo" de la muestra. Si no es posible utilizar una solución puente de este tipo con los electrodos disponibles, entonces es necesario recurrir a una doble unión líquida. En teoría el único requisito en estas mediciones a pH extremo es hacer corresponder cercanamente la composición de los estándares y la de las muestras (asumiendo que la composición de la muestra permanece constante) y así reducir el potencial residual de unión líquida a cero. El apreciable potencial de unión líquida que se obtendría si no pudieran tratarse las muestras ni modificar el puente salino sería insuficientemente estable o reproducible para desprestigiar el potencial residual de unión líquida. Como ejemplo, el potencial a través de una unión $1M\ NaCl \parallel KCl(0.01M)$ es aproximadamente 14 mV, mientras que el producido entre una solución de KCl saturado y un buffer de pH intermedio es sólo de aproximadamente 3 mV.

Las soluciones concentradas de KCl (saturadas, 3.8 M ó 3.5 M) son las utilizadas más ampliamente como puente salino. La solución saturada (4.16 M a 25°C) es la más sencilla de preparar pero presenta la desventaja de que la acumulación de cristales en la zona de contacto líquido tiende a hacer irreproducible e inestable el potencial debido a un bloqueo parcial o completo de la unión. El bloqueo también es muy probable si la unión se enfría rápidamente -por ejemplo, por transferencia de una solución caliente a una mucho más fría- ya que el KCl cristaliza dentro del elemento de unión.

La solución puente debe elegirse de manera que el flujo de esta solución hacia la muestra produzca la mínima contaminación, ya sea por los iones determinados o por los interferentes. Por ejemplo, es claramente inadecuado utilizar una solución puente de KCl si se van a realizar mediciones en muestras de cloruros de baja concentración. Esta solución puente también sería insatisfactoria en la determinación de muestras diluidas de nitratos con el electrodo selectivo para nitratos, ya que los iones cloruro interfieren con este electrodo. En casos como estos es conveniente usar un electrodo de doble unión líquida con una solución puente "inocua", o usar un electrodo de referencia completo diferente.

Aunque es necesario tener en cuenta el riesgo de contaminación por las soluciones puente, a menudo es insignificante la cantidad de contaminación que puede ocurrir durante los pocos minutos necesarios para la mayoría de las mediciones; si no es así, las alternativas son cambiar la solución puente o elegir un dispositivo de unión líquida con menor velocidad de flujo. El problema de contaminación es más serio mientras más tiempo permanezca el electrodo de referencia en la muestra; se necesita especial cuidado, por ejemplo, cuando los electrodos se utilizan para seguir una titulación potenciométrica o cuando el tiempo de respuesta del ESI es lento.

También es inadecuada una solución puente que reacciona con la muestra. Por ejemplo, los electrodos de Ag/AgCl con una sola unión líquida no son útiles para muestras que contengan iones sulfuro, ya que los sulfuros reaccionarán con los iones plata de la solución puente y pueden causar el bloqueo de la conexión con sulfuro de plata; los electrodos de calomel son mejores en este aspecto ya que la concentración de mercurio disuelto es mucho menor que la de plata en los electrodos Ag/AgCl. Sin embargo, el uso de un electrodo de doble unión líquida con una solución concentrada de KCl como solución puente es quizá lo más adecuado para muestras que contengan iones sulfuro.

Los coloides y suspensiones afectan los potenciales de unión líquida en el trabajo con ESI's. Una unión líquida inmersa en un sedimento de partículas cargadas (por ejemplo de tierra o de un intercambiador iónico sólido) puede desarrollar un potencial que difiere en tanto como 240 mV, o aún más, del potencial de una unión idéntica sumergida en el líquido sobrenadante. Puede intentarse superar este error (el gran potencial residual de unión líquida) mediante la dispersión de los coloides antes de su medición o realizando las determinaciones sólo en el sobrenadante líquido de las suspensiones.

En diversos artículos se hacen consideraciones teóricas acerca de este llamado *efecto Palmán* o de suspensión (143, 22).

TIPOS DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

La IUPAC da la siguiente clasificación:

I. Electrodos primarios.

A) Electrodos cristalinos :

a) Homogéneos - La membrana es un material cristalino constituido por un solo compuesto o por una mezcla homogénea de compuestos (por ejemplo: Ag_2S , AgI/Ag_2S).

b) Heterogéneos - La membrana sensora está constituida por la sustancia activa (o una combinación de sustancias activas) formando una mezcla con una matriz inerte (como goma de silicona o cloruro de polivinilo) o colocada sobre grafito hidrofobizado.

B) Electrodos no cristalinos :

En estos electrodos la membrana selectiva, interpuesta generalmente entre dos soluciones acuosas, está formada por un soporte que contiene un tipo de especie iónica (catiónica o aniónica) o una especie sin carga. El soporte puede ser poroso (por ejemplo, filtro millipore) o no poroso (por ejemplo, vidrio o un material inerte polimérico como PVC), formando junto con el intercambiador iónico y el solvente una mezcla homogénea "solidificada". La respuesta de estos electrodos se debe a la presencia del intercambiador iónico en la membrana.

C) Electrodos de matriz rígida (electrodos de vidrio) :

La membrana sensora es una pieza delgada de vidrio. La composición del vidrio determina la selectividad de la membrana. Este grupo comprende electrodos selectivos al ion hidrógeno y electrodos selectivos a cationes monovalentes.

II. Electrodos con un acarreador móvil.

A) Con carga positiva :

Constan de cationes voluminosos (por ejemplo, los de las sales cuaternarias de amonio o las sales de complejos de metales de transición, como los derivados de la 1,10-fenantrolina), que al ser disueltos en un solvente orgánico adecuado y sostenidos por un soporte inerte (como filtro millipore o PVC), constituyen membranas sensibles a los cambios de actividad de aniones.

B) Con carga negativa :

Formados por agentes complejantes (por ejemplo del tipo $(RO)_2PO_2^-$) o por aniones voluminosos (por ejemplo, aniones tetra-p-clorofenilborato) que, disueltos en un solvente orgánico y sostenidos por un soporte inerte, constituyen membranas sensibles a los cambios de actividad de cationes.

C) De acarreador neutro :

Se basan en soluciones de acarreadores moleculares de cationes (por ejemplo antibióticos, compuestos macrocíclicos u otros agentes secuestrantes), que pueden utilizarse en la preparación de membranas que muestran sensibilidad y selectividad a ciertos cationes.

La IUPAC clasifica también a los llamados electrodos sensibilizados, que comprenden a los electrodos sensibles a gases y los electrodos enzimáticos. Este tipo no será tratado en la presente discusión.

En cuanto a los demás, se mencionarán a continuación las características principales que determinan su selectividad.

INTERCAMBIADORES IONICOS SOLIDOS (ELECTRODOS DE VIDRIO)

Cuando se interpone una delgada membrana de vidrio entre dos soluciones, se observa una diferencia de potencial que depende de los iones presentes en solución. Dependiendo de la composición del vidrio, la respuesta puede deberse principalmente a H^+ o a otros cationes como los cationes de metales alcalinos. La evidencia experimental indica que estas membranas actúan como intercambiadores catiónicos con un grado de selectividad particularmente alto hacia los cationes monovalentes.

Los electrodos de vidrio están hechos de mezclas de óxidos de elementos de estado de oxidación 3 o mayor (v.g. Si, Al) con óxidos de elementos de estado de oxidación 1 ó 2 (v.g. Na, Ca). Cuando se funden estos óxidos y a continuación se enfrían, forman un sólido tridimensional en el que los cationes monovalentes son las especies con carga de mayor movilidad. Por tanto una membrana hecha de vidrio es permeable casi exclusivamente a cationes y funciona como un intercambiador catiónico, presentándose un potencial de Nernst cuando esta membrana separa dos soluciones de una sal con diferentes concentraciones:

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a'_i}{a''_i} \quad (14)$$

donde a'_i y a''_i representan las actividades del catión I^+ en las dos soluciones designadas por (') y (''), a cada lado de la membrana.

Si se construye un electrodo llenando un bulbo de vidrio de pared delgada con una solución de la sal de composición constante, el potencial medido depende entonces sólo de la actividad de I^+ en la solución externa ('):

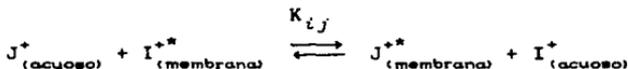
$$E = \text{constante} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a'_i \quad (15)$$

Si diversos cationes monovalentes están presentes simultáneamente, el potencial de membrana depende de la contribución de cada especie de acuerdo a la ecuación:

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a'_i + \left[\frac{u_j}{u_i} K_{ij} \right] a'_j}{a''_i + \left[\frac{u_j}{u_i} K_{ij} \right] a''_j} \quad (16)$$

La ecuación anterior considera por simplicidad sólo dos cationes, I^+ y J^+ .

El parámetro $\{(u_j^*/u_i^*) K_{ij}\}$ es un factor característico de la selectividad de una membrana de composición determinada. Un valor de $\{(u_j^*/u_i^*) K_{ij}\} = 10$, por ejemplo, implica que J^+ es diez veces más efectivo que I^+ (en base a concentración molar) como ion determinante del potencial de electrodo. La selectividad entre I^+ y J^+ está determinada por el producto de la relación de movilidades de estas especies en la membrana (u_j^*/u_i^*) y la constante de equilibrio de intercambio iónico (K_{ij}) característica de su intercambio entre la fase acuosa y la membrana:



(Los asteriscos denotan cantidades relacionadas con especies en la membrana, mientras que las cantidades relacionadas con la fase acuosa se designan sin marca o mediante (')) y (") cuando es necesario distinguir entre soluciones a ambos lados de la membrana).

Se espera y de hecho se observa que mientras mayor afinidad tiene un ion por el intercambiador, menor es su movilidad dentro de la membrana, ya que le resulta más difícil "saltar" de sitio a sitio. Por esta razón hay efectos opuestos entre las movilidades y afinidades de los iones en los intercambiadores iónicos sólidos, lo que constituye una de las principales limitaciones de estos sistemas.

Por ejemplo, un electrodo típico selectivo para K^+ presenta una selectividad diez veces mayor para K^+ que para Na^+ , la cual es resultado de una preferencia aproximadamente cien veces mayor por el K^+ en el intercambiador iónico, opuesta a una movilidad aproximadamente diez veces menor del K^+ comparada con el Na^+ . Las selectividades relativamente bajas de los intercambiadores iónicos hacia los cationes divalentes parecen ser una consecuencia de la baja movilidad de estas especies.

Existe una variedad de electrodos de este tipo adecuados para medir cationes monovalentes como H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ e incluso ciertas sales de amonio sustituidas, aminas y aminoácidos. La selectividad depende de la composición del intercambiador.

INTERCAMBIADORES IONICOS LIQUIDOS

Cuando una membrana compuesta de un solvente inmisible con agua, interpuesta entre dos soluciones acuosas, contiene una concentración apreciable de una especie ionizable que sea soluble preferentemente en la fase membranal (v.g., un ácido graso o una amina alifática), funciona como un intercambiador iónico líquido. En éste los sitios de intercambio iónico tienen libertad de moverse dentro de la membrana, a diferencia de los intercambiadores iónicos sólidos. En la figura 3 se presenta un diagrama de esta situación, donde las flechas indican que el catión I^+ es permeable a través de las interfases membrana-solución, mientras que el anión organofílico, S^- , está "atrapado" dentro de la fase membranal. Como consecuencia de esto, el anión acuoso X^- está excluido de la fase membranal.

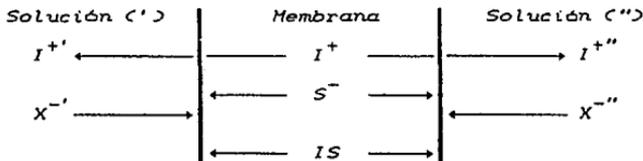


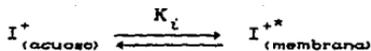
Figura 3

ω Caso límite en que existe disociación completa.

En el caso en que la asociación entre I^+ y S^- es despreciable, el potencial de membrana está dado por:

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\alpha'_i + \left[\frac{u_j^*}{u_i^*} \frac{K_j}{K_i} \right] \alpha'_j}{\alpha''_i + \left[\frac{u_j^*}{u_i^*} \frac{K_j}{K_i} \right] \alpha''_j} \quad (17)$$

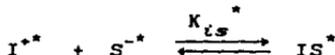
Aquí u_i^* es la movilidad de la especie I^+ disociada en la fase del solvente y K_i es el coeficiente de partición de I^+ entre el agua y el solvente de la membrana.



La ecuación (17) indica que la selectividad entre las especies I^+ y J^+ está determinada por los coeficientes de partición y movilidades de los iones disociados. La selectividad por tanto está determinada enteramente por el solvente y es independiente del intercambiador organofílico particular, lo cual no es sorprendente ya que se considera completa la disociación entre las moléculas del intercambiador líquido y sus contraiones.

b) Caso límite de asociación fuerte.

Debido a la baja constante dieléctrica de los solventes típicamente usados para las membranas de intercambio iónico líquidas, se espera que exista asociación de las especies I^{*+} y S^{-*} dentro de la membrana, de acuerdo a la reacción:



lo que origina la formación de los pares neutros IS que pueden moverse libremente dentro de la membrana. K_{iS}^* es la constante de asociación para la formación de los pares neutros en la fase membranal.

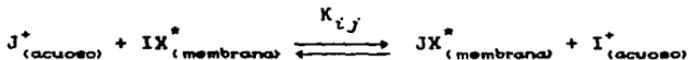
Para estos sistemas, el potencial de electrodo está dado por:

$$E = \left\{ \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha'_i + \frac{[(u_j^* + u_s^*)K_j]}{[(u_i^* + u_s^*)K_i]} \alpha'_j}{\alpha''_i + \frac{[(u_j^* + u_s^*)K_j]}{[(u_i^* + u_s^*)K_i]} \alpha''_j} + \tau \ln \frac{\alpha'_i + \frac{[u_{jS}^*]}{[u_{iS}^*]} K_{i,j}}{\alpha''_i + \frac{[u_{jS}^*]}{[u_{iS}^*]} K_{i,j}} \alpha''_j \right\} \quad (18)$$

Las contribuciones relativas de los dos términos logarítmicos de la ecuación anterior están gobernadas por el parámetro:

$$\tau = \frac{u_s^* (u_{js}^* K_{js}^* - u_{is}^* K_{is}^*)}{(u_i^* + u_s^*) u_{js}^* K_{js}^* - (u_j^* + u_s^*) u_{is}^* K_{is}^*} ; 0 \leq \tau \leq 1 \quad (19)$$

La selectividad en el primer término de la ecuación (18) depende del producto de la razón de los coeficientes de partición de las especies iónicas disociadas (K_j/K_i) y la razón de la suma de las movibilidades de los iones disociados y los sitios disociados $((u_j^* + u_s^*)/(u_i^* + u_s^*))$. Por lo tanto depende predominantemente del efecto del solvente y sólo depende de la naturaleza química del intercambiador líquido en cuanto a su efecto sobre u_s^* . Por el contrario, la selectividad en el segundo término de la ecuación (18) está determinada por el producto de la razón de movibilidades de los pares neutros ($u_{js}^* + u_{is}^*$) y la constante de equilibrio de intercambio de la reacción:



K_{ij} puede expresarse como el producto de la razón de los coeficientes de partición de los iones y las constantes de asociación en la fase membranal:

$$K_{ij} = \frac{K_j K_{is}^*}{K_i K_{is}^*} \quad (20)$$

La selectividad de K_{ij} depende no sólo de las propiedades del intercambiador iónico organofílico, sino también del solvente en que está disuelto. El valor de τ , que varía entre 0 y 1 dependiendo de las propiedades del solvente y del intercambiador iónico, determina la importancia relativa de los dos términos logarítmicos de la ecuación (18).

Para algunos sistemas, la ecuación (18) está determinada mayormente por uno u otro término, dependiendo de si τ es cero o uno. Por ejemplo, si la constante de asociación para la especie I^* es mucho mayor que para J^* , y si las movibilidades de todos los pares neutros son aproximadamente iguales de manera que $u_{iS}^* = u_{jS}^*$, la ecuación (19) se reduce a:

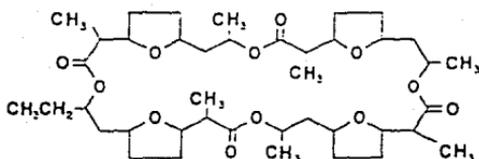
$$\tau = \frac{u_S^*}{u_J^* + u_S^*} \quad (21)$$

de la cual se ve que $(1-\tau)$ es el número de transferencia del contraión más disociado y τ se identifica como el número de transferencia del sitio disociado relativo al contraión más disociado.

Esto significa que, si el sitio disociado es más móvil que el contraión más disociado, el segundo término determinará predominantemente el potencial.

AGENTES SECUESTRANTES NEUTROS QUE ACTUAN COMO ACARREADORES MOLECULARES DE IONES

Las moléculas utilizadas en estos electrodos están desprovistas de carga pero contienen un arreglo en anillo de oxígenos, el cual es energéticamente adecuado (mediante interacción ion-dipolo) para reemplazar la esfera de hidratación de los cationes. Estas moléculas liposolubles son así capaces de solubilizar cationes en solventes orgánicos, formando con los cationes complejos cargados móviles, proporcionando así un mecanismo para permeación de cationes a través de estos medios. Algunos compuestos con estas propiedades son los antibióticos macrocíclicos neutros como la valinomicina, nonactina, monactina, trinactina, y algunos poliéteres cíclicos sintéticos.



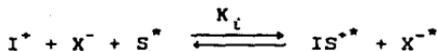
Monactina

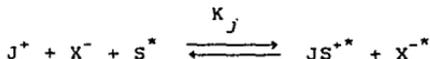
El mecanismo de estas membranas difiere de los intercambiadores iónicos líquidos en que el complejo formado con el catión lleva la carga del catión secuestrado en lugar de ser eléctricamente neutro.

El potencial de membrana, en mezclas de dos cationes I^+ y J^+ se describe por:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha'_i + \left[\frac{u_{js}^*}{u_{is}^*} \frac{K_j}{K_i} \right] \alpha'_j}{\alpha''_i + \left[\frac{u_{js}''}{u_{is}''} \frac{K_j}{K_i} \right] \alpha''_j} \quad (22)$$

donde K_j/K_i es la razón de las constantes de equilibrio de las reacciones de extracción de las sales:





que miden el grado en que las moléculas neutras, S^* , pueden extraer del agua la sal I^+X^- hacia el solvente orgánico.

A menudo en la práctica el tamaño y carga del catión complejado es virtualmente independiente del catión particular secuestrado, de manera que la relación $[u_{js}^*/u_{is}^*] = 1$. En estos casos la selectividad del electrodo depende únicamente de la relación de constantes de equilibrio K_j/K_L .

Antes del empleo de estos electrodos debe haber un periodo de acondicionamiento en el que la fase orgánica disuelva una cierta cantidad del ion a medir junto con su anión, para establecer un potencial químico definido para este ion en la fase activa.

ELECTRODOS CRISTALINOS HOMOGENEOS

Un alambre de plata puede ser un electrodo del primer tipo que responda a los iones plata en solución de acuerdo a la ecuación de Nernst, siempre que la densidad de corriente de intercambio para la transferencia de fase de los iones Ag^+ sea mayor que para cualesquiera otros iones en solución. Para que ocurra una interferencia del primer tipo, debe estar presente un ion con mayor energía que el ion plata para atravesar el límite de fases y depositarse en el soporte de plata. Esto sería el caso para todas las especies que son más nobles que la plata. La reacción de electrodo:



es una reacción redox en la que, como lo muestra la ecuación, participan los electrones, lo que contrasta con el modo de operación de los electrodos de membrana. El potencial del electrodo de plata también está influenciado por agentes oxidantes o reductores, ya que éstos pueden donar o aceptar electrones del metal del electrodo. Por tanto siempre pueden observarse alteraciones en el

comportamiento de los electrodos del primer tipo ocasionadas por agentes redox, por lo que no se han utilizado como sensores selectivos. Una capa de sal poco soluble sobre el metal del electrodo (electrodo del segundo tipo) no cambia mucho esta sensibilidad redox, ya que con los métodos comunes de preparación es imposible eliminar totalmente el contacto de la solución con el metal puro. Además, los electrones pueden pasar mediante "túneles" a través de capas monomoleculares. (Las investigaciones de Harzdorf han mostrado que los electrodos constituidos por capas gruesas de la sal depositadas electrolíticamente sobre la plata son por completo equivalentes a los electrodos de membrana de estado sólido homogéneo (electrodos cristalinos homogéneos)).

Un disco de cloruro de plata fundido puede utilizarse como un material ion-sensitivo en un electrodo construido de la misma forma que un electrodo de membrana de vidrio. Con un electrodo de referencia apropiado esta construcción da lugar al mismo potencial que un alambre de plata recubierto de AgCl, pero sin presentar susceptibilidad a los agentes redox. Estos electrodos muestran sin embargo cierta sensibilidad a la luz. Los procesos inducidos por la radiación se reflejan en un cambio del potencial de electrodo respecto al potencial en ausencia de luz. En los electrodos que contienen una membrana de Ag₂S comprimido

este efecto no es tan pronunciado. El sulfuro de plata presenta conductividad iónica para la plata, que a temperatura ambiente es mucho mayor que la de los compuestos haluro correspondientes y, a diferencia de éstos, puede comprimirse para formar discos gruesos. Debido a esta conductividad este material muestra respuesta Nernstiana a los iones plata en solución. Estos materiales de tipo semiconductor no responden tan fuertemente a los sistemas redox porque sus bandas de valencia están llenas y la donación de electrones a la banda de conducción requiere una elevada energía, de modo que sólo pueden transferirse unos pocos electrones del sistema redox. El resultado es una insensibilidad general a agentes oxidantes o reductores.

Se conocen unos pocos materiales cristalinos que exhiben conductividad iónica a temperatura ambiente. En la mayoría de los casos, sólo uno de los iones de la unidad de red cristalina está involucrado en el proceso de conducción, generalmente el ion de menor radio iónico y menor carga. Si el cristal es mecánicamente estable, químicamente inerte en la solución problema y de baja solubilidad, puede usarse en la forma de una membrana delgada en un electrodo.

Una membrana cristalina puede ser altamente selectiva. La conducción en el cristal se lleva a cabo mediante un mecanismo de defectos en la red cristalina (ilustrado en la siguiente figura), en el que un ion móvil adyacente a un sitio vacante se mueve para ocuparlo. Las vacantes para un ion particular tienen una distribución de tamaño, forma y carga tal que admiten sólo al ion móvil. Los demás iones no pueden moverse y no pueden contribuir al proceso de conducción. Los iones extraños no pueden entrar a la fase cristalina.

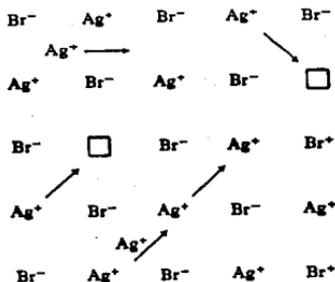


Figura 4.
Esquema de Frenkel para el transporte de iones
plata en la red cristalina de AgBr .
(100, p.132)

En el caso de los electrodos de membrana líquida, cualquier ion capaz de entrar a la fase membranal es capaz de moverse como un complejo sitio-ion, y la selectividad por tanto depende del proceso de intercambio iónico en la interfase membrana-muestra. Los electrodos de membrana

cristalinos derivan su selectividad de la restricción del movimiento de todos los iones excepto de aquél que es detectado.

Tanto los cristales iónicos como los materiales policristalinos son adecuados como fases electroactivas.

El electrodo para fluoruro, cuya fase activa es un cristal iónico de LaF_3 "dopado" con Eu^{2+} para disminuir la resistencia de la membrana, ocupa un lugar especial por su gran selectividad, debida al hecho de que sólo los iones fluoruro están involucrados en la transferencia de fase.

Los electrodos con membranas de Ag_2S puro en conexión con un electrodo de referencia adecuado responden a los iones plata en solución de acuerdo a la ecuación de Nernst:

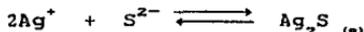
$$E = E' + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (23)$$

Debido al producto de solubilidad muy bajo del sulfuro de plata

$$K_{s(\text{Ag}_2\text{S})} = 6 \times 10^{-50}$$

se espera un intervalo de respuesta muy grande. En la práctica, sin embargo, este intervalo se extiende únicamente de concentraciones 1 M a 10^{-7} M de ion plata. Esto se debe a la gran propensión que tienen los iones plata de adsorberse sobre superficies. Por tanto el límite de detección de este electrodo está restringido no por la solubilidad intrínseca sino por la inestabilidad de las soluciones de ion plata de concentración menor de 10^{-7} M. Si debe prepararse una solución estable en estos niveles de concentración, debe encontrarse un sistema amortiguador que mantenga la actividad del ion plata a cierto nivel mediante una reacción de equilibrio. Las sales poco solubles de plata constituyen buenos "buffers" para el ion plata. Si se asienta un exceso de este material en el fondo de una solución saturada, la actividad del ion plata en solución está determinada por el producto de solubilidad del precipitado. De esta manera puede compensarse la adsorción irreversible. Los experimentos muestran que la respuesta de este electrodo sigue estrictamente la ecuación de Nernst en concentraciones tan bajas como 10^{-20} M.

El material del electrodo es en sí mismo un amortiguador del ion plata mediante el equilibrio:

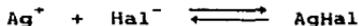


De ello se deduce que el electrodo también responde a los iones sulfuro libres, de acuerdo a:

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^{2-}} \quad (24)$$

Si se utilizan los haluros de plata correspondientes como amortiguadores, entonces debido a su mayor producto de solubilidad el nivel de Ag^+ será más alto que el debido a Ag_2S solo.

El nivel de ion plata determina el potencial, pero de acuerdo al equilibrio:



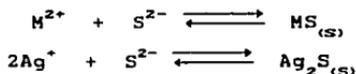
la actividad del ion haluro o pseudohaluro (SCN^-) influye sobre la actividad del ion plata y por tanto sobre el potencial:

$$E = E' - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Hal}^-} \quad (25)$$

Una forma de manufactura de electrodos comprende la adición del haluro de plata apropiado a una matriz soporte de Ag_2S finamente dividido formando membranas de una mezcla $\text{AgHal-Ag}_2\text{S}$. La principal restricción es que el producto de solubilidad de la sal de plata sea mucho mayor que el del Ag_2S pero suficientemente pequeño para que el equilibrio de solubilidad de la sal no dé lugar a un nivel de anión en solución mayor que la actividad esperada en la muestra.

En base al modo de operación, se entiende que los aniones que forman con la plata compuestos menos solubles que el compuesto a que da lugar el ion medido, interferirán con estos electrodos para haluros. Sólo el Hg^{2+} interfiere con el electrodo para sulfuro, y esto se debe a que el Hg^{2+} forma un compuesto igualmente soluble con el sulfuro y puede depositarse sobre la superficie del electrodo.

Puesto que el electrodo también responde al sulfuro, puede utilizarse un amortiguador de sulfuro para alcanzar un potencial estable. Algunos sistemas amortiguadores para sulfuro son CuS, CdS y PbS que, debido a sus valores de K_S , establecen un nivel de S^{2-} más elevado. El nivel de sulfuro está controlado por el ion metálico correspondiente, por lo que los cambios en la actividad del Cu^{2+} , Cd^{2+} o Pb^{2+} afectan la actividad del ion Ag^+ , y por tanto el potencial de electrodo, a través de las reacciones de equilibrio:



$$K_{S(MS)} = (\alpha_{M^{2+}})(\alpha_{S^{2-}}) \quad (26)$$

$$K_{S(Ag_2S)} = (\alpha_{Ag^+})^2(\alpha_{S^{2-}}) \quad (27)$$

de donde :

$$\alpha_{Ag^+} = \left(\frac{K_{S(Ag_2S)} \alpha_{M^{2+}}}{K_{S(MS)}} \right)^{1/2} \quad (28)$$

En esta forma las membranas que contienen CuS, PbS o CdS además de Ag_2S se comportan como si fueran electrodos para cobre, cadmio o plomo. Substituyendo la ecuación (28) en la (23) y combinando los términos constantes en E' , el potencial puede expresarse como:

$$E = E' + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{M^{2+}} \quad (29)$$

Por lo tanto en soluciones que contienen M^{2+} pero no Ag^+ este electrodo da respuesta Nernstiana selectiva para la actividad de M^{2+} .

En este caso interferirán todos los iones que forman con el sulfuro precipitados menos solubles que el ion metálico respectivo. Principalmente son los iones plata y mercurio los que interfieren.

Las curvas de calibración para electrodos del tipo de CuS , CdS y PbS se extienden en un intervalo que es función del pH. La dependencia del pH en el límite inferior de sensibilidad se debe al aumento en la solubilidad de los sulfuros de metales en solución ácida, debido a la formación de HS^- y H_2S . El efecto del pH sobre el intervalo de sensibilidad para un electrodo de plomo se muestra en la figura 5.

Potencial de
electrodo (mV)

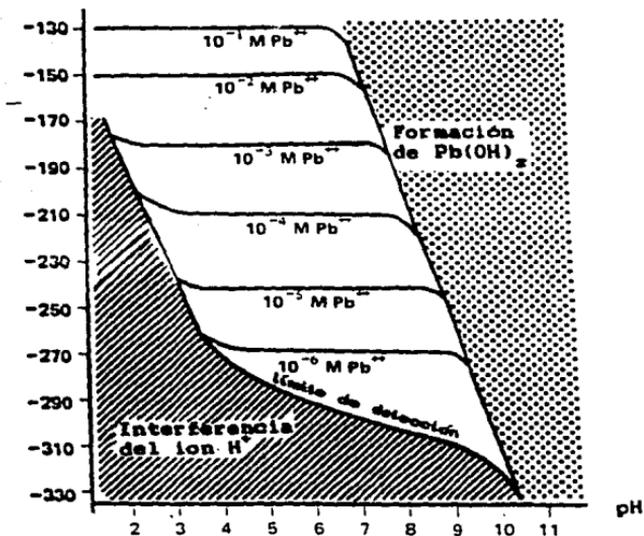


Figura 5. Efecto del pH sobre un electrodo selectivo para plomo. (47, p.81)

Ya se ha mencionado que debido a los estrictos requisitos en cuanto a tamaño y carga de la especie iónica móvil en una red cristalina, no se espera que en los electrodos de membrana sólida cristalina ocurra interferencia por penetración del ion interferente en la red. Las membranas de vidrio, sin embargo, tienen una red con un mucho mayor grado de desorden que los materiales cristalinos y si muestran penetración del ion interferente en la red, considerándoseles más propiamente como un caso especial de sistemas de membrana líquida en los que los sitios tienen movilidad cero.

El tipo más común de interferencia y que se observa a menudo en membranas que contienen un haluro de plata es la reacción de un ion de la solución muestra para formar una sal de plata más insoluble. El ion tiocianato, por ejemplo, puede interferir en las mediciones de bromuro si ocurre la reacción



Esta reacción no procederá a la derecha a menos que el cociente de las actividades del ion tiocianato y el bromuro exceda un valor dado por la razón de los productos de solubilidad del tiocianato de plata y el bromuro de plata. Si se excede este valor, todo el bromuro de plata de la superficie de la membrana se convertirá en tiocianato de plata. Entonces la actividad del ion plata a nivel de la superficie del electrodo estará determinada por la actividad del ion tiocianato, y el electrodo se comportará como una membrana sensible al tiocianato.

En la figura 6 se muestra un ejemplo del comienzo abrupto de este tipo de interferencia.

Potencial de
electrodo. (mV)

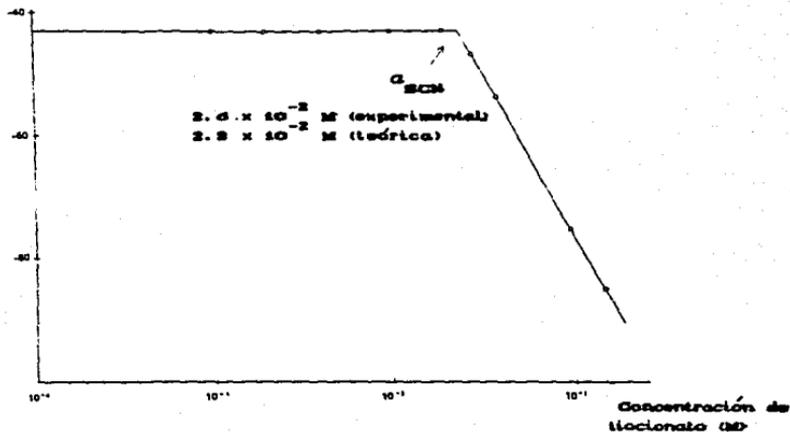
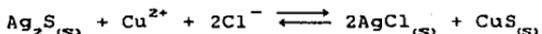


Figura 6. Efecto del tiocianato sobre un electrodo de bromuro. La solución de fondo es NaBr 10⁻³ M con NaSCN añadido en la cantidad indicada en el eje horizontal. (47, p.83)

Otro ejemplo de interferencia es la que resulta si en las mediciones con un electrodo de $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CuS}$ se encuentran presentes iones Cu^{2+} y Cl^- en elevadas concentraciones. Una explicación de esta interferencia es que en estas condiciones el equilibrio del material del electrodo y los iones Cu^{2+} y Cl^- en solución:



se encuentra muy desplazado a la derecha. Esto ocasiona la formación de una capa de AgCl , la cual responde ahora a los iones cloruro en lugar de los iones cobre (porque el efecto amortiguador del AgCl produce un mayor nivel de Ag^+ que el $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CuS}$).

Lewenstam y cols. presentan una discusión más amplia acerca de ésta y otras interferencias aniónicas con el electrodo selectivo para cobre (110).

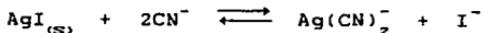
Afortunadamente, un electrodo no se daña irreversiblemente si inadvertidamente se coloca en una solución que da lugar a la formación de una nueva fase sólida. Las reacciones que producen las interferencias son reversibles y el electrodo puede restaurarse exponiéndolo a una elevada concentración del ion apropiado (por ejemplo bromuro en el caso citado de la interferencia por tiosulfato) o a un reactivo como amoníaco, que redisolverá el cloruro de plata de un electrodo para ion cúprico contaminado.

También pueden presentarse problemas en estos electrodos si se utilizan en muestras que contienen una especie que forma un complejo muy estable con uno de los iones componentes de la membrana. Un ejemplo es el efecto del ion citrato sobre un electrodo de fluoruro de lantano. El ion lantano forma con el citrato un complejo muy estable soluble, que tiene el efecto de aumentar la solubilidad de la membrana en la muestra mediante la reacción:



El efecto del citrato es elevar el límite de detección del electrodo para fluoruro.

Ocurre una reacción similar con una membrana de $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ en contacto con una solución de cianuro:



Sin embargo en este caso la reacción procede virtualmente hasta completarse en el equilibrio, consumiéndose el AgI de la membrana (la constante de equilibrio es muy grande). El $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ formado difunde hacia la solución junto con el ion yoduro. Este yoduro libre determina ahora el potencial, ya que el material del electrodo responde al Ag^+ , cuya concentración la fija el nivel de I^- a través del producto de solubilidad del AgI. Se requieren dos iones cianuro para liberar un yoduro, por lo que la ecuación de Nernst derivada de esta reacción es:

$$E = E' - \frac{2RT}{5F} \ln a_{\text{CN}^-}$$

Fayez El-Tarras y cols. analizan el efecto de algunas interferencias producidas por agentes complejantes y precipitantes sobre el potencial del electrodo para Pb(II) (54).

La no linealidad en la respuesta debida a algunos tipos de interferencia puede tratarse matemáticamente (ver, por ejemplo, 55, 75 y 92). Pueden derivarse algunas ecuaciones (130) que dan la respuesta de los electrodos en soluciones que contienen un agente complejante que reacciona con uno u otro de los iones liberados a la solución por la membrana del electrodo. Si la membrana del electrodo está constituida por un compuesto AB y el electrodo responde al ion B mientras que el agente complejante reacciona con el ion A, se puede mostrar que :

$$E = E' + S \log \left[\frac{C}{2} + \left(\frac{C^2}{4} + K^2 \right)^{1/2} \right] \quad (30)$$

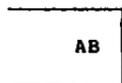
$$K^2 = K(1 + \beta[X])$$

donde C es la concentración de B, K es el producto de solubilidad de AB, [X] es la concentración del agente complejante X, β es la constante de estabilidad del complejo y S es la pendiente de la función lineal $E = f(\log [B])$, suponiendo la actividad directamente proporcional a la concentración en el intervalo de medición.

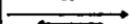
Se llega a la ecuación anterior mediante el siguiente razonamiento:

Denotamos como $[B]_m$ a la concentración de B proveniente de la disolución de la membrana, $[B]_c = C$, $[B]_m + [B]_c = [B]$.

Membrana



K



A

+

B_m

X

X

↑

β

↓

AX

Solución

B_c

X

X

B_c

X

B_c

$$\beta = \frac{[AX]}{[A][X]}$$

$$K = [A][B]$$

$$K' = ([A] + [AX])([B]_m + [B]_c)$$

$$K' = ([A](1 + \beta[X]))[B]$$

$$K' = K(1 + \beta[X])$$

$$[A] + [AX] = [A'] = [B]_m$$

$$[B] = [B]_c + [B]_m = C + [A']$$

$$K' = [A']([B]_m + C)$$

$$K' = [B]_m^2 + [B]_m C$$

$$[B]_m^2 + [B]_m C - K' = 0$$

$$[B]_m = \frac{-C + (C^2 + 4K')^{1/2}}{2}$$

$$[B] = C + \left[\frac{-C + (C^2 + 4K')^{1/2}}{2} \right]$$

$$[B] = C/2 + (C^2/4 + K')^{1/2}$$

$$E = E' + S \log [B]$$

$$E = E' + S \log \left[C/2 + (C^2/4 + K')^{1/2} \right] \quad (30)$$

ELECTRODOS CRISTALINOS HETEROGENEOS

En este tipo de electrodos se utiliza un material de unión inerte para formar la membrana y darle las propiedades mecánicas requeridas. Esta matriz debe ser químicamente inerte y presentar una adhesión adecuada a las partículas. Para ello se ha utilizado cera de parafina, colodión, PVC, poliestireno, polietileno y goma de silicona. Esta última tiene propiedades hidrofóbicas ideales y su flexibilidad y resistencia a quebrarse e hincharse en contacto con una solución acuosa la hacen ser uno de los materiales más adecuados.

Algunos de los materiales activos que se han usado en estas membranas son resinas de intercambio iónico, sales metálicas de baja solubilidad y unos cuantos quelatos metálicos. Las partículas del material activo deben estar en contacto para que se produzca la conducción a través de la membrana.

TIEMPO DE RESPUESTA

El tiempo práctico de respuesta es definido por la IUPAC como el período de tiempo que transcurre entre el instante en que un ESI y un electrodo de referencia se ponen en contacto con una solución muestra (o en que cambia la concentración del ion de interés en una solución en contacto con un ESI y un electrodo de referencia) y el primer instante en que el potencial de la celda iguala su valor de estado estacionario ± 1 mV. Deben mencionarse las condiciones experimentales utilizadas: velocidad de agitación, composición de la solución en que se mide el tiempo de respuesta, composición de la solución a la que fue expuesto el electrodo previamente a la medición, la historia y precondicionamiento del electrodo, y la temperatura.

Los valores de tiempo de respuesta proporcionados en la literatura generalmente permiten tan solo una comparación somera de los diferentes electrodos, ya que las bases para su cálculo son diferentes en casi todos los casos y a menudo se da insuficiente información práctica acerca de las circunstancias en que se realizó la medición.

El tipo de membrana influye en el tiempo de respuesta. La rapidez de respuesta generalmente sigue el orden: membranas de estado sólido > membranas de PVC (cloruro de polivinilo) > membranas líquidas. El movimiento rápido de la solución sobre la superficie del electrodo ayuda a reducir los tiempos de respuesta. Por ejemplo, el tiempo de respuesta de los electrodos para haluros de estado sólido puede variar de unos cuantos cientos de milisegundos en una situación en que hay una elevada velocidad de flujo lineal, hasta varias decenas de segundo en una solución de la misma concentración agitada sólo muy lentamente en un matraz.

Se ha visto que los tiempos de respuesta son dependientes de la temperatura, particularmente con el electrodo de sodio; pero no hay muchos resultados publicados en cuanto a esto.

La presencia de iones interferentes afecta el tiempo de respuesta, generalmente alargándolo. La menor rapidez con que es indicado el ion medido en presencia de iones interferentes puede explicarse por la correspondiente disminución en la densidad de corriente de intercambio del ion medido, mientras esta disminución no sea tan severa como para afectar notablemente la selectividad. Mientras menor es la densidad de corriente de intercambio, mayor es el tiempo que requiere un electrodo para establecer un nuevo equilibrio. La densidad de corriente de intercambio puede disminuir, por ejemplo, debido a concentraciones altas de iones interferentes. Mientras más iones interferentes estén presentes en la solución, habrá mayor competencia por un

sitio en el plano de Helmholtz. Este sitio en el plano de Helmholtz debe estar disponible para la transferencia del ion entre la solución y la fase del electrodo (en ambas direcciones). Si, estadísticamente, debido a la competencia los iones a ser detectados pueden ocupar con menos frecuencia una localización favorable para la transferencia entre fases, habrá entonces un retardo en la cinética para la restauración del equilibrio y del potencial.

Los tiempos de respuesta de la mayoría de los ESI's son suficientemente cortos para la mayoría de las aplicaciones analíticas. Típicamente, estos electrodos tardan cuando mucho 1 ó 2 minutos para alcanzar el equilibrio; es así que el tiempo de medición es comparable muy favorablemente con la mayoría de las otras técnicas analíticas.

Internacionalmente se aceptan las definiciones de t_{α} ó t^* como el tiempo requerido para que el ESI alcance el α % de su potencial de equilibrio, o para igualar su valor de potencial de estado estacionario ± 1 mV. Sin embargo, estas definiciones requieren el conocimiento del potencial de equilibrio E_{∞} o de t_{∞} . Es por ello que Lindner, Tóth y Pungor (115) propusieron el uso del llamado *cociente diferencial*, $t(\Delta t, \Delta E)$, como una medida del tiempo práctico de respuesta.

La mayoría de los ESI's responden más rápidamente a aumentos en la concentración que a disminuciones, y son más lentos a concentraciones bajas. Sin embargo esto es sólo una regla general, y algunos tipos de electrodos no muestran un patrón regular en su respuesta (111). Idealmente, las lecturas de potencial deben tomarse cuando se obtenga un valor estable. En la práctica, el potencial se mueve asintóticamente hacia un valor límite y debe decidirse cuándo el potencial es suficientemente cercano a este límite para que los errores causados al tomar la lectura después de un tiempo finito sean despreciables. Pueden aplicarse varios criterios:

1. La lectura puede tomarse cuando la velocidad de cambio del potencial sea menor que algún nivel predeterminado, el cual debe hacerse menor conforme aumenta la precisión requerida del experimento. Para experimentos de baja precisión, puede ser aceptable 1 mV/min, mientras que para mejores resultados debe buscarse 0.1 a 0.2 mV/min.

Un graficador permite determinar la velocidad del cambio de una manera simple.

2. La lectura puede tomarse a un tiempo fijo después de colocar el electrodo en la solución. Si se ha estandarizado el tratamiento previo del electrodo, los errores debidos a la toma de lecturas antes de que el potencial sea estable son bastante reproducibles (ver, por ejemplo, 141).

3. Se ha propuesto (150) tomar lecturas de potencial a tiempos conocidos y trazar un gráfico de $1/t$ contra una una función antilogarítmica del potencial. Esto da en algunos casos una relación lineal que puede extrapolarse a $1/t = 0$, esto es, $t = \infty$; así puede calcularse el potencial del intercepto con el eje de las abscisas.

4. Cuando se determinan concentraciones a nivel de trazas, los tiempos de respuesta pueden ser extremadamente largos. En tales casos puede ser adecuado trabajar con potenciales no estacionarios, usando una serie de soluciones estándar cuyo intervalo de concentraciones abarque la concentración probable de la muestra. El electrodo se coloca en un estándar y se observa el cambio lento del potencial. Supongamos que el cambio es en la dirección correspondiente a un aumento en la concentración. Si entonces se coloca el electrodo en la muestra y el cambio de potencial disminuye o se invierte, la concentración de la muestra es menor que la del estándar. Si aumenta, lo contrario es cierto. De esta manera se utiliza la dirección del cambio para indicar si la solución en que se coloca el electrodo es de mayor o menor concentración que la precedente. Las comparaciones sucesivas entre muestra y estándares permiten localizar la concentración de la muestra entre la de dos estándares (177, 191).

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y ESTABILIDAD

El coeficiente de temperatura del potencial de los ESI's ha recibido relativamente poca atención. De la ecuación:

$$E_{\text{ESI}} = \text{constante} + \left(\frac{2.303 RT}{zF} \right) \log [a_j + K_{j,K}^{\text{pot}}] \quad (31)$$

el término constante (el potencial "estándar" del ESI), los coeficientes de actividad del ion principal y del interferente, los potenciales de unión líquida y, por supuesto, el coeficiente RT/zF , dependen de la temperatura. Cuando los electrodos de referencia interno y externo son iguales, la actividad del interferente es suficientemente baja y los potenciales de unión líquida despreciables, entonces el término constante depende únicamente de la actividad iónica en la solución interna del electrodo, y así el potencial medido depende solamente del coeficiente de temperatura del coeficiente de actividad del ion principal, y del coeficiente RT/zF . Los instrumentos de medición generalmente tienen una compensación automática para este último efecto. El coeficiente de temperatura del coeficiente de actividad es función de la entalpía estándar de la reacción de intercambio correspondiente y, cuando se crea un potencial de difusión a través de la membrana, también de las energías de activación de transporte de los iones participantes. McEvoy da un ejemplo del error producido por diferencias de temperatura entre la calibración y la medición real con un electrodo selectivo a cloruro (125). Vasconcelos y Machado (186a) proponen una manera de determinar los parámetros que caracterizan los efectos de la temperatura sobre la respuesta de ESI's.

La estabilidad y reproducibilidad de los electrodos están controladas principalmente por su medio, en particular por la temperatura; siempre tienden a ser más estables y reproducibles en soluciones de elevada fuerza iónica que contengan actividades grandes del ion principal (sin embargo, la interpretación de los potenciales se hace más difícil en soluciones muy concentradas debido a problemas como los asociados con el potencial de unión líquida y, si se requiere medir concentraciones en soluciones concentradas, la incertidumbre en el coeficiente de actividad es otra fuente de dificultad). Otros factores importantes son la susceptibilidad de los sensores a histéresis después de cambios grandes en la concentración, después de la exposición a concentraciones muy altas de interferentes y después de cambios de temperatura. (Se dice que ha ocurrido histéresis si, después de que se ha cambiado la concentración y luego se ha restaurado a su valor original, se observa un potencial diferente. La

reproducibilidad del electrodo consecuentemente será pobre. El error generalmente es en la dirección de la concentración de la solución en que estaba inmerso previamente el electrodo). Los electrodos a base de intercambiadores iónicos orgánicos, especialmente los de membranas líquidas, están más sujetos a estos problemas.

La inestabilidad también puede ser causada por una excesiva susceptibilidad del electrodo a la electricidad estática; esto puede ser el resultado de un diseño deficiente del electrodo (elección incorrecta de los plásticos, etc.), conexiones defectuosas dentro del electrodo o cables de mala calidad.

Puede haber desviaciones en el potencial de un ESI debido a cambios en la estructura de la superficie del electrodo (103), o por ejemplo debido a la disolución de los iones del intercambiador iónico o de los ionóforos en las soluciones problema.

AGITACION DE LA MUESTRA

Al realizar medidas de potencial en muestras discretas es importante la agitación de la solución. Es posible hacer mediciones en una solución estacionaria; sin embargo, el equilibrio entre la superficie de la membrana y la muestra se alcanzará lentamente, ya que el material poco soluble liberado por la membrana difundirá muy lentamente desde su superficie hacia el seno de la solución. Los gradientes de concentración en la solución persistirán por largo tiempo, originando a menudo cambios lentos en el potencial. Eventualmente, estos cambios cesarán cuando las especies liberadas por la membrana se hayan distribuido uniformemente.

Si la solución se agita suavemente, el equilibrio se alcanza más rápido, ya que se cambia continuamente la solución en contacto con la membrana y el mezclado turbulento ayuda junto con la difusión a producir la uniformidad. Así la respuesta del electrodo es más rápida. Obviamente, si se hacen adiciones a la muestra la agitación es indispensable.

Generalmente se encuentra que hay un pequeño cambio en el potencial, no más de unos pocos milivolts, al comparar lecturas tomadas en soluciones estacionarias con las obtenidas de soluciones agitadas. Esto se debe quizá a la alteración, debida al movimiento del líquido, de las concentraciones en la cercanía de la unión líquida del electrodo de referencia. Por encima de una velocidad baja de la solución, de unos pocos centímetros por segundo, se observa que un mayor incremento en la velocidad generalmente tiene poco efecto, de manera que la velocidad del agitador no es demasiado crítica; sin embargo, deben evitarse las variaciones grandes. La geometría de la celda también debe mantenerse constante. Basta una agitación suave, mientras que la agitación vigorosa puede causar inestabilidad (por ej., por la posible introducción de burbujas de aire a la solución).

Muchos agitadores magnéticos tienen un motor eléctrico colocado a corta distancia por debajo del recipiente con la muestra. En estos casos puede llegar a generarse suficiente calor como para causar un aumento de 5°C o más en la temperatura de la solución agitada, produciendo con ello una desviación en el potencial del electrodo selectivo. Este efecto puede disminuirse colocando una capa aislante (cartón, corcho, poliestireno) entre el agitador y la base del recipiente. Claro que el grosor de esta capa no debe ser tal que impida que gire la barra del agitador.

COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD

Los ESI's no responden exclusivamente al ion para cuya medición están diseñados, aunque en general su respuesta es mayor para este ion primario que para otros iones. Si en la muestra está presente en cantidad apreciable otro ion interferente, la respuesta del electrodo será debida a contribuciones del ion primario y de los interferentes. El grado de selectividad de un electrodo para el ion primario, A, con respecto al ion interferente, B, se expresa mediante el coeficiente de selectividad potenciométrico, $k_{A,B}^{pot}$, el cual se define a partir de la ecuación semiempírica descrita por Nikolsky:

$$E = E^* \pm \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left(a_A + \sum_B k_{A,B}^{pot} a_B^{(z_A/z_B)} \right) \quad (32)$$

donde E es el potencial de la celda observado experimentalmente; z_A y z_B son enteros correspondientes a las cargas de los iones A y B, respectivamente. El término E^* es una constante que incluye el potencial estándar del electrodo indicador, el potencial del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida. El signo es (+) cuando A es un catión y (-) cuando es un anión. Esta ecuación es válida para varios tipos de ESI's independientemente del mecanismo de acción detallado del electrodo.

Es así que el coeficiente de selectividad define la capacidad de un ESI para distinguir entre diferentes iones en la misma solución. Cuando un electrodo es muy selectivo para A en comparación con B, $k_{A,B}^{pot}$ será mucho menor que la unidad. Por el contrario, como a veces ocurre, si el electrodo responde preferentemente a B, $k_{A,B}^{pot}$ será mayor que uno. Por ejemplo, para un electrodo de nitrato un valor de $k_{NO_3, CN}^{pot} = 2 \times 10^{-2}$ significa que es 50 veces más sensible al nitrato que al cianuro, y $k_{NO_3, ClO_4}^{pot} = 10^3$ indica que el electrodo es mil veces más sensible al perclorato que a los iones nitrato. Si el coeficiente de selectividad tiene un valor de ≈ 1 , entonces las actividades del ion principal y del interferente contribuyen en igual proporción al potencial del electrodo; esto no es siempre una desventaja, pues por ejemplo en el caso de los electrodos utilizados

para determinar la dureza de aguas, éste es el tipo de respuesta que se desea ($k_{Ca, Mg}^{pot} = 1$).

En general, los electrodos con membranas a base de sales inorgánicas o membranas de vidrio presentan valores más extremos de $k_{A, B}^{pot}$ (esto es, « 1 ó » 1) que los electrodos con membranas a base de intercambiadores orgánicos de iones.

Si la solución problema contiene una concentración demasiado alta de un ion interferente, no es necesario desistir del análisis con el ESI. Puede intentarse disminuir selectivamente esta concentración. Esto puede hacerse mediante precipitación específica (por ejemplo, SO_4^{2-} con Ba^{2+} para el electrodo de NO_3^-), complejación específica (Al^{3+} con citrato para el electrodo de F^-), intercambio iónico específico (Cl^- , HCO_3^- para el electrodo de NO_3^-), etc. A menudo el ion H^+ interfiere ya sea por ser medido directamente, o indirectamente por complejarse con el ion medido ($F^- + H^+ \rightleftharpoons HF$ + $F^- \rightleftharpoons HF_2^-$, etc.). Esta interferencia, que altera la actividad del ion libre medido, no es debida al electrodo en sí mismo, sino a la química de la solución en que se encuentra el ion que se desea medir. Estas interferencias pueden superarse ajustando el pH con algún sistema amortiguador a un valor tan alcalino como lo permita la estabilidad de los otros iones en solución. Algunas firmas comerciales ofrecen "soluciones para dilución" con las cuales la muestra se diluye (1:1) antes de hacer la medición. Además de un sistema amortiguador adecuado, estas soluciones también pueden contener agentes complejantes para "enmascarar" a los posibles iones interferentes y para evitar la precipitación de los hidróxidos.

El término "constante de selectividad" es inadecuado, ya que $k_{A, B}^{pot}$ no es constante para todas las actividades de A y B. Particularmente los electrodos a base de intercambiadores iónicos orgánicos presentan intervalos amplios de $k_{A, B}^{pot}$ para los iones A y B dados. Otras condiciones experimentales como la composición de la membrana y la velocidad de agitación de la solución también influyen en los valores obtenidos.

Se explica que las variaciones en $k_{A, B}^{pot}$ se deben al medio cambiante del ion en solución y al mecanismo de respuesta del electrodo. Por ello los valores para el

coeficiente de selectividad dependen del método empleado en su determinación y es difícil confiar en los valores de $k_{A,B}^{pot}$ citados en la literatura sin conocer los detalles del método empleado para determinarlos.

Otro problema es que los coeficientes de selectividad en ocasiones se dan como recíprocos ($k_{B,A}^{pot}$) o se enuncian simplemente como k , a veces sin mencionar el método particular de evaluación.

Se han descrito varios métodos para la determinación experimental de los coeficientes de selectividad. Existen métodos a base de *soluciones separadas* y a base de *soluciones mixtas*.

METODO I. SOLUCIONES SEPARADAS.

La respuesta de potencial para varias actividades del ion primario, por ejemplo $A^{z_A^+}$, se representa en un gráfico como en la figura 6. Se hace un gráfico similar para el ion interferente, $B^{z_B^+}$. Entonces las selectividades pueden evaluarse de dos maneras:

Método IA. La respuesta para el ion primario, E_1 , es:

$$E_1 = E^* + \frac{2.303 RT}{z_A \mathcal{F}} \log_{10} \alpha_A \quad (33)$$

La respuesta para la mezcla de iones $A^{z_A^+} - B^{z_B^+}$ está dada por:

$$E_1 = E^* + \frac{2.303 RT}{z_A \mathcal{F}} \log \left[\alpha_A + k_{A,B}^{pot} \alpha_B^{z_A/z_B} \right] \quad (34)$$

La respuesta para el ion $B^{z_B^+}$, E_2 , puede obtenerse de la ecuación (34) haciendo $\alpha_A = 0$:

$$E_1 = E^* + \frac{2.303 RT}{z_A \mathcal{F}} \log k_{A,B}^{pot} \alpha_B^{z_A/z_B} \quad (35)$$

Restando (33) de (35) :

$$E_z - E_1 = E^* + \frac{2.303 RT}{z_A \mathcal{F}} \left[\log k_{A,B}^{pot} + \log \alpha_B^{z_A/z_B} - \log \alpha_A \right] \quad (36)$$

Cuando las actividades del ion primario y del interferente son iguales, la ecuación (36) puede expresarse como:

$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{E_z - E_1}{2.303 RT/z_A \mathcal{F}} + (1 - z_A/z_B) \log \alpha_A \quad (37)$$

Si $z_A = z_B$:

$$\frac{E_z - E_1}{2.303 RT/z_A \mathcal{F}} = \log k_{A,B}^{pot} \quad (38)$$

Por lo tanto puede calcularse un gran número de valores de $k_{A,B}^{pot}$ a partir de las diferencias de potencial ($E_z - E_1$) que corresponden a actividades iguales del ion primario y del interferente.

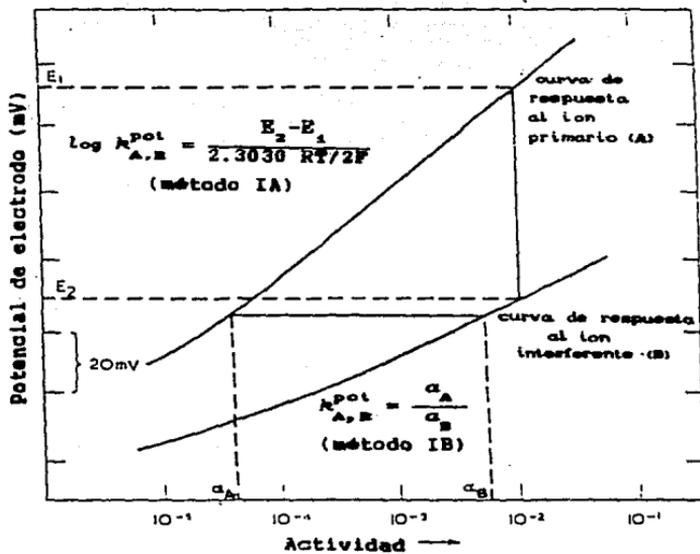


Figura 7. Cálculo de $k_{A,B}^{pot}$ usando el método de soluciones separadas (ilustrado para iones divalentes). (138, p. 10)

Método IB. Consiste en un tratamiento alternativo de los datos de la figura 7. Cuando $E_1 = E_2$, las ecuaciones (33) y (34) pueden combinarse para dar:

$$\log a_A = \log k_{A,B}^{pot} a_B$$

esto es,

$$a_A = k_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B} \quad (39)$$

Así, cuando $z_A = z_B$, el coeficiente de selectividad es igual a la relación de actividades que originan potenciales idénticos en sus respectivas soluciones. En este caso también es posible más de un valor de $k_{A,B}^{pot}$, dependiendo de las condiciones de la solución.

Aunque estos métodos en soluciones separadas son sencillos de realizar, no son recomendables ya que no dan resultados confiables. Los procesos determinantes del potencial en la superficie de la membrana del electrodo son tales que a menudo se obtienen resultados muy diferentes con las soluciones puras de A y B separados y las soluciones de A y B mezclados. Con las soluciones separadas, las condiciones para la medida de $k_{A,B}^{pot}$ no reproducen con suficiente aproximación el medio en que se encuentra el electrodo en la muestra, la cual típicamente contiene A y B. Algunos electrodos presentan desviaciones considerables del potencial y pendientes diferentes cuando se exponen a soluciones puras del ion interferente. Por ello la IUPAC recomienda para determinar $k_{A,B}^{pot}$ el siguiente método de soluciones mixtas con concentración fija de ion interferente, debiendo especificarse los valores de actividad del ion primario, A, y del interferente, B, a los que se hace la medición. Como alternativa, recomienda el método IA sólo si el electrodo presenta respuesta Nernstiana.

METODO II. SOLUCIONES MIXTAS.

En estos métodos se mide el potencial en una serie de soluciones que contienen diferentes actividades de A y B. Para una mayor simplicidad en la interpretación de los resultados, se preparan soluciones con actividad constante de B y se varía la concentración de A, o viceversa. Se prefiere el primer caso ya que corresponde más cercanamente a la situación en las muestras. El segundo caso (α_A constante y α_B variable) se ha utilizado más a menudo cuando H^+ es el ion interferente: lo que se hace generalmente es usar directamente las curvas de potencial contra pH para determinar el intervalo de trabajo de un electrodo en muestras de diferente pH. Por supuesto, es importante escoger para los experimentos sistemas buffer que no interfieran en la respuesta del electrodo.

Si se preparan una serie de soluciones con α_B constante y α_A variable, se miden los potenciales con estas soluciones y se grafican contra pH, generalmente se obtiene una curva del tipo presentado en la figura 8. En estas soluciones el límite inferior de α_A debe estar en el límite de respuesta Nernstiana del electrodo en una solución pura de A, de lo contrario los resultados serían ambiguos.

En la región PQ el electrodo responde de manera Nernstiana al ion primario, A. A medida que α_A disminuye, el potencial del electrodo va siendo afectado en mayor medida por la actividad de B, y en la región QR el electrodo muestra una respuesta mixta a A y B. De R a S el electrodo responde enteramente a α_B y el efecto de la disminución en α_A no es detectable. Idealmente, la línea RS sería recta (lo es, por ejemplo, cuando el electrodo es selectivo a Br^- y la interferencia es I^-). Sin embargo no lo es en muchos casos, sobre todo con los electrodos a base de intercambiadores iónicos líquidos.

Hay varios métodos para calcular $K_{A,B}^{pot}$ a partir de los datos que dan los gráficos del tipo de la figura 8 :

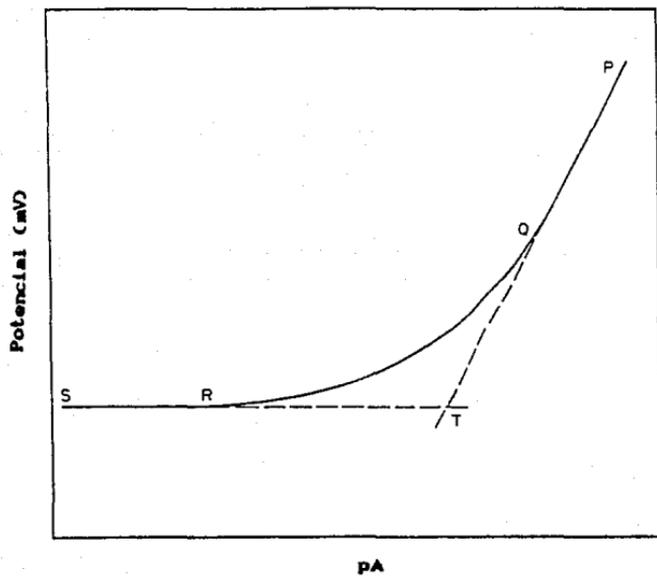


Figura 9
(11, p.48)

Método II A. Este método se basa en hallar gráficamente el punto T en el que el electrodo responde igualmente a ambos iones, esto es, $\alpha_A = k_{A,B}^{pot} (\alpha_B)^{z_A/z_B}$ (de la ecuación 39). Si la línea RS es recta y paralela a la abscisa, entonces T es el punto de intersección de las extrapolaciones de PQ y SR. Puede calcularse $k_{A,B}^{pot}$ a partir de la actividad de A en el punto T, α_A^T , y el valor constante α_B :

$$k_{A,B}^{pot} = \frac{\alpha_A^T}{(\alpha_B)^{z_A/z_B}} \quad (40)$$

Este método sólo es adecuado si RS es una línea recta.

Método II B. Este método, de aplicación más general, no depende de la forma de RS, sino que se basa en PQ y QR. Nuevamente a partir de la ecuación (39), ambos iones contribuyen en igual magnitud a la respuesta de potencial cuando

$$\alpha_A = k_{A,B}^{pot} (\alpha_B)^{z_A/z_B}$$

Si la actividad de A para la cual ocurre esta igualdad es α_A' , y la actividad de B es α_B' , entonces el potencial de electrodo, E, está dado por :

$$E = E^* + \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left[\alpha_A' + k_{A,B}^{pot} (\alpha_B')^{z_A/z_B} \right] \quad (41)$$

$$= E^* + \frac{2.303 RT}{z_A F} \log (2\alpha_A') \quad (42)$$

La respuesta del electrodo en ausencia de B está dada por la extrapolación de PQ hasta el límite de respuesta Nernstiana. La diferencia entre los potenciales de las soluciones de A de actividad α'_A con y sin B de actividad α'_B está dada por tanto por:

$$\Delta E = \frac{2.303 RT}{z_A} (\log 2\alpha'_A - \log \alpha'_A) \quad (43)$$

$$= \frac{2.303 RT}{z_A} (\log 2) \quad (44)$$

$$\approx \frac{18}{z_A} \text{ mV} \quad \text{a } 25^\circ\text{C.}$$

La actividad α'_A se determina hallando en el gráfico la actividad de A para la cual la línea experimental QR difiere de la extrapolación de PQ en $18/z_A$ mV (como en la figura 9). Se calcula $K_{A,B}^{pot}$ sustituyendo en la ecuación:

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{\alpha'_A}{z_A/z_B} (\alpha'_B) \quad (45)$$

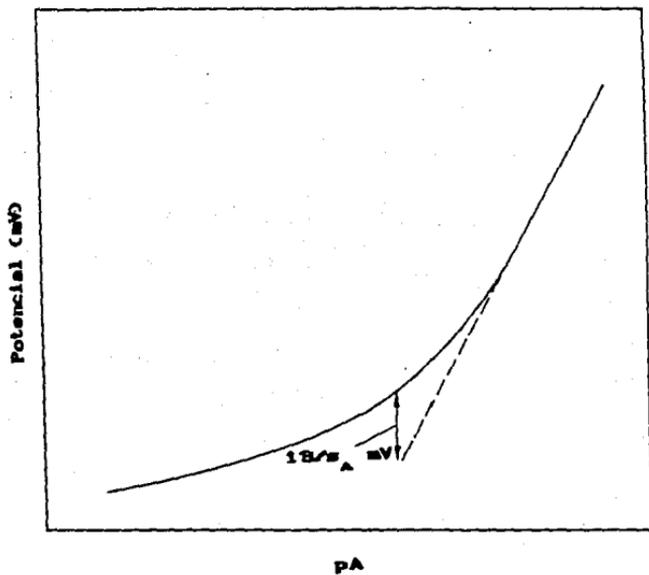


Figura 9
(11, p.50)

También con estos métodos el coeficiente de selectividad depende de la actividad.

La dependencia del método de determinación que presentan los coeficientes de selectividad puede explicarse con la teoría de potenciales mixtos. En el método de soluciones separadas ambos iones pueden alcanzar el equilibrio termodinámico. En el caso de las soluciones mixtas, sin embargo, las diferentes reacciones de electrodo, que deberían llevar al equilibrio termodinámico, comienzan al mismo tiempo (reacciones paralelas). Por tanto la reacción más rápida, que es la que tiene la mayor densidad de corriente de intercambio, determinará mayormente el potencial interfacial y puede alcanzar primero el equilibrio termodinámico. Entonces este potencial actúa sobre la otra reacción de electrodo como si fuera un sobrevoltaje aplicado externamente alterando el equilibrio termodinámico, lo que lleva a que el ion interferente alcance sólo un estado estacionario.

Maccà y Cakrt presentaron (120) seis diferentes procedimientos para calcular $K_{A,B}^{pot}$ mediante adiciones estándar múltiples de una solución ya sea del ion primario, del interferente o de una mezcla de ellos, a una solución que contenga alguno de los dos tipos de iones o una mezcla de ellos. Estos métodos suponen la validez de la ecuación de Nikolsky y los resultados de las mediciones se tratan mediante ecuaciones lineales (método de Gran) que permiten un cálculo simple del coeficiente de selectividad. Con estos métodos es posible controlar los parámetros para restringir las variaciones en la concentración de A y B a valores correspondientes a la zona QR de la figura 8. en la que el electrodo da realmente una respuesta "bi-iónica", que es cuando el coeficiente de selectividad tiene importancia práctica (en el método de extrapolación, en cambio, aparentemente se desprecia esta zona).

Gadzekpo y Christian (69) propusieron definir el coeficiente de selectividad como la razón de actividades del ion primario y el interferente que producen el mismo cambio de potencial en una solución de referencia. Con este método se mide el cambio de potencial al cambiar la concentración de ion primario. Se añade después el ion interferente a una solución de referencia idéntica hasta obtener el mismo cambio en el potencial. Este método no supone que las pendientes para los iones primario e interferente tengan que ser iguales, ni siquiera Nernstianas, y explican que tendría la ventaja de reproducir los valores de un estudio a otro

con un porcentaje de error razonable para las condiciones dadas; podría adoptarse una actividad fija del ion primario para la solución de referencia al reportar los resultados.

Liteanu y cols. (114) derivaron los parámetros de selectividad mediante procedimientos estadísticos a través de un modelo que correlaciona las fluctuaciones de la señal originada por el ion interferente en presencia del ion primario con las fluctuaciones en la señal originada únicamente por el ion primario. Concluyeron de su estudio que los parámetros obtenidos a partir de soluciones separadas carecen de valor.

Hulanicki y Lewenstam (93) expusieron que mediante un modelo para la capa de difusión es posible explicar la variabilidad en los coeficientes de selectividad para los electrodos de estado sólido, debido a que estos coeficientes están influenciados por fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo y cerca de ella (factores considerados por el modelo).

De manera similar, mediante consideraciones teóricas que toman en cuenta las actividades reales de los iones en la interfase, Senkyr (171, 172) presenta un método para calcular coeficientes de selectividad independientes de las actividades del ion primario y del interferente para electrodos a base de intercambiadores iónicos líquidos.

Recientemente Hulanicki, Sokalski y Lewenstam (94a) propusieron un método para determinar coeficientes de selectividad pequeños mediante la adición de reactivos que forman complejos o sales insolubles con el ion principal.

Rara vez dos métodos dan el mismo valor de $k_{A,B}^{pol}$ a partir de un conjunto de datos. Por ello se enfatiza que para que un valor citado de $k_{A,B}^{pol}$ pueda ser útil y comparable con otros valores, debe contarse con los detalles del método de cálculo utilizado y del procedimiento experimental utilizado para derivar los datos (por ejemplo los valores de α_B , etc.).

Por tanto los valores de $k_{A,B}^{pol}$ deben ser tratados con precaución y a menudo no son tan útiles para evaluar la selectividad de un electrodo como las curvas originales del tipo de la figura B. Si se produce una familia de estas curvas para diferentes valores de α_B , el analista puede determinar mediante la observación el nivel de interferencia esperado, o la cantidad de interferente que pueden tolerar unas muestras dadas. Debido a la información generalmente incompleta concerniente a las condiciones de su

determinación, el uso de los valores de $k_{A,B}^{pot}$ debe limitarse a la estimación del orden de magnitud de la selectividad.

Aunque el porcentaje de error cometido al medir la actividad de un ion A en presencia de un interferente puede estimarse a partir de:

$$\% \text{ error} = 100 (k_{A,B}^{pot}) (\alpha_B)^{z_A/z_B} / \alpha_A \quad (46)$$

es inadecuado y puede conducir a mucho error utilizar los valores de $k_{A,B}^{pot}$ para corregir las lecturas de potencial en muestras con concentraciones conocidas de iones interferentes, a menos que se tenga la seguridad de que el valor de $k_{A,B}^{pot}$ fue medido en estándares de composición muy similar a las muestras.

Hay poca información en cuanto a las selectividades en presencia de más de una especie interferente. Beebe (16a,16b) presenta un análisis de mezclas multicomponentes mediante un arreglo de varios ESI's; con éste arreglo, explica, se requiere sólo un cierto grado de selectividad, pero una elevada reproducibilidad. Glazier y Arnold (69a) han trabajado también con sistemas similares.

LIMITES DE RESPUESTA

El límite de detección para un ESI se ha definido de muy diversas maneras. Menos ambiguo es el llamado límite inferior de respuesta Nernstiana o límite Nernstiano, que puede definirse como la menor actividad del ion primario A para la cual el gráfico Nernstiano de potencial en función de $-\log a_A$ empieza a desviarse de la linealidad (ver figura 8). Por tanto puede determinarse directamente de la curva de calibración. Por debajo de este límite la respuesta se va haciendo en muchos casos más y más irreproducible, y el uso regular de los electrodos en esta región (entre el límite Nernstiano y el límite de detección) se va haciendo menos satisfactorio. Por debajo del límite Nernstiano se requieren muchos más puntos de calibración para definir la curva.

La IUPAC recomienda que se defina el límite de detección como la concentración del ion primario A correspondiente al punto de intersección de la porción lineal de la curva de calibración a dilución extrema con la extrapolación de la parte lineal Nernstiana del gráfico. Ello correspondería al punto T en la figura 8. Esta definición recuerda al método II A para calcular $A_{A,B}^{pot}$ y de hecho a menudo los límites de detección están fijados por la concentración de iones interferentes que no pueden eliminarse de la muestra.

De acuerdo a lo anterior puede determinarse fácilmente el límite de detección para una aplicación particular. Se comienza con una solución que no contenga el ion a medir, cuya matriz sea similar a la de las soluciones muestra que se utilizaron, y se añaden cantidades sucesivas del ion a medir para abarcar el intervalo 10^{-7} a 10^{-1} M. Con los datos de potencial obtenidos se construye una curva de calibración como la que se muestra en la figura 8 y se aplica el método indicado para determinar el límite de detección (la IUPAC recomienda que con fines de uniformidad las curvas de calibración se construyan siempre representando el potencial en el eje vertical con los valores más positivos hacia arriba, y los valores de p_A ($-\log$ de la actividad de la especie medida, A) en el eje horizontal, aumentando la actividad hacia la derecha). Si se utiliza alguna solución para tratar previamente a la muestra (por ejemplo, con el objeto de complejar iones interferentes, etc.) también debe usarse en las soluciones para la determinación del límite de detección.

Generalmente el límite de detección tiene un valor práctico restringido, excepto como una guía aproximada. Sin embargo, si se requiere un límite de detección bien definido y se cuenta con suficientes datos puede aplicarse un procedimiento estadístico para obtener una definición rigurosa. Esto tiene utilidad en cuanto a que algunos electrodos (por ejemplo para cloruros) han sido utilizados rutinariamente para determinar niveles de actividad por debajo del límite de detección obtenido en base a la definición de la IUPAC.

El método estadístico expresa el límite de detección como una función de los factores que originan la desviación de la respuesta del electrodo respecto a su valor Nernstiano: reactivos utilizados para los "blancos", productos de solubilidad e interferencias. Midgley ofrece una explicación y discusión muy completa de este método, así como de los factores que determinan el límite de detección (131, 132, 134, 135).

El límite de detección y el límite Nernstiano dependen de las propiedades del electrodo y de las condiciones de medición. Teóricamente el límite de detección está determinado por la solubilidad de la fase electroactiva del electrodo (que contiene al ion que se desea medir) en la solución muestra. No puede medirse una actividad menor que la correspondiente a esta solubilidad. Por ello los agentes complejantes pueden dar lugar a límites de detección más pobres (por ejemplo, el EDTA puede reaccionar con el cristal de LaF_3 del electrodo para fluoruros complejando al La^{3+} y liberando la correspondiente cantidad de F^-).

En general este límite teórico no se alcanza, ya sea porque las soluciones extremadamente diluidas son inestables debido a la adsorción irreversible sobre las paredes del recipiente, o porque otro ion se hace determinante del potencial.

Los iones adsorbidos sobre la superficie de la membrana o sobre las partículas del material de la membrana durante su preparación pueden afectar el límite de detección. Por ejemplo, un exceso de iones plata sobre el sulfuro de plata limita la sensibilidad del electrodo de sulfuro de plata.

Es claro que el límite de respuesta estará afectado por la eficiencia con que puedan eliminarse las trazas de ion primario y de iones interferentes del agua y de los reactivos utilizados. Por ejemplo, en el caso del electrodo para sodio, el límite de detección práctico está determinado principalmente por la pureza del agua disponible y por la interferencia de los sistemas amortiguadores utilizados para evitar la interferencia por ion hidrógeno.

El límite de detección a menudo es varios órdenes de magnitud menor cuando se determina en soluciones que contengan un sistema amortiguador para el anión o catión medido, que cuando se utilizan los electrodos en soluciones que se han diluido en serie.

Los límites de respuesta también dependen de la temperatura y del solvente. Por ejemplo, puesto que para el electrodo de cloruros el límite de detección está determinado por el producto de solubilidad del cloruro de plata, este límite cambia de 1.8×10^{-9} mol/l a 25°C a 5×10^{-9} mol/l a 5°C . Si el solvente de la muestra se cambia de agua a ácido acético, en el cual el cloruro de plata es menos soluble, el límite de detección disminuye aún más.

Por tanto, puesto que los límites de respuesta de un electrodo dependen siempre de las condiciones en que son determinados, estas condiciones deben describirse para que los valores sean de utilidad. Estos límites dependen mucho de la composición de la membrana, por lo que diferentes electrodos para el mismo ion primario pueden tener límites de detección muy distintos.

PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las mediciones con ESI's requieren que las sustancias a determinar estén presentes en solución. Debido a que éstas son especies iónicas (excepto en el caso de sensores que emplean reacciones auxiliares) el solvente debe ser polar, utilizándose agua generalmente. Algunas determinaciones, principalmente titulaciones por precipitación, se realizan en medios mixtos (agua-alcohol, agua-dioxano, etc.) para mejorar el límite de determinación.

Para obtener resultados significativos a partir del uso de ESI's a menudo es necesario realizar en la muestra ajustes químicos previos a la medición. Estos generalmente son ajustes de fuerza iónica, de pH, remoción de interferencias y mejoramiento de la linealidad.

AJUSTE DE FUERZA IONICA - Puesto que los electrodos responden a la actividad iónica, si el resultado que se requiere es la concentración del analito, es importante que el coeficiente de actividad, que relaciona estos factores, se mantenga constante. La fuerza iónica total de la solución afecta al coeficiente de actividad, y si éste varía entre muestra y muestra, pueden ocurrir errores. La fuerza iónica influye también en los valores de los potenciales de unión líquida en el sistema. Por ello es necesario mantenerla a un valor constante entre 0.1 - 0.2 M. Este amortiguamiento se obtiene mediante la adición de una concentración constante comparativamente grande de un electrolito al cual el ESI no responda. La pureza de este reactivo debe ser tal que las trazas de impurezas que pudieran afectar al electrodo se encuentren en niveles insignificantes. La calibración del sistema de electrodos debe realizarse bajo las mismas condiciones que la medición de la muestra.

AJUSTE DE pH - El pH de la solución afecta la función de los ESI's, ya sea por interferencia de los iones hidrógeno o hidroxilo en la reacción de la membrana (por ejemplo, la interferencia de OH^- con la función del electrodo para fluoruros a valores de pH mayores de aproximadamente 5.5) y/o por interferencia química en la solución (por ejemplo formación de HF y HF_2^- poco disociados en soluciones ácidas, los cuales no son determinados por un electrodo para fluoruros; o formación, al disminuir el pH,

de HS^- y H_2S , los cuales no son determinados por un ESI para sulfuros). Además, el pH puede afectar los equilibrios de las especies interferentes en solución (183a,120a).

Afortunadamente al ajustar el pH en vista a estos efectos, basta generalmente con mantenerlo dentro de un cierto intervalo y no en un valor preciso.

REMOCION DE INTERFERENCIAS - Cuando un ESI no posee suficiente selectividad para responder correctamente en una muestra, puede ser posible eliminar los iones interferentes utilizando un agente complejante. En algunos casos es posible eliminar la interferencia mediante precipitación o formación de un gas.

Resulta ventajoso preparar una solución de agente enmascarante de tal forma que simultáneamente puede ajustar el pH y la fuerza iónica de la muestra para la medición potenciométrica. Un ejemplo clásico es el TISAB ("total ionic strength adjustment buffer": amortiguador para ajuste total de fuerza iónica) utilizado en la determinación de fluoruro (60), el cual contiene un amortiguador de pH de acetatos, nitrato para ajustar la fuerza iónica y citrato para enmascarar cationes, especialmente Fe^{3+} y Al^{3+} , que interfieren mediante la formación de complejos con fluoruro. Los agentes enmascarantes pueden interactuar con la membrana del electrodo, afectando adversamente su función. Por ello la composición original del TISAB ha sido modificada, por ejemplo reemplazando el citrato por DCTA (ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético) (82). Nicholson y Duff (141) estudiaron trece sistemas amortiguadores utilizados en la determinación de fluoruro. Otro ejemplo de agente multifuncional es el CAB ("complexing antioxidant buffer": amortiguador antioxidante complejante), utilizado en la determinación de cobre en agua (177). Hay muchos agentes multifuncionales similares (ver, por ejemplo (152, 90)).

MEJORAMIENTO DE LA LINEARIDAD - En algunos casos en que la concentración de la muestra es tan baja que la relación potencial/logaritmo de la actividad deja de ser lineal, puede ser ventajoso añadir una concentración fija del ion analito para llevar la respuesta a la zona lineal. Sin embargo, el aumento en la sensibilidad producido por operar en la región lineal debe sopesarse contra la disminución debida a una concentración fija de analito. Por ejemplo, supongamos que la concentración fija añadida es igual a la

concentración de la muestra. Entonces un cambio de $x\%$ en la concentración de la muestra produce un cambio de $x/2\%$ en la concentración total. Sólo habrá alguna ventaja si el ajuste del punto de trabajo mediante la adición causa un aumento mayor del doble en la pendiente. Esta técnica puede ser útil en casos en que la pendiente cambie rápidamente al cambiar la concentración dentro del intervalo de operación deseado.

PREACONDICIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS - El funcionamiento adecuado de los electrodos requiere del preacondicionamiento, de lo contrario la respuesta puede ser lenta y difícil de reproducir. Generalmente se lleva a cabo sumergiendo al electrodo, por lo menos durante una hora, en una solución del ion a determinar a una concentración aproximadamente a la mitad del intervalo de medición esperado ($\approx 10^{-3}M$ en la mayoría de los casos), realizando a continuación mediciones repetidas a varias concentraciones del ion a determinar, hasta que la respuesta sea rápida y reproducible.

Algunos electrodos presentan *efectos de memoria*, esto es, al cambiar de una solución más concentrada a otra menos concentrada se obtienen temporalmente lecturas mayores, y al cambiar de una menos concentrada a otra más concentrada se producen temporalmente lecturas menores. Este efecto aparentemente está relacionado con fenómenos de adsorción-desorción en la superficie del electrodo y puede asociarse también con la posibilidad de que haya gotas de solución atrapadas en poros profundos o grietas de la membrana. Puede ayudarse a suprimirlo agitando la solución y evitando medir sucesivamente muestras de concentración muy diferente.

La superficie de la membrana puede ser pasivada por algunos componentes de la solución que se adsorben fuertemente. Este efecto se presenta a menudo con fluidos biológicos que contienen proteínas. Puede evitarse a veces eligiendo una composición adecuada de la muestra y de la solución estándar, por ejemplo añadiendo tripsina y trietanolamina para disolver las proteínas. Dürselen y cols. (43a) estudiaron los efectos de esta contaminación de la superficie membranaral debida a proteínas. Los electrodos pasivos a veces pueden reactivarse sumergiéndolos en soluciones apropiadas (por ejemplo pepsina en HCl 0.1 M) y en casos más serios debe reemplazarse la membrana o debe pulirse (en el caso de membranas sólidas).

CALIBRACION DE ESI's

La actividad, a_x de un ion X en solución se relaciona con su concentración, m_x , expresada como molalidad, mediante la ecuación

$$a_x = \gamma_x m_x \quad (47)$$

donde γ_x es el coeficiente de actividad de X. No es posible determinar el coeficiente de actividad de un tipo particular de ion en solución independientemente de los otros. Por ejemplo, en una solución de cloruro de potasio no es posible medir los coeficientes de actividad individuales de los iones potasio y cloruro, γ_{K^+} y γ_{Cl^-} , sino sólo un coeficiente de actividad medio, $\bar{\gamma}_{KCl}$, que se define como

$$\bar{\gamma}_{KCl}^2 = (\gamma_{K^+})(\gamma_{Cl^-}) \quad (48)$$

En el caso general del ion X en solución con un contraion Y, el coeficiente de actividad medio, $\bar{\gamma}_{XY}$, depende de la fuerza iónica de la solución. De acuerdo a la teoría de Debye-Hückel, esta dependencia se expresa como

$$\log \bar{\gamma}_{XY} = \frac{-A |n_x n_y| I^{1/2}}{1 + BdI^{1/2}} \quad (49)$$

donde A y B son constantes condicionales que dependen de variables como la temperatura, la densidad y constante dieléctrica del solvente; n_x y n_y son las cargas de los iones X y Y; d es el diámetro efectivo de los iones; I, la fuerza iónica, se define como

$$I = \frac{1}{2} \sum m_x n_x^2 \quad (50)$$

donde la sumatoria se realiza para todos los iones en la solución.

En el trabajo analítico se acostumbra medir las concentraciones en la escala molar ($[X]$) o en unidades relacionadas (ppm). Excepto en las soluciones muy concentradas, las escalas molar y molar son virtualmente idénticas; por tanto a_x puede expresarse como

$$a_x = \gamma_x [X] \quad (51)$$

sin error significativo en la mayoría de los casos.

Un ESI ideal para el ion X produce en soluciones de este ion un potencial dado por la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{2.303 RT}{n_x F} \log a_x \quad (52)$$

De ahí que el potencial es proporcional al logaritmo de la actividad del ion X. Si el coeficiente de actividad permanece constante, entonces el potencial también será proporcional al logaritmo de la concentración; la ecuación anterior se reduce a:

$$E = E^\circ + \frac{59.12}{n_x} \log [X] \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (53)$$

Para soluciones puras de XY, de concentración menor de $\approx 10^{-4}$ M, el coeficiente de actividad es cercano a la unidad, y pueden ignorarse las diferencias entre actividad y concentración. Sin embargo, conforme la concentración aumenta por arriba de 10^{-4} M, el coeficiente de actividad disminuye y estas diferencias se hacen progresivamente mayores. Por ello un gráfico de calibración producido a partir de estándares de concentración preparados por dilución en serie será curvo en las concentraciones más altas, como se muestra en la figura 10. Cuando a los estándares se añade una elevada concentración de electrolito inerte para producir una fuerza iónica constante, el coeficiente de actividad se estabiliza y el gráfico que se obtiene es una recta, lo que permite medir las concentraciones directamente.

Si el ion X a determinar está parcialmente complejoado en la muestra, el electrodo responderá únicamente a la actividad de los iones no complejoados o "libres". Puesto que el ion no es consumido por el electrodo, los equilibrios de complejación no se desplazan, de ahí que los ESI's constituyan un valioso método para determinar la actividad de iones no complejoados.

Pueden hacerse mediciones de la concentración "total" si se trata la solución previamente para fijar el coeficiente de actividad y desacomplejar el ion a determinar.

Es por ello que las técnicas con ESI's son muy flexibles. La variación del reactivo con que se trate la muestra permite medir una variedad de formas de la especie indicada por el electrodo; por lo tanto es importante una elección cuidadosa de los estándares para calibración.

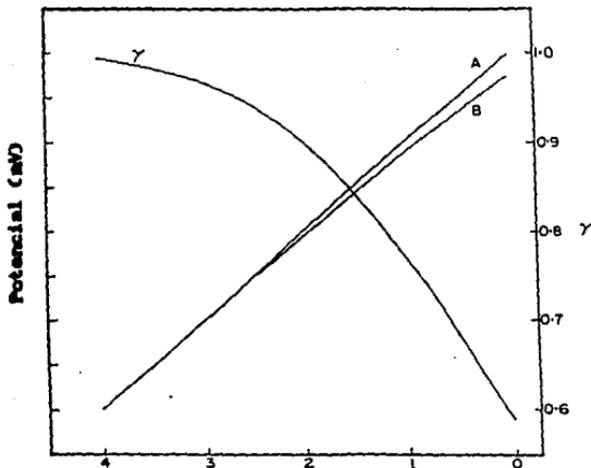


Figura 10. Curvas de calibración (eje izquierdo de las ordenadas) producidas A: a partir de estándares para actividad, $-\log a_x$, y B: a partir de estándares para concentración, $-\log [X]$. Se muestran con el gráfico correspondiente al coeficiente de actividad, γ (eje derecho de las ordenadas). (11, p.38)

Antes de preparar las soluciones estándar uno debe haber decidido si le interesa medir la actividad (que es el factor determinante en procesos fisicoquímicos como cinética, equilibrios, etc., siendo más un criterio de la presencia o ausencia de un efecto específico) o la concentración del ion correspondiente (de mayor importancia como criterio de pureza, por ejemplo en el monitoreo de niveles de sustancias tóxicas, especificando la cantidad absoluta de materia).

Debe tenerse en mente que no se pueden hacer mediciones analíticas con mayor exactitud que aquella con que se conoce o define a los estándares para calibración.

ESTANDARES PARA ACTIVIDAD

Estrictamente es imposible preparar una solución estándar que contenga una actividad conocida de un ion particular. Ello requiere conocer el coeficiente de actividad de dicho ion, el cual no puede determinarse sin recurrir a alguna suposición no teórica o semiarbitraria.

Bates (13, 14) discute la elección de las convenciones existentes para asignar actividades a soluciones utilizadas en la calibración de ESI's. Cuando la fuerza iónica de las soluciones es menor de 0.1 puede utilizarse por ejemplo la convención MacInnes ($\gamma_{Cl^-} = \gamma_{K^+}$), o la de Debye-Hückel (basada en la ecuación (49)), la cual da $\gamma_x = \gamma_y$ para cualquier electrolito univalente XY). El muestra que el tipo de convención elegida tiene relativamente poco efecto.

Sin embargo, cuando la fuerza iónica de las soluciones es mayor de 0.1 se requiere una teoría más compleja que involucre las diferentes propiedades de los diferentes iones, así como la forma en que depende la actividad iónica de la composición de la solución (no sólo de la fuerza iónica). Bates, Staples y Robinson (12) propusieron una convención para estas soluciones concentradas, que se basa en la teoría de hidratación de Stokes y Robinson.

En el otro extremo, para las soluciones con fuerza iónica menor de 10^{-4} mol kg⁻¹, se puede asumir que el coeficiente de actividad es la unidad, lo que iguala las actividades con las concentraciones.

Se han propuesto estándares de actividad para diversos iones con base en una u otra convención. Generalmente se trata de estándares para los iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, y para haluros. Se han descrito algunos estándares para mezclas de electrolitos que simulan la composición del suero y de otros fluidos biológicos, para

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

mezclas análogas al agua marina, etc. Los detalles de su preparación se encuentran en la literatura (12, 161, 9, 36, 119, 136, 137, 160, 78).

Un vez que se ha establecido una escala de actividad y se han especificado una serie de estándares para un ion, estos estándares pueden usarse para calibrar los ESI's, quienes a su vez pueden usarse para determinaciones directas de la actividad iónica en soluciones problema. Este tipo de medidas son difíciles o imposibles con otras técnicas, por lo que este uso de los ESI's es de particular importancia para el químico analítico y el fisicoquímico (ver, por ejemplo 185).

ESTANDARES PARA CONCENTRACION

El analista a menudo desea medir la concentración de los iones y no su actividad, razón por la cual se han utilizado más los estándares para concentración. Estos pueden prepararse relativamente con mayor facilidad. Basta con preparar una serie de soluciones de las concentraciones requeridas y asegurar en ellas la constancia del coeficiente de actividad. Entonces el ESI puede calibrarse con estos estándares u utilizarse para determinar la concentración de un ion en otras soluciones en que el coeficiente de actividad para el ion particular sea el mismo que en los estándares. Así la actividad iónica, que es la que produce la respuesta del electrodo, es proporcional a la concentración iónica.

La calibración permite comparar la respuesta de los electrodos en soluciones estándar con su respuesta en las muestras. Pero para que la comparación sea válida, los estándares y las muestras deben tratarse en forma idéntica. Cualquier reactivo añadido a las muestras antes de la medición debe añadirse a los estándares en las mismas proporciones, de manera que sea idéntica su composición "de fondo". Por tanto los estándares de concentración que se presentan al electrodo deben ser en todos aspectos lo más parecidos posible a las muestras y sus concentraciones deben abarcar el intervalo esperado para las muestras.

El intervalo de concentraciones de los estándares para calibrar un electrodo puede prepararse por dilución seriada de una solución "stock" de una sal que contenga al ion a determinar. En la elección de esta sal deben utilizarse los criterios analíticos usuales, de manera que en lo posible dicha sal sea de pureza elevada y definida, y que la solución sea estable durante largo tiempo para evitar la necesidad de estandarizarla con frecuencia. Los estándares muy diluidos, particularmente aquellos de concentración

menor de 10^{-3} M, deben prepararse por dilución de la solución stock inmediatamente antes de su uso, debido a su inestabilidad. Se ha utilizado la generación coulombimétrica (10) para aumentar la exactitud en la preparación de estándares de bajas concentraciones, pero sólo unos pocos iones se han generado de esta manera, particularmente los iones plata y haluros).

Como ya se expuso al hablar del pretratamiento de las muestras, a menudo será necesario utilizar un reactivo para estabilizar el coeficiente de actividad y realizar otras funciones como amortiguar el pH de la muestra y desacomplejar al ion a determinar. Este reactivo se añadirá también a los estándares. Su formulación depende de las propiedades y concentración del ion determinado, la forma en que será medido y las condiciones de trabajo óptimas para el electrodo. Cuando las muestras tienen fuerza iónica baja y la concentración del ion determinado también es baja (menor de 10^{-2} M) conviene limitar la concentración del electrolito de fondo a $\approx 10^{-1}$ M, tanto en las muestras como en los estándares, para minimizar la dilución de la muestra y las dificultades con el potencial de unión líquida.

La preparación de estándares de baja concentración (menor de 10^{-4} M) por dilución seriada generalmente resultará inadecuado debido a que al disminuir la concentración de las soluciones se van haciendo menos estables y más sensibles a la contaminación. El grado de inestabilidad de estas soluciones depende de varios parámetros, como el material y relación superficie/volumen del recipiente, la composición de la solución, la susceptibilidad del ion a la complejación y ataque biológico, etc. Para estos casos es útil utilizar reacciones de complejación bien definidas para mantener la concentración del ion medido al nivel deseado. El EDTA y otros compuestos similares son adecuados para ello, ya que forman complejos estables 1:1 con los iones metálicos, cuya disociación puede controlarse variando el pH de la solución. (Los sistemas contienen una cierta concentración de complejo en solución y un exceso de un agente complejante con propiedades ácido-base). A estos sistemas se les denomina amortiguadores de iones metálicos. Con base en este principio se han propuesto una variedad de amortiguadores catiónicos y aniónicos que se hallan descritos en la literatura (187, 99, 20, 76, 103, 153, 16, 164, 77, 194, 2, 179).

Desafortunadamente no hay sistemas amortiguadores disponibles para todos los iones que pueden determinarse con ESI's. Es improbable que se desarrollen amortiguadores para iones como sodio, potasio y nitrato; por tanto en los

estándares más diluidos para estos iones deben minimizarse las incertidumbres trabajando con extremo cuidado.

La calibración es esencial cuando se utilizan métodos directos de análisis; también se aconseja en los procedimientos de adiciones patrón, ya que en ellos se requiere la pendiente real de la curva de calibración y ésta puede diferir significativamente de la pendiente teórica. El único método principal en que no es necesaria es cuando se utiliza el electrodo para determinar el punto final en las titulaciones potenciométricas.

El método manual de calibración es muy simple. Si se espera que el gráfico de calibración sea lineal con pendiente cercana a la teórica y el intervalo abarcado es amplio, generalmente basta preparar un estándar por cada aumento de diez veces en la concentración o actividad. Sin embargo, si el intervalo de medición es estrecho o el gráfico es curvo, los estándares deben abarcar cercanamente al intervalo esperado y deben utilizarse tantos estándares intermedios como lo requiera la exactitud y precisión deseadas y el grado de curvatura del gráfico. De manera que después de la selección de los estándares para calibración, se trata una alícuota de cada uno con los reactivos necesarios para el método y se llevan a la misma temperatura que las muestras. Entonces el ESI y el electrodo de referencia se sumergen en las soluciones de estándar (que se mantienen agitadas) en orden ascendente de actividad o concentración. Se mide el potencial de la celda en cada solución y los resultados se grafican contra el logaritmo de la actividad o concentración del ion medido para producir la curva de calibración. La reproducibilidad de la celda puede verificarse invirtiendo el procedimiento y midiendo los potenciales en orden decreciente de actividad o concentración.

En la literatura se encuentran ejemplos de la elaboración de curvas de calibración con diversos electrodos, incluyendo algunas variaciones del método y procedimientos semiautomáticos (148, 85, 1, 7, 153, 73).

MÉTODOS ANALÍTICOS

Para obtener un resultado analítico significativo a partir del potencial que se produce cuando se coloca un ESI en una solución muestra junto con un electrodo de referencia apropiado, debe convertirse este potencial a un valor de concentración o actividad. Para ello pueden utilizarse varios procedimientos que difieren en su complejidad y en la confiabilidad de los resultados que producen.

METODO DIRECTO

Este método prácticamente ya ha sido descrito al hablar de la calibración de los electrodos, pues consiste en sumergir el par de electrodos en la muestra a analizar (previamente tratada cuando es necesario) y relacionar el potencial medido (al equilibrio o a un tiempo predeterminado) con la actividad o concentración mediante una curva de calibración.

Esta técnica se recomienda generalmente para mediciones de rutina debido al poco tiempo que requiere (dos o tres minutos).

En general todos los ESI's han tenido utilización aplicando este método, ya que resulta atractivo por producir rápidamente resultados con suficiente precisión para la mayoría de los propósitos.

En mediciones típicas la precisión es de aproximadamente $\pm 2\%$ (± 0.5 mV para iones monovalentes) para muestras a temperatura ambiente y con concentraciones por arriba del límite de respuesta Nernstiana del electrodo. En condiciones menos favorables, como cuando hay interferentes presentes o no se ha controlado la temperatura, la precisión puede ser peor. Por el contrario, si se tiene gran cuidado con el control de la temperatura, la velocidad de agitación, la regulación del pretratamiento, el control del potencial de unión líquida, la elección del electrodo de referencia, etc., puede mejorarse la precisión a $\pm 1\%$. Sin embargo, al hacer más elaborada la técnica para aumentar la exactitud y precisión, se pierde la rapidez y la técnica puede perder su ventaja sobre otros métodos.

Otra característica que tiene es que la precisión es constante a través de varios órdenes de magnitud de la curva de calibración, de manera que se tiene la misma precisión a concentraciones altas y bajas, al menos en la parte lineal de la curva de calibración.

En la determinación de concentraciones este método es adecuado para el análisis de muestras en que el ion a determinar está presente en su forma "libre" o cuando puede ser liberado de sus complejos mediante un tratamiento previo adecuado. También puede usarse para muestras en las que sólo una fracción del ion esté en forma complejada, siempre que se asegure que esta fracción es constante en todas las muestras y estándares, y que la fracción que permanece libre después de la complejación esté por arriba del límite de respuesta Nernstiana del electrodo (ver, por ejemplo, 60).

USO DE ESI's A NIVELES BAJOS DE CONCENTRACION

Cuando se usan ESI's en soluciones de baja concentración de analito, los detalles más finos de la técnica adquieren mayor importancia. Los siguientes son algunos puntos que deben vigilarse:

1. La selección de los materiales que estarán en contacto con las muestras y los estándares puede ser importante. Los recipientes de vidrio pueden liberar cantidades significativas de sodio y, en menor grado, de potasio, y es necesario trabajar con recipientes de polipropileno o Teflon si el electrodo responde a estos iones. El vidrio también puede adsorber iones plata; los plásticos son mejores, pero no perfectos.

2. Los reactivos utilizados para acondicionar la muestra antes de la medición también deben ser suficientemente puros. No deben introducir concentraciones significativas de cualquier ion que pueda producir respuesta en el electrodo. Si este ideal no se alcanza, deben hacerse correcciones con un blanco.

3. Los tiempos de respuesta pueden ser largos, incluso de una hora. Puede ser aceptable hacer lecturas de potenciales no estacionarios, como se describió en la sección referente a tiempos de respuesta.

4. El acabado de la superficie de los electrodos cristalinos tiene un efecto importante sobre la linealidad de la respuesta a niveles bajos. Es deseable un buen pulido, y esto se logra usando un abrasivo óptico sobre una tira de papel filtro en la fase final de la renovación de la superficie del electrodo. En la eliminación inicial de la superficie vieja pueden usarse grados muy finos de papel para pulir.

A concentraciones bajas, la relación entre el potencial y el logaritmo de la actividad deja de ser lineal; la pendiente disminuye a medida que la concentración decrece. Esta reducción de la pendiente tiene el efecto de aumentar el error en la medida de concentración causado por un error dado en la medida de potencial. La precisión de la medición puede disminuir aún más debido a que la respuesta más lenta y la menor estabilidad del sistema de electrodos.

La manera más simple de utilizar los electrodos en la región no Nernstiana es construir una curva de calibración y usarla para convertir los potenciales a actividades. Sin embargo, a menudo es útil tener una ecuación que relacione las dos variables.

Empíricamente, una ecuación de la forma

$$E = E^{\circ} + S_1 \log \alpha_x + S_2 (\log \alpha_x)^2 \quad (54)$$

puede ajustarse a los resultados experimentales con precisión sorprendentemente alta dentro de un intervalo limitado. S_1 y S_2 se estiman a partir de los resultados de la calibración mediante regresión lineal múltiple.

Midgley (130) muestra que en los casos en que la desviación de la respuesta Nernstiana es debida a la solubilidad de la membrana, el potencial del electrodo está dado por la ecuación

$$E = E^{\circ} + S \log [C/2 + (C^2/4 + K)^{1/2}] \quad (55)$$

donde C es la concentración del ion determinado en la muestra, K es el producto de solubilidad de la membrana cristalina, y S es la pendiente Nernstiana de la respuesta del electrodo.

Se han publicado numerosos artículos relativos a las mediciones en zonas de respuesta no Nernstiana, incluyendo derivaciones más rigurosas de la relación potencial/actividad (70, 112, 50, 183, 63, 139, 43, 80, 133, 98, 176, 105, 184, 81). Recientemente Maj-Zurawska y cols. (120b) propusieron una ecuación para explicar el comportamiento de electrodos de membrana líquida a niveles bajos de concentración.

METODOS DE ADICION / SUBSTRACCION

METODO DE LA ADICION PATRON

Consiste en la medición del potencial en una muestra antes y después de la adición de una concentración conocida de la sustancia que está siendo determinada.

En cualquier muestra que contenga una concentración total de la especie a determinar, C_A , el electrodo responderá a la actividad de la forma iónica de esta especie de acuerdo a :

$$E_1 = E^{\circ} + S \log (\gamma C_A x) \quad (56)$$

donde γ es el coeficiente de actividad, x es la fracción de la concentración total de la especie a determinar presente como iones libres, S es la pendiente de la curva de calibración del electrodo, E° toma en cuenta el potencial estándar del ESI, el del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida.

Si al volumen original de la muestra, V_0 , se añade un volumen, V , de una solución que contenga una concentración conocida del ion a determinar, C_M , el nuevo potencial será:

$$E_2 = E^{\circ'} + S' \log \left[\gamma' x' \frac{(V_0 C_A + V C_M)}{(V_0 + V)} \right] \quad (57)$$

donde los términos con prima $E^{\circ'}$, S' , γ' y x' denotan los valores en la segunda solución de los términos previamente definidos.

Si el electrodo está respondiendo en la porción lineal de la curva de calibración ($S' = S$) y si se considera que el potencial de unión líquida no cambia de manera que $E^{\circ} = E^{\circ'}$, entonces la diferencia entre las dos lecturas de potencial será:

$$E_2 - E_1 = S \log \left[\frac{\gamma' x' (V_0 C_A + V C_M)}{\gamma x C_A (V_0 + V)} \right] \quad (58)$$

Si se procuran las condiciones para que la fuerza iónica no cambie entonces $\gamma' = \gamma$, y si la fracción libre del ion permanece constante se tendrá $x' = x$. Entonces la ecuación (58) se reduce a:

$$E_2 - E_1 = S \log \left[\frac{(V_0 C_A + V C_S)}{C_A (V_0 + V)} \right] \quad (59)$$

que puede rearrreglarse para dar la concentración total de la especie en la muestra original, expresada como

$$C_A = \frac{C_S}{10^{\Delta E/S} (1 + V_0/V) - V_0/V} \quad (60)$$

Finalmente, si el volumen añadido es menor que $\approx 1 - 2\%$ del volumen de la muestra, puede ignorarse el cambio de volumen y la ecuación para C_A toma la forma

$$C_A = \frac{C_S V}{V_0} \times \frac{1}{(10^{\Delta E/S} - 1)} \quad (61)$$

o

$$C_A = C_A K \quad (62)$$

Los valores de K pueden tabularse para un intervalo de diferencias Δ en millivolts ($\Delta = \Delta E$ para iones monovalentes y $\Delta = 2\Delta E$ para iones divalentes) y para pendientes teóricas de 59.16 mV por unidad logarítmica de concentración de iones monovalentes y 29.58 mV por unidad logarítmica de concentración de iones divalentes. La firma Orion publicó tablas de este tipo (133, 134).

METODO DE LA SUBSTRACCION PATROM

Este método difiere del anterior en que la solución estándar que se añade a la muestra es de una especie que reacciona cuantitativamente con el ion a determinar, produciendo una disminución en la concentración con el correspondiente cambio en el potencial.

Siguiendo un tratamiento teórico similar, en este caso se obtiene:

$$C_A = - \frac{C_M V}{\mu V_0} \times K \quad (63)$$

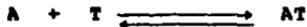
donde μ representa la relación de combinación entre la especie en solución de concentración conocida, en este caso la especie añadida, y la especie a determinar, en este caso presente en el volumen inicial. Por ejemplo, si el ion a determinar es S^{2-} y se añade Ag^+ , entonces $\mu = 2/1 = 2$. Si el ion determinado es Ca^{2+} y se añade EDTA, entonces $\mu = 1/1 = 1$.

Si la pendiente no es Nernstiana y/o la temperatura no se conoce con exactitud, debe determinarse experimentalmente el valor de la pendiente, S_{ex} . Esto se hace generalmente a partir de una curva de calibración construida con estándares. Un método más simple para determinar la pendiente consiste en medir el potencial antes (E_1) y después (E_2) de diluir la solución problema con una solución blanco (140a). La pendiente experimental así obtenida está dada por

$$S_{ex} = \frac{\Delta E_{dtl}}{\log(V_2/V_1)} \quad (64)$$

donde ΔE_{dtl} es la diferencia $E_2 - E_1$, V_1 es el volumen original de la solución y V_2 el volumen después de la dilución.

Los métodos de adición/substracción patrón permiten determinar la *concentración total* de una especie en muestras en que dicha especie está *parcialmente complejada* (ver, por ejemplo, 133). En una reacción de complejación:



el agente complejante T forma un complejo AT con el ion indicado A, por lo que la concentración de iones A libres disminuye. Con complejantes fuertes el equilibrio está desplazado a la derecha. La constante de equilibrio para la formación del complejo

$$K_f = \frac{\alpha_{AT}}{\alpha_A \alpha_T} \quad (65)$$

generalmente es muy grande ($\approx 10^8$ a $\approx 10^{12}$), de manera que con un exceso del agente complejante la concentración de iones A libres es muy pequeña. Sin embargo, cuando se tiene un exceso grande y constante de T, la concentración de A libre es proporcional a la cantidad inicial de A, ya que el factor constante α_T puede combinarse con K_f . La concentración del ion indicada está disminuida respecto de la concentración total por el factor K_f multiplicado por el exceso de agente complejante. Esta es la base fisicoquímica que permite utilizar este método para determinar la concentración de un ion a pesar de la presencia del agente complejante. El introducir una cantidad medida del ion que elevaría su concentración de 1 M a 2 M si el agente complejante no estuviera presente, sólo cambia la concentración de la forma libre de, por ejemplo, 1×10^{-8} a 2×10^{-8} M. Sin embargo, puesto que ambos cambios están en la misma proporción, la diferencia ΔE es la misma con y sin agente complejante; sólo la magnitud absoluta del potencial de la celda es menor. Es claro que se necesita que haya un gran exceso de agente complejante en la solución muestra; de otra manera la relación α_{AT}/α_A no permanecería constante.

Si no se tiene la seguridad de que en la muestra el agente complejante está presente en suficiente exceso puede añadirse una especie que forme un complejo más estable con dicho agente (reacción de desplazamiento) liberando al ion medido; o puede añadirse un agente complejante más fuerte en suficiente exceso, siempre que la concentración a medir no llegue a ser menor que el límite de detección. Al realizar mediciones en fluidos biológicos es importante tener en

cuenta que una fracción del ion a medir puede estar unido a proteínas.

ADICION DE LA MUESTRA A UNA SOLUCION ESTANDAR

Una variación del método consiste en añadir la muestra a una solución que contenga una concentración conocida del ion a determinar.

Definiendo V_m = volumen añadido de la muestra y V = volumen de la solución estándar, se obtiene para este método:

$$C_A = \frac{C_s V}{V_m} (10^{\Delta E/S} - 1) \quad (66)$$

considerando que puede despreciarse el volumen de la muestra en comparación con el de la solución estándar.

En otra variación del método la muestra se añade a una solución estándar de un ion, indicado por el electrodo, que reacciona estequiométricamente con la sustancia contenida en la muestra que se desea medir.

Definiendo nuevamente μ como la relación de combinación entre la especie de la solución estándar (en este caso contenida en el volumen V) y la especie a determinar (en este caso contenida en el volumen V_m añadido), y considerando despreciable el volumen de muestra añadido se obtiene:

$$C_A = - \frac{C_s V}{V_m \mu} (10^{\Delta E/S} - 1) \quad (67)$$

Se han utilizado algunas otras variaciones de los métodos de adición/substracción (110, 100, 42, 26, 6, 21, 82, 86, 122, 175, 105, 147).

Suposiciones hechas en los métodos de adición/substracción

La confiabilidad de estos métodos depende de la validez de las suposiciones hechas al derivar las ecuaciones que las describen. En general son:

- i) El cambio de volumen durante la adición es despreciable.
- ii) El grado de complejación permanece constante.
- iii) El coeficiente de actividad de los iones no cambia, esto es, la fuerza iónica permanece constante.
- iv) El potencial de unión líquida no cambia (la fuerza iónica permanece constante).
- v) El ESI tiene una pendiente de respuesta constante y, para usar los datos obtenidos de las tablas publicadas, la pendiente tiene el valor Nernstiano teórico.
- vi) No hay interferentes presentes.
- vii) En los métodos de substracción la concentración final del ion indicado está dentro de los límites de respuesta lineal del electrodo.

La suposición (i) es válida si la concentración del componente de la adición es suficientemente alta. También, el uso de micropipetas permite dispensar reproduciblemente volúmenes muy pequeños.

La suposición (ii) es completamente válida cuando el ion no está complejado. Sin embargo, cuando está parcialmente complejado es importante que la concentración del agente complejante sea al menos 20 - 100 veces la concentración del ion a medir, para asegurar un grado constante de complejación. A menudo el grado de complejación depende del pH, y puede ser necesario amortiguar la muestra para satisfacer las condiciones. Algunos amortiguadores, como acetato, fosfato, tris, etc. se comportan como agentes complejantes, de manera que pueden servir para amortiguar el pH y mantener constante la fracción complejada del ion.

Las suposiciones (iii) y (iv) se hacen válidas si se añade un electrolito inerte para mantener constante la fuerza iónica (ver, por ejemplo 38).

La suposición (v) puede ser peligrosa, por lo que es aconsejable medir la pendiente real para sustituir en las ecuaciones.

Las suposiciones (vi) y (vii) a menudo se relacionan con la (v) porque cuando una especie interferente está presente o cuando la concentración de la especie indicada es menor que cierto valor, la pendiente del electrodo no permanece constante en su valor Nernstiano o casi Nernstiano.

Precisión -

Puesto que los volúmenes, la concentración del estándar y la pendiente pueden medirse relativamente con bastante exactitud y precisión, la mayor fuente de error en estos métodos está en la medición de ΔE . Los potenciales de la celda antes y después de la adición generalmente se medirán con una precisión de ± 0.1 ó ± 0.2 mV; por tanto para minimizar el error relativo en los métodos de adición/substracción patrón, la cantidad de estándar añadido debe ser suficiente para producir un valor de ΔE no menor de 5 mV, preferentemente entre 10 y 30 mV. Para un valor dado de $C_1 V_1$ es preferible hacer máximo a C_2 y mínimo a V_2 (sin hacerlo tan pequeño que no se pueda medir con precisión). Se han hecho algunos estudios estadísticos de la precisión de estos métodos y algunas de sus variaciones (124, 126, 89, 51).

Estos métodos tienen a menudo una precisión de $\pm 2-4$ % (177). En la literatura se encuentran algunas comparaciones con el método directo en cuanto a sus méritos relativos (91, 182, 107).

El método de adición patrón se considera adecuado para el análisis rápido y aproximado de muestras ocasionales cuando no se tiene lista una curva de calibración o el electrodo no ha sido adecuadamente acondicionado. También se recomienda cuando el ion a determinar está parcialmente complejo; de hecho, a veces no puede liberarse un ion de sus complejos para la medición directa debido a que no hay un agente desacomplejante disponible o porque la adición de otra especie interferiría con el electrodo.

El método de substracción se usa cuando no es posible preparar una solución estándar del ion a medir para añadirla a la muestra, ya sea porque no se dispone de reactivos puros o porque dicho ion es inestable (ver, por ejemplo 180). Se han procesado muchas muestras añadiendo nitrato de plata a muestras de agua contaminada para determinar sulfuros.

El método de adición de la muestra a una solución estándar del ion a determinar se usa cuando la concentración del ion en la muestra es relativamente alta y se requiere la dilución para llevarla a la región de respuesta lineal. También se usa en otros casos, por ejemplo cuando la muestra es muy ácida o muy alcalina y debe ser amortiguada antes de la medición, o cuando la muestra es una solución no acuosa o cuando tiene una fuerza iónica muy elevada (ver, por ej., 29).

La adición de la muestra a una solución estándar de una especie que reacciona con el ion a medir es útil para aplicar los ESI's a la medición de especies para las cuales no hay un electrodo selectivo disponible pero que pueden reaccionar cuantitativamente con iones que sí pueden medirse selectivamente. Se ha utilizado, por ejemplo, para la determinación de oxidantes en el aire con un electrodo selectivo para yoduros (123).

Mascini (124) proporciona una extensa lista de problemas analíticos que se han resuelto con estos métodos (junto con las referencias bibliográficas correspondientes) que incluyen, por ejemplo, análisis de vinos, agua marina, cerveza, plasma, suero, saliva, orina, helado, jugos, aguas naturales, detergentes, vidrios, leche, tierras, pinturas, aire, fertilizantes, soluciones para fotografía, aleaciones de uranio, etc. (Ver también 42a, 20a).

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

Los ESI's pueden utilizarse en procedimientos titrimétricos como indicadores del punto final para determinar concentraciones con exactitud mejor del 0.5% en la mayoría de los casos.

Las titulaciones ácido-base pertenecen al dominio de los electrodos de vidrio pH-selectivos; los otros ESI's se utilizan casi exclusivamente en titulaciones por complejación o precipitación, ya que no hay disponibles electrodos adecuados para muchos de los sistemas que se analizan mejor por titulaciones redox. En su libro (117, pp. 155-157) Ma y Hassan proporcionan una extensa lista de aplicaciones que ilustra la utilidad de los ESI's en muchas titulaciones complejométricas y por precipitación de cationes y aniones (incluye referencias para cada uno).

Los procedimientos de titulación involucran la medición del potencial de celda después de cada adición del titulante. Al comienzo de la titulación la concentración del ion a medir disminuye con un cambio lento en el potencial de electrodo. En el punto final, todo el ion libre ha reaccionado. La adición de unas gotas del titulante después del punto final ocasiona un aumento en la concentración del titulante con la correspondiente disminución del ion libre. Esta disminución súbita de la concentración en la zona del punto final se refleja como un cambio abrupto en el potencial de electrodo.

Toda titulación debe por tanto basarse en una reacción estequiométrica del ion a medir con una segunda substancia presente en la solución titulante de concentración conocida. Si se conoce la estequiometría de la reacción, puede calcularse las cantidad de ion medido en solución a partir de la cantidad de titulante requerido para completar la reacción. Midiendo la cantidad de titulante con una bureta calibrada con precisión, se puede alcanzar una exactitud mejor del 0.1%. Para ello, sin embargo, se debe cumplir también que el título de la solución titulante se pueda determinar con una exactitud equivalente, que la estequiometría de la reacción se conozca bien y permanezca constante, y que el punto final de la titulación pueda determinarse con exactitud comparable. Generalmente el mayor problema se encuentra en esta última condición.

Los ESI's pueden utilizarse de varias maneras para determinar el punto final. Su utilidad es obvia si ya sea la especie a determinar o la sustancia titulante son indicadas directamente por el electrodo (ver, por ej., 54). Pero también cuando ninguna de las especies participantes en la reacción de titulación es indicada directamente puede obtenerse un punto final preciso, de la siguiente manera: se añade a la solución una pequeña cantidad de una sustancia que reaccione con el agente titulante y que sea indicada específicamente por el ESI. Como ejemplo, los iones Ca^{2+} pueden titularse con EDTA utilizando un ESI para cobre y una traza de iones Cu^{2+} . El tipo de curva que se obtendría se ilustra en la figura 11. El cobre forma un complejo más estable con el EDTA y por lo tanto es complejado primero al añadir el titulante. Después de haber complejado al Cu^{2+} , el EDTA empieza a reaccionar con los iones Ca^{2+} . El hecho de que el electrodo de cobre registre un salto en el punto final de la titulación del Ca^{2+} se debe a que una vez que todo el Ca^{2+} ha sido complejado, el exceso de agente complejante puede aún disminuir la actividad del Cu^{2+} , de acuerdo a la ley de acción de masas. Si al inicio de la titulación se añade una pequeña cantidad del complejo estequiométrico de cobre con EDTA, entonces naturalmente sólo se verá un salto. Con este procedimiento las constantes de formación de los complejos deben tener valores elevados y suficientemente diferentes.

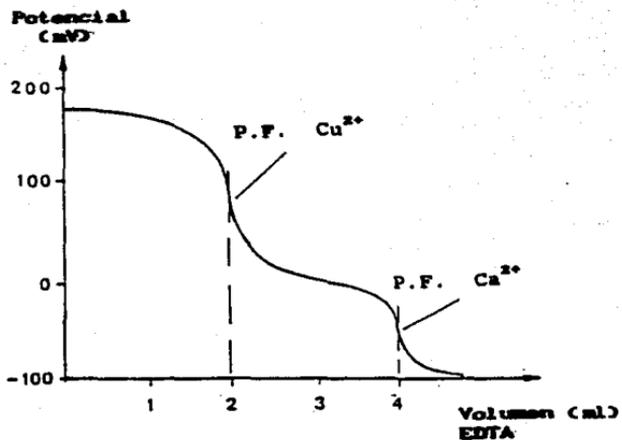
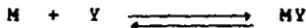


Figura 11. Titulación de cantidades equivalentes de Cu^{2+} y Ca^{2+} con EDTA utilizando un electrodo para cobre como indicador del punto final (P.F.). (31, p.127)

De una manera general el fundamento del procedimiento puede explicarse como sigue: supongamos que el metal M es titulado por el agente Y (omitiendo cargas y utilizando concentraciones por simplicidad):



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

El electrodo indicador responde a otro ion metálico M'

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{2F} \ln [M']$$

El ion M' también forma un complejo M'Y que es más estable que MY :



$$K_{M'Y'} = \frac{[M'Y']}{[M'][Y']}$$

$$K_{M'Y'} > K_{MY}$$

Si una pequeña cantidad del complejo M'Y se añade a la solución muestra, el potencial durante la titulación es

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[M][M'Y]K_{MY}}{[MY]K_{M'Y}} \quad (68)$$

y así el electrodo responde a las variaciones de [M] y [MY]. Basta una pequeña cantidad de M'Y (10^{-4} a 10^{-5} M) y no necesita medirse con exactitud (15, 162).

En todo caso, el electrodo indicador idealmente debe responder a una especie involucrada en la reacción de titulación, con suficiente exactitud, precisión y sensibilidad, debe ser indiferente a cualquier otro componente del sistema y no debe ser atacado por el sistema de titulación.

El tiempo de respuesta puede ser una limitante para la aplicación de algunos ESI's en métodos titrimétricos. Particularmente en el caso de electrodos basados en

intercambiadores iónicos orgánicos o acarreadores iónicos, el tiempo de respuesta bien puede ser de 15 seg al comienzo de la titulación pero varios minutos a las concentraciones bajas cerca del punto final. Los electrodos de vidrio y los basados en sales inorgánicas generalmente son más rápidos.

Puesto que en los procedimientos de titulación los ESI's sirven como indicadores del punto final, la exactitud del análisis no depende de la calibración absoluta y precisa de la celda electroquímica, sino de la determinación exacta del cambio en el potencial de electrodo.

En una titulación ideal, el punto final detectado (localizado generalmente como el punto de inflexión de la curva de titulación) debe coincidir con el verdadero punto de equivalencia. En la práctica, sin embargo, el punto final está más o menos distante del punto de equivalencia.

Se han estudiado teóricamente las causas de error en este tipo de titulaciones (32, 33, 166, 167). Como es de esperarse, el error generalmente aumenta al disminuir la concentración de la muestra, al aumentar el valor del producto de solubilidad o la constante de disociación (para la reacción involucrada), al aumentar el factor de dilución y al aumentar la concentración de interferentes. Se produce mayor error en las reacciones de titulación no simétricas (reacciones que no son 1:1, como $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^{-} \rightleftharpoons \text{CaF}_2$). El error global es una combinación de estos factores; el mayor efecto lo ejerce la concentración de la muestra y el menor la dilución.

Tanto la dilución producida por la adición de la solución titulante como la presencia de interferentes disminuyen la magnitud del "salto" del potencial en la zona del punto final, disminuyendo por tanto la precisión de la medición. Las concentraciones elevadas de iones interferentes pueden "aplanar" severamente las curvas y ocasionar que el punto de inflexión se vuelva indistinto. Además, el efecto de la dilución sobre la concentración del ion interferente causará un cambio en el potencial que no se relaciona con la reacción de titulación.

El error de titulación puede disminuirse a veces titulando en medios no acuosos o parcialmente acuosos, donde los productos de la reacción de titulación son más estables y disminuye la disolución de la membrana del ESI, disminuyendo el límite de detección. Desafortunadamente, en estos medios la respuesta de los electrodos generalmente es más lenta.

Se ha mostrado que la menor precisión en la determinación del punto final se obtiene cuando éste se localiza directamente sobre la curva de titulación sin modificar. Gran, en su primer método, propuso utilizar un gráfico de $\Delta E/\Delta V$ vs. V , obteniéndose dos líneas aproximadamente rectas, cuyo intercepto se localiza en el eje de volumen e indica el punto final (71, 5). Mediante el segundo método de Gran, explicado más adelante, se logra mejorar aún más la exactitud y precisión (ver 99, 100, 97, 34). También se han propuesto algunos procedimientos iterativos (170).

POTENCIOMETRIA DIFERENCIAL O DE PUNTO NULO

En esta técnica la concentración del ion a determinar se compara con una solución de composición conocida utilizando dos electrodos idénticos selectivos para la especie a determinar. La composición de una de estas soluciones se hace variar hasta que iguale a la otra.

En condiciones en que hay una elevada concentración de electrolito inerte en ambas semiceldas, los coeficientes de actividad de las especies iónicas en ambas soluciones son aproximadamente iguales y el potencial de unión líquida se vuelve despreciable. Entonces :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln C_1/C_2 \quad (69)$$

donde C_1 es la concentración de la solución problema y C_2 es la concentración de la solución estándar. Cuando el potencial es cero (aproximadamente), significa que las concentraciones en ambas soluciones son iguales: $C_1 = C_2$.

Esta técnica puede aplicarse utilizando varios procedimientos:

i) Se utiliza una solución estándar como referencia y la concentración de la solución problema se varía por titulación o adición de la especie a determinar hasta que iguale la concentración de la solución de referencia.

ii) Junto con la semicelda de la solución problema se usa una semicelda que contiene una solución estándar de concentración más elevada que la muestra. La concentración de la solución estándar se reduce por titulación o dilución hasta que el potencial de la celda sea cero.

iii) Se añade una solución estándar a una semicelda que contiene un electrolito inerte, hasta que el potencial respecto a la semicelda en la solución problema sea cero.

Esta técnica puede llevarse a cabo en una celda potenciométrica diferencial como la que se ilustra en la figura 12.

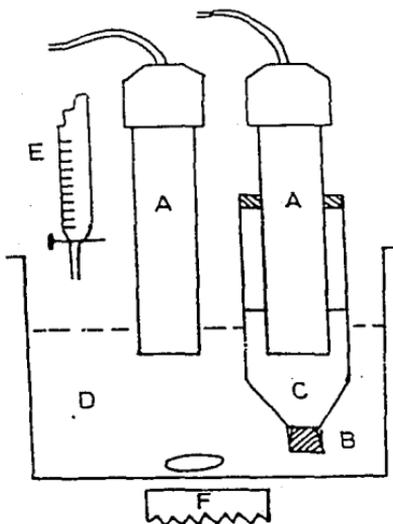


Figura 12. Celda potenciométrica diferencial. A)Electrodos indicador y de referencia. B)Unión de manga de vidrio. C)Solución de referencia. D)Solución muestra. E)Bureta. F)Agitador magnético. (de acuerdo a 57)

Para lograr determinaciones más precisas puede determinarse gráficamente el punto de potencial cero mediante un gráfico que registre el potencial de la celda después de cada adición (E vs. $\log C_{ref}$). Se espera una curva lineal de la que puede leerse directamente o por extrapolación la concentración que corresponde a un potencial de cero.

Antes de comenzar un experimento de este tipo es muy importante determinar si el potencial de la celda con los ESI's utilizados realmente indica un valor de cero mV cuando las actividades de las dos soluciones adyacentes son iguales.

Además de su simplicidad, la potenciometría diferencial presenta la ventaja de poder utilizar volúmenes muy pequeños de solución problema (es muy utilizada para microanálisis) y determinar concentraciones más bajas que con las titulaciones normales, ya que con algunos de sus procedimientos no es necesario modificar la muestra, realizándose los cambios en la solución de referencia. Esto permite también recuperar la muestra. (44, 45, 46, 26, 57, 157).

Una desventaja es que un circuito con dos ESI's puede presentar resistencias excepcionalmente grandes, lo que plantea mayores exigencias en cuanto al instrumento de medición, el aislamiento de los cables, etc.

METODO GRAFICO DE GRAN

Dado que la lectura del punto final a partir de una curva de titulación sigmoide clásica está sujeta a error, especialmente cuando la curva no es simétrica, Gran ideó una manera de tratar los datos de las titulaciones potenciométricas que utiliza todos los puntos de la curva, especialmente aquellos alejados del punto de equivalencia (72, 140, 168, 98, 15, 162). El método consiste en linealizar la curva de titulación, esto es, calcular a partir de los datos de la titulación una función que al ser graficada contra el volumen del titulante dé una línea recta y que pueda extrapolarse al punto de equivalencia. Este tipo de gráficos también se han aplicado a procedimientos de adiciones patrón múltiples, como se mostrará adelante. Estos gráficos de Gran se han utilizado mucho en el trabajo con ESI's. Mascini (124) ofrece una amplia lista de

ejemplos (con referencias) de problemas analíticos que se han resuelto mediante estos procedimientos.

En un artículo reciente muy interesante (72a), Gran discute los fundamentos y limitaciones de sus métodos y de otros métodos de regresión lineal para la determinación de volúmenes de equivalencia en titulaciones potenciométricas (por ejemplo, métodos de Hofstee, de Ekvol y el método Quoteq).

El método de Gran se basa en la idea de que se puede obtener una curva de titulación lineal si se grafica la concentración del ion indicado por el electrodo contra el volumen de reactivo añadido. Para obtener la concentración correspondiente a un potencial particular, aunque puede usarse una curva de calibración adecuada, lo que comúnmente se hace es manipular la ecuación de Nernst de la siguiente manera (suponiendo coeficientes de actividad constantes):

$$E = E^{\circ} + S \log C$$

$$\text{antilog}(E/S) = \text{constante} \times C \quad (70)$$

donde la constante es $\text{antilog}(E^{\circ}/S)$. De esta manera, $\text{antilog}(E/S)$ es proporcional a C y puede graficarse en el eje de las ordenadas como una medida de C (la concentración del ion medido). Extrapolando la función lineal obtenida al intercepto con el eje del volumen, o sea cuando $\text{antilog}(E/S)$ es cero ($C = 0$), se obtiene el volumen correspondiente al punto de equivalencia, es decir el volumen de solución titulante que se tendría que haber añadido para disminuir la concentración del ion determinado a cero.

En la figura 13 se muestra: a') la curva sigmoide clásica que se obtendría al titular una sustancia X con el titulante Y cuando el electrodo responde a X ; a) la linearización de a' por el método de Gran; b') la curva sigmoide que se obtendría si el electrodo respondiera sólo al titulante (por ejemplo cuando una muestra de sulfato se titula con iones plomo usando un ESI para plomo como sensor); b) la linearización de Gran para b' .

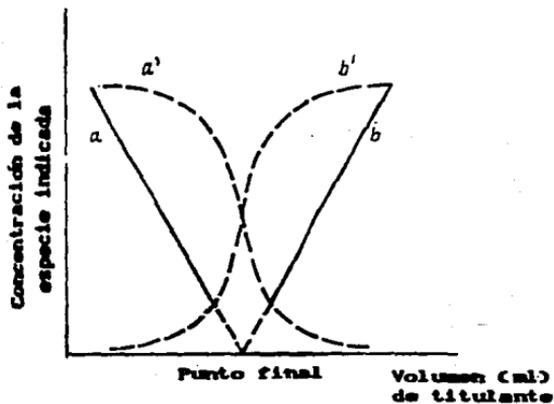


Figura 13. Representación esquemática de las curvas de titulación clásicas y linealizadas. (188; p.111)

Aunque puede titularse hasta el punto de equivalencia, el potencial en este punto es difícil de determinar. Esto se debe a factores no completamente determinados que causan que se establezca un potencial en una solución que no contiene al ion indicado. En estas soluciones se observan desviaciones del potencial hasta que se establece el equilibrio de partición del ion medido entre la fase activa y la solución. Al llegar a esta situación la concentración ya no es cero. En los casos en que la solubilidad de la fase activa es extremadamente pequeña, las impurezas determinan el potencial de electrodo y se obtienen valores irreproducibles de potencial. En una titulación real difícilmente puede alcanzarse o medirse una concentración igual a cero. Sin embargo, de acuerdo al cálculo estequiométrico se considera que el ion titulado reacciona completamente y se lleva la extrapolación al punto de concentración igual a cero.

Puesto que el volumen cambia durante la titulación, es necesario hacer una corrección de la concentración debido al aumento de volumen, de otra manera la disminución en la concentración debida a la dilución se interpretaría como si fuera causada por una cantidad adicional de titulante. Por ello es necesario graficar la función

$$(V_0 + V)\text{antilog}(E/S)$$

donde V_0 es el volumen inicial y V el volumen de titulante añadido. S debe ser el valor de la pendiente que se obtendría de una curva de calibración (potencial en función de concentración) para el ion indicado, considerando su carga y signo (a menudo se toma el valor teórico de la pendiente).

Para mostrar más claramente lo que representan los parámetros en el gráfico de Gran, consideremos primero el caso en que el ESI responde a la concentración del ion titulado. Definiendo μ = relación de combinación entre la especie titulante añadida y la especie determinada con la que reacciona, C_s = concentración de la solución estándar titulante, y C = concentración inicial de la muestra, tenemos que

$$E = E^0 + S \log \frac{V_0 C - V C_s / \mu}{V_0 + V} \quad (71)$$

de donde

$$(V_0 + V)\text{antilog}(E/S) = \text{antilog}(E^0/S) V_0 C - \text{antilog}(E^0/S) \frac{C_s}{\mu} V \quad \dots (72)$$

La ecuación anterior representa una línea recta con pendiente igual a $-\text{antilog}(E^{\circ}/S) \times C_{\square}/\mu$ y ordenada al origen igual a $\text{antilog}(E^{\circ}/S) \times V_0 C$.

Cuando la variable $(V_0+V)\text{antilog}(E/S)$ representada en el eje de las ordenadas es igual a cero, entonces

$$V_0 C = \frac{C_{\square}}{\mu} V \quad (73)$$

de donde

$$C = \frac{C_{\square} V}{\mu V_0} \quad (74)$$

El valor de V se determina del gráfico por extrapolación (volumen del punto de equivalencia) y los demás se conocen, permitiendo determinar C .

En el caso en que la especie titulante es la indicada por el electrodo, tenemos que, después del punto de equivalencia, el potencial está dado por

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{V C_{\square} - V_0 C \mu}{V_0 + V} \quad (75)$$

de donde

$$(V_0+V)\text{antilog}(E/S) = \text{antilog}(E^{\circ}/S) C_{\square} V - \text{antilog}(E^{\circ}/S) V_0 \mu C \quad \dots (76)$$

En este caso la pendiente es $\text{antilog}(E^{\circ}/S) C_{\square}$ y la ordenada al origen es $-\text{antilog}(E^{\circ}/S) V_0 \mu C$. Cuando la variable en el eje de las ordenadas es cero, entonces

$$V C_{\square} = V_0 \mu C \quad (77)$$

por lo que

$$C = \frac{C_{\square} V}{\mu V_0} \quad (78)$$

Este método puede extenderse a titulaciones indirectas añadiendo una cantidad conocida de un ion no indicado por el electrodo a un exceso de una segunda especie no indicada con la que reaccione cuantitativamente, y titulando luego esta especie por retroceso con algún ion al que el electrodo responda directamente.

Las titulaciones potenciométricas mediante el método de Gran tienen la ventaja de que los puntos cerca del punto de equivalencia pueden descartarse, mientras que en las titulaciones convencionales debe tomarse un mayor número de puntos en esa zona para evitar mayores errores en la detección del punto final. Tales puntos son difíciles de evaluar en las titulaciones potenciométricas porque en esa región los potenciales de electrodo generalmente son muy inestables. Con el método de Gran es más fácil resolver los problemas en que el "salto" en el punto de equivalencia es pobre, esto es, en casos en que la solubilidad del precipitado es alta o cuando el complejo está muy disociado o cuando la concentración inicial del ion está cerca del límite de detección del electrodo o cuando otros iones en solución interfieren con el electrodo.

Se espera que haya desviaciones de la linealidad en el gráfico de Gran si ocurre un cambio en la estequiometría de la reacción durante la titulación. En cuanto a esto hay que tener en cuenta que los agentes complejantes polidentados a veces pueden formar complejos de diferente estequiometría relativamente fuertes al principio de la titulación, cuando el ion metálico está presente en un gran exceso. En estas circunstancias la función de Gran tendrá una pendiente diferente en esta región que en la región previa al punto de equivalencia. La estequiometría de los complejos formados en este caso podría determinarse a partir de la extrapolación de las diferentes líneas de Gran (151).

Cuando la solución a titular contiene un agente complejante débil, éste debe estar presente en gran exceso respecto del ion complejado, de manera que el grado de complejación de este ion no varíe conforme procede la titulación, de lo contrario se obtendrían curvaturas en el gráfico de Gran.

El método de Gran se ha aplicado a procedimientos de *adiciones estándar múltiples*, en los cuales en lugar de añadir a la muestra un solo incremento de una solución estándar de la especie medida, se hacen varias adiciones. El aumento en la concentración del ion determinado es similar al aumento en la concentración del titulante después del punto final de una titulación, pero comenzando de la concentración inicial de la muestra en lugar de "cero". Si los resultados se tratan por el método de Gran, se obtiene un gráfico como el de la figura 14. La concentración original de la muestra puede determinarse a partir del intercepto de la línea con la abscisa.

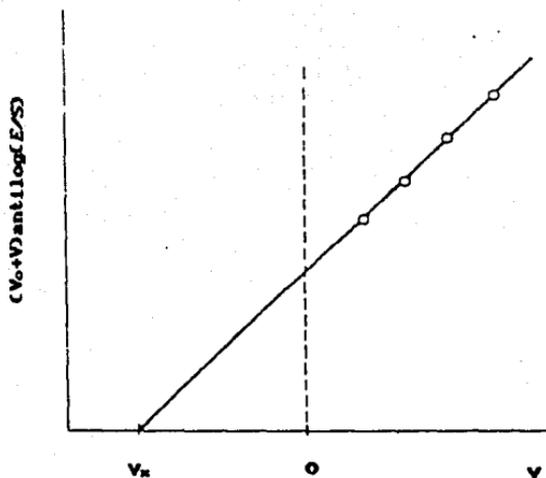


Figura 14. Uso del método de Gran en la técnica de adiciones estándar múltiples. (106, p.107)

El potencial después de cada adición está dado por:

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{V_0 C + V C_{\#}}{V_0 + V} \quad (79)$$

de donde

$$(V_0 + V) \text{antilog}(E/S) = \text{antilog}(E^{\circ}/S) V_0 C + \text{antilog}(E^{\circ}/S) C_{\#} V \quad \dots (80)$$

por lo que la pendiente del gráfico es $\text{antilog}(E^{\circ}/S) C_{\#}$ y la ordenada al origen es $\text{antilog}(E^{\circ}/S) V_0 C$.

Cuando $(V_0 + V) \text{antilog}(E/S)$ es cero:

$$V_0 C = -C_{\#} V$$

por lo que la concentración original de la muestra, C, es:

$$C = - \frac{C_{\#} V}{V_0} \quad (81)$$

El volumen V (indicado en la figura 14 como V_x) es el volumen de la solución estándar de concentración $C_{\#}$ que corresponde a la concentración C. Su valor es negativo puesto que se encuentra a la izquierda del valor cero correspondiente a la no adición de estándar.

Como en esta técnica el resultado depende de varias lecturas, se reduce el efecto de errores al azar en lecturas individuales, aumentando la exactitud y precisión. Se ha utilizado principalmente para el análisis de muestras que contienen concentraciones de interferentes varias veces mayores que las que pueden tolerarse en otros métodos. Esto es porque la concentración final del ion determinado después de las adiciones puede hacerse suficientemente alta para que los interferentes prácticamente no tengan efecto sobre la respuesta del electrodo; el resultado se calcula de la extrapolación de estas lecturas libres de interferencia.

Frant y cols. (61) describieron una variante de este método en la que en lugar de usar un electrodo que responda directamente al ion a determinar, la concentración de éste se mide mediante una reacción intermedia.

Las causas de error y la precisión en los métodos de Gran se han estudiado en numerosos artículos (15, 27, 28, 154, 87, 88, 5). En general la precisión puede ser mejor del 1%, mejorando con el número de adiciones. Para determinaciones muy precisas deben hacerse al menos diez adiciones.

La confiabilidad de los métodos de Gran depende de una serie de suposiciones que deben tenerse en mente:

i) Se asume que el coeficiente de actividad del ion es constante a lo largo de toda la titulación, es decir, se considera que la fuerza iónica permanece constante. La utilización de una concentración elevada de electrolito inerte permite que se cumpla esto.

ii) El potencial de unión líquida en la interfase electrodo de referencia/solución permanece constante. La concentración elevada de electrolito inerte puede también lograr esto.

iii) La respuesta del ESI tiene pendiente constante al menos cuando las mediciones se hacen lejos del punto de equivalencia.

iv) El medio está libre de iones interferentes, o al menos su contribución a la respuesta del electrodo es despreciable en las mediciones hechas lejos del punto de equivalencia.

v) En las titulaciones la reacción que tiene lugar es única y estequiométrica.

Los cálculos que involucra el método de Gran son algo más laboriosos que los de otros métodos, pero con las calculadoras disponibles actualmente esto ya no es una desventaja.

Algunos fabricantes como la firma Orion Research Inc. distribuyen un papel especial para la construcción de los gráficos. El eje de las ordenadas es antilogarítmico, de manera que al registrar los valores de E se convierten a antilog(E/S) (se asume la pendiente teórica), evitando el cálculo (140, 100, 53, 68, 180).

También se ha descrito una "regla de Gran" que, utilizándose de la manera apropiada, permite transformar el papel milimétrico estándar en papel para gráficos de Gran como el previamente descrito (175, 102).

Se ha realizado también el análisis de datos mediante computadoras en sistemas automáticos (167, 35, 79, 49, 5).

CONCLUSIONES

Aunque los objetivos de este trabajo pretenden cumplirse en su desarrollo mismo, conviene aquí enfatizar algunos de los puntos planteados en cuanto al trabajo con electrodos selectivos de iones:

-Hay varios puntos en base a los cuales puede evaluarse la utilidad y desempeño de un electrodo selectivo particular, entre los más importantes están: i) el intervalo de respuesta y la pendiente de ésta; ii) la selectividad; iii) la estabilidad y reproducibilidad; iv) el tiempo de respuesta; v) la sensibilidad a la temperatura, presión, luz, etc.; vi) la frecuencia con que requiera mantenimiento y la facilidad de éste, vii) el diseño mecánico; viii) su disponibilidad; ix) su costo y duración. A menudo hay disponibles más de un tipo de electrodo para el mismo ion, la elección del más adecuado para una aplicación particular debe basarse en estos puntos.

-En general el intervalo de respuesta de los ESI's es grande comparado con otros medios analíticos. Casi todos los electrodos responden a lo largo de al menos cuatro unidades logarítmicas de concentración (algunos, como el de sodio, hasta de ocho) de una manera virtualmente teórica. Conviene elegir un electrodo y ajustar las condiciones experimentales de manera que las lecturas se hagan a concentraciones mayores del límite de respuesta Nernstiana.

-La selectividad de estos sensores es uno de los criterios más importantes a considerar para una aplicación particular. Antes de comprar o utilizar un electrodo debe tenerse información en cuanto a cuáles especies interfieren con su respuesta. Los electrodos que se ofrecen a la venta sin estos datos o sin suficiente información en cuanto a su formulación que permita deducir dichos datos, deben utilizarse con gran precaución.

-La estabilidad y reproducibilidad de los electrodos están controlados principalmente por el medio, la temperatura en particular. Tienden a ser más estables y reproducibles en soluciones de fuerza iónica elevada y concentraciones altas de la especie indicada. Otros factores importantes son su susceptibilidad a presentar

histéresis después de cambios grandes en la concentración o en la temperatura. Los electrodos a base de intercambiadores iónicos orgánicos están más sujetos a estos problemas.

-La inestabilidad también puede deberse a una excesiva susceptibilidad del electrodo a la electricidad estática; esto puede ser resultado de un diseño inadecuado (elección inadecuada de plásticos, etc.), conexiones defectuosas o cables de poca calidad.

Es importante también mencionar aquí algo en cuanto a los requerimientos del sistema de medición: puesto que los sistemas de electrodos que involucran ESI's generalmente tienen una elevada resistencia, de hasta varios $G \Omega$, el medidor debe tener la mayor posible impedancia de entrada. Para obtener en la medición un error del 0.1% la impedancia de entrada del medidor debe ser 10^3 veces la resistencia de la celda. Para mantener el error global a un porcentaje bajo, el medidor debe tener una resolución del orden de 0.1 mV. Puesto que en las mediciones con celdas de alta impedancia se genera ruido proveniente de campos electromagnéticos y efectos de capacitancia, es imprescindible utilizar cables aislados lo más cortos posible. el instrumento no debe colocarse cerca de motores eléctricos o instalaciones de líneas de voltaje, etc.

Caceci (30) describe un voltímetro de bajo precio apropiado para el trabajo con ESI's.

-Aunque la IUPAC ha dado una definición del tiempo de respuesta, casi cada grupo de trabajo ha utilizado su propia definición, por lo que los valores de tiempo de respuesta citados en la literatura permiten únicamente una comparación aproximada de los diferentes electrodos. A menudo es insuficiente la información concerniente a las circunstancias en que se llevó a cabo la medición.

Los tiempos de respuesta de la mayoría de los electrodos (1 ó 2 minutos para alcanzar el equilibrio) son adecuados para la mayoría de los propósitos analíticos. Sin embargo, hay variaciones y la aceptabilidad del tiempo requerido depende de la aplicación particular. La rapidez de respuesta de los diferentes tipos de electrodos generalmente está en el orden: membranas de estado sólido > membranas con soporte de PVC > membranas líquidas. Las interferencias generalmente hacen más lenta la respuesta y el movimiento rápido de la solución sobre la superficie del electrodo (producido por una agitación adecuada) ayuda a disminuir los tiempos de respuesta.

-La luz tiene un pequeño efecto sobre algunos electrodos a base de sales de plata, pero generalmente puede ignorarse a menos que se expongan a radiación UV fuerte.

El coeficiente de temperatura (dE°/dT) de muchos electrodos es apreciable por lo que es importante tener idea de esta magnitud para calcular el grado de control en la temperatura necesario para mantener una estabilidad adecuada del electrodo. A veces es posible que el coeficiente de temperatura del ESI sea comparable con el del electrodo de referencia, de manera que la celda se hace aproximadamente insensible a la temperatura en cuanto a cambios en E° . Sin embargo, sigue habiendo un efecto en cuanto al cambio de la pendiente de respuesta del ESI con la temperatura.

-Hay varios métodos potenciométricos aplicables al análisis con ESI's: métodos directos, de adición/substracción, titrimétricos y de Gran. Difieren en precisión, exactitud y tiempo requerido para el análisis. Generalmente el tiempo empleado es compensado con mayor precisión, pero en algunas aplicaciones una técnica puede ser más apropiada que otras.

-Al desarrollar un procedimiento de análisis con este tipo de electrodos deben considerarse varios factores, estando entre los más importantes: el intervalo de concentración del ion a determinar en las muestras, la elección de los electrodos, el pH de la muestra, la fuerza iónica de la muestra, la forma en que se encuentra el ion a determinar en la muestra, los interferentes presentes, la calibración de la celda, el muestreo y la estabilidad de las muestras, la temperatura de la muestra, etc. Puede notarse que no se mencionan algunos factores que aparecerían en una lista similar referente a los métodos espectrofotométricos y otras técnicas, los más importantes son el color y la turbidez, que no tienen un efecto directo en las mediciones con ESI's.

-Para concentraciones elevadas de ion primario los métodos directos con ESI's son menos exactos y precisos que los métodos titrimétricos, pero conforme disminuyen las concentraciones, los métodos titrimétricos se hacen menos satisfactorios. En cambio la exactitud y precisión de los métodos directos permanecen virtualmente sin cambio hasta el límite de respuesta Nernstiana del sensor; trabajando con cuidado puede alcanzarse una exactitud mejor del $\pm 1\%$ en todo el intervalo, con una desviación estándar relativa de aproximadamente 1% . Para la determinación de muestras con concentración entre el límite de respuesta Nernstiana y el límite de detección del sensor es mejor, en lo posible, buscar un método alternativo de análisis, por ejemplo la espectrofotometría de emisión de flama.

-La elección del ESI y el electrodo de referencia más adecuados es muy importante. En cuanto al electrodo de referencia, debe dar un potencial estable y la solución puente debe asegurar una mínima contaminación de la muestra, así como potenciales de unión líquida pequeños y estables.

-Muchas muestras pueden requerir un ajuste de pH antes de realizar la medición; esto se logra añadiendo un amortiguador, que generalmente también sirve para fijar la fuerza iónica. Se elige un pH tal que esté dentro del intervalo óptimo de trabajo del sensor, que permita que todo el ion a determinar o una fracción constante de él esté en forma libre, y que en lo posible permita el enmascaramiento o precipitación de las interferencias.

-Si lo que se desea medir con un ESI es la concentración de la especie indicada (no la actividad) entonces debe mantenerse constante la fuerza iónica de las muestras y de los estándares mediante la adición de un electrolito que no interfiera con la respuesta del electrodo. Esto fija el coeficiente de actividad del ion medido, asegurando que la concentración que se desea determinar sea directamente proporcional a la actividad, que es a lo que realmente responde el electrodo.

-En muchas muestras una buena parte del ion a determinar se encuentra formando complejos de diversas estabildades. La actividad de la forma no complejada de los iones en equilibrio con estos complejos puede medirse directamente con un ESI, siempre que no se lleve a cabo un pretratamiento de la muestra. La adición de amortiguadores de pH u otros reactivos casi siempre alterará los equilibrios. Sin embargo si, como a menudo ocurre, lo que se desea medir es la concentración "total" de la especie a determinar, entonces debe añadirse algún agente que enmascare a los agentes complejantes, liberando a los iones que interesa medir.

Se considera que en comparación con otras técnicas, las que utilizan ESI's son más flexibles en cuanto a la elección de la forma de la especie que se puede medir. Los métodos directos ofrecen la posibilidad de medir la actividad de la forma "libre" de la especie sin afectar los equilibrios de complejación; o bien, de medir la concentración total después de ajustar los equilibrios de una manera controlada.

-Al desarrollar el método de análisis con ESI's es muy importante evaluar cuál es la concentración máxima posible de todos los interferentes que pueden encontrarse en las muestras. Entonces mediante la ecuación de Nikolsky puede hacerse una estimación aproximada del nivel de interferencia

que puede surgir y en caso necesario tomar medidas para enmascarar, precipitar, destruir o de alguna manera volver "inocuos" a los interferentes a las temperaturas en que se trabaje. El estimado debe hacerse con la máxima concentración posible de interferentes, no, por ejemplo, con la concentración promedio.

A veces mediante dilución puede reducirse la interferencia a un nivel en que ya no sea significativa. A partir de la ecuación de Nikolsky:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left(\alpha_A + \sum_B K_{A,B}^{\text{pot}} \alpha_B^{z_A/z_B} \right)$$

puede explicarse una manera de reducir la interferencia causada por iones monovalentes, B, sobre electrodos selectivos a iones divalentes A (o sea, $z_A = 2$ y $z_B = 1$). Por ejemplo en el caso de una muestra que contenga iones calcio en concentración $10^{-2} - 10^{-3}$ M y suficientes iones sodio para interferir en la respuesta, puede evitarse la interferencia diluyendo la muestra. Si ésta se diluye diez veces, la concentración del ion que se desea medir (Ca^{2+}) está aún por arriba del límite de respuesta Nernstiana del electrodo, aunque α_A sea ahora $0.1 \alpha_A$; sin embargo, puesto que $z_A/z_B = 2$, el término que indica la contribución de la interferencia se ha reducido a $0.01 K_{A,B}^{\text{pot}} \alpha_B^2$, y así el nivel de interferencia se reduce 10 veces.

Por supuesto, cuando se agrega un reactivo para el pretratamiento de las muestras, éste además de eliminar los interferentes no debe estar contaminado con el ion a determinar. Esto tiene particular importancia cuando se realiza el análisis de trazas.

-Para que se mantenga válida la calibración de la celda, debe permanecer constante la relación de volúmenes entre la muestra y el reactivo añadido. Es conveniente establecer una técnica en que se traten volúmenes fijos de muestra con volúmenes fijos de reactivo.

-En la calibración de las celdas es crucial la elección cuidadosa de los estándares. La exactitud del método inevitablemente está limitada por la exactitud de los estándares. Por ello éstos deben prepararse cuidadosamente y su composición debe ser lo más parecida posible a la de las muestras.

-En los métodos manuales la velocidad de agitación de las soluciones a medir puede afectar el valor, la reproducibilidad y la rapidez de la respuesta del electrodo, además de que puede afectar el potencial de unión líquida del electrodo de referencia. Por ello esta velocidad debe ser suficientemente alta y constante. Sin embargo en la determinación de concentraciones mayores de $\approx 10^{-4}$ M es raro que se produzcan errores por la velocidad de agitación. Cuando las variaciones en la velocidad de agitación producen cambios importantes de potencial, puede sospecharse que el potencial de unión líquida esté variando y ello puede deberse a un bloqueo de la unión líquida del electrodo de referencia o a que la solución del puente salino no sea suficientemente equitransferente.

-En general, las muestras que contienen concentraciones menores de $\approx 10^{-4}$ M deben almacenarse en recipientes de plástico y no de vidrio. Algunas muestras pueden ser muy inestables y deben tomarse precauciones para que su concentración no cambia durante el análisis mismo. Por ejemplo, las muestras de sulfuro son tan susceptibles a la oxidación que cuando se realiza el análisis directo con un electrodo para sulfuros sólo se registra una desviación progresiva en la respuesta, a menos que se estabilice la muestra. Esto puede hacerse mediante la adición de un amortiguador antioxidante que contenga algún reductor como ácido ascórbico.

-La temperatura afecta de diversas maneras las respuestas de potencial: ya se dijo que puede alterar el potencial estándar del ESI (E°), la pendiente de la respuesta, el potencial del electrodo de referencia, también la actividad de la especie a determinar (modificando el coeficiente de actividad) y a veces el grado de complejación de la especie medida y la eficiencia del reactivo añadido en el pretratamiento para la eliminación de interferencias. Para una mayor precisión, las muestras y los estándares deben controlarse a una misma temperatura.

-A pesar de todos los factores mencionados, el desarrollo de procedimientos analíticos con ESI's no se considera complicado. De hecho, uno de los factores que ha conducido a la rápida expansión del uso de estos sensores es la facilidad con que pueden desarrollarse métodos para una amplia variedad de especies en diferentes tipos de muestras. En la industria, por ejemplo, es popular su aplicación al monitoreo de iones sodio, amonio, fluoruro y nitrato.

A lo largo de este texto se han proporcionado algunas referencias en que se reporta la aplicación de ESI's al análisis de muestras en diversos campos. Los artículos de revisión citados en la bibliografía (7, 23, 24, 25, 40, 67, 128, 129, 178) proporcionan numerosas fuentes de información al respecto. En particular puede resultar interesante revisar algunos de los diversos trabajos que tratan la aplicación de ESI's a muestras clínicas (186, 127, 48, 174, 181, 58, 104, 108, 173, 159, 140a, 142) y a estudios termodinámicos sobre estabilidad de complejos (18, 19, 52, 83), por citar algunos ejemplos.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Aggeryd, I., Yi-Chang Liang, Olin, A., *Anal. Chim. Acta*, 169 (1985) 231-236.
- (2) Akinori, Jyo et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56:10(1983) 3062-3064.
- (3) Albery, W.J. et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 82 (1986) 1033-1050.
- (4) Alexander, P.H., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., Birch, B.J., *Analyst*, 112:6 (1987) 849-854
- (5) Anfält, T., Jagner, D., *Anal. Chim. Acta*, 57(1971)165-176
- (6) Ariano, J.M., Gutknecht, W.F., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 281-287
- (7) Arnold, M.A., Solsky, R.L., *Anal. Chem.*, 58 (1986) B4R-101R.
- (7a) Attiyat, A. S. et al., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2561-2564
- (8) Audeef, A., Zabronsky, J., Suting, H., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 298-304,
- (9) Bagg, J., Rechnitz, G.A., *Anal. Chem.*, 45(1973)271-276
- (10) Bailey, P.L., Pungor, E., *Anal. Chim. Acta.*, 64 (1973) 423-430
- (11) Bailey, P.L., "Analysis with Ion-Selective Electrodes", 2nd. ed., Heyden, Great Britain (1980).
- (12) Bates, R.G., Staples, B.R., Robinson, R.A., *Anal. Chem.*, 42 (1970) 807-871
- (13) Bates, R.G., Robinson, R.A., "Proceedings of the Conference on Ion Selective Electrodes, Budapest 1977", E. Pungor, ed., Elsevier, Budapest (1978)3
- (14) Bates, R.G., *Pure Appl. Chem.*, 36(1973)407-420

- (15) Baumann, E.W., Wallace, R.M., *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2072-2074
- (16) Baumann, E.W., *Anal. Chim. Acta*, 54(1971)189-197
- (16a) Beebe, K. et al., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 66-71
- (16b) Beebe, K., Kowalski, B., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2273-2278
- (17) Benson, R. et al., *Clin. Chem.*, 28:12 (1982) 2447-2448.
- (17a) Beer, D. et al., *Talanta*, 35:9 (1988) 728-730
- (18) Birch, B.J. et al., *J. Chem. Ed.*, 55:11 (1978) 740-741.
- (19) Birger Jensen, J., *Acta Chem. Scand.*, 26:10 (1972) 4031-4040.
- (20) Blum, R., Fog, H.M., *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 485-488
- (20a) Bond, A.M. et al., *Anal. Chim. Acta*, 208 (1988) 195-206
- (21) Brand, M.J.D., Rechnitz, G.A., *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1172-1177
- (22) Brezinski, D.P., *Talanta*, 30:5 (1983) 347-354
- (23) Buck, R.P., *Anal. Chem.*, 46:5 (1974) 28R-50R
- (24) Buck, R.P., *Anal. Chem.*, 48:5 (1976) 23R-39R
- (25) Buck, R.P., *Anal. Chem.*, 50:5 (1978) 17R-29R
- (26) Buffle, J. et al., *Chimia*, 25 (1971) 223
- (27) Buffle, J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972) 427-438
- (28) Buffle, J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972) 439-446
- (29) Burman, J.O., Johansson, G., *Anal. Chim. Acta*, 80 (1975) 215-221
- (30) Caceci, M.S., *J. Chem. Ed.*, 61:10 (1984) 935-936
- (31) Camman, K., "Working with Ion-Selective Electrodes", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, N.Y. (1979)

- (32) Carr, P.W., *Anal. Chem.*, 43 (1971) 425-430
- (33) Carr, P.W., *Anal. Chem.*, 44 (1972) 452-456
- (34) Cheng, F.W., *Microchemical Journal*, 27 (1982) 401-407
- (35) Coetzee, C., Bosson, A., *Anal. Chim. Acta*, 56 (1971) 321-324
- (36) Covington, A.K., Robinson, R.A., *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 219-223
- (37) Covington, A.K., "Ion-Selective Electrode Methodology, Vol. 1 & 2", CRC Press, U.S.A. (1979)
- (38) Craggs, A. et al., *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 541-542
- (39) Dahmen, E.A.M.F., "Electroanalysis", Elsevier Science Publishing Co. Inc., The Netherlands (1986)
- (40) Davis, D.G., *Anal. Chem.*, 44:5 (1972) 79R- 84R
- (41) Deák, E., "Proceedings of the 3rd. Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred 1980", E. Pungor, ed., Elsevier, U.S.A. (1981) 203-213
- (42) Denis Rice, T., *Anal. Chim. Acta*, 151 (1983) 383-389
- (42a) Denis Rice, T., *Talanta*, 35:3 (1988) 173-178
- (43) Durgaprasada, R., *Indian Journal of Technology*, 11 (1973) 17-20
- (43a) Dürselen, L.J.F. et al., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1455-1458
- (44) Durst, R., Taylor, J., *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1375
- (45) Durst, R., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 931-935
- (46) Durst, R., May, E., Taylor, J., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 977-978
- (47) Durst, R.A., ed., "Proceedings of a Symposium Held at the Natl. Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, January 30-31, 1969", NBS Publication 314, U.S.A. (1969)
- (48) Dutsch, S. et al., *Anal. Chem.*, 57 (1985) 578-580

- (49) Ebel, E., Krömmelbein, R., *Z. Anal. Chem.*, 264 (1973) 342-347
- (50) Eckfeldt, E.C., Procter, W.E., *Anal. Chem.*, 43 (1971) 332-337
- (51) Efsthathiou, C.E., Hadjiloannou, T.P., *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1525-1528
- (52) Emara, M.M. et al., *J. Chem. Ed.*, 56:9 (1979) 620-621
- (53) Eriksson, T., *Anal. Chim. Acta*, 58 (1972) 437-444
- (54) Fayez El-Tarras, M., Amer, M.M., Mitwally, F.H., *Analytical Letters*, 14(A16), (1981) 1297-1309
- (55) Ferry, D. et al., *Analusis*, 12:2 (1984) 90-95
- (56) Fieldly, T., Nagy, K., *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1299-1303
- (57) Florence, T., *J. Electroanal. Chem.*, 31 (1971) 77-86
- (58) Fogh-Andersen, N., Siggard-Andersen, O., *Clin. Chem.*, 30:11 (1984) 1842-1845
- (59) Frant, M.S., Ross, J.W., *Science*, 154 (1966) 1553-1555
- (60) Frant, M.S., Ross, J.W., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 855-861
- (61) Frant, M.S., *Anal. Chem.*, 44 (1972) 2227-2230
- (62) Frazer, J.W., et al., *Anal. Chem.*, 47 (1975) 869-875
- (63) Frazer, J.W. et al., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 855-861
- (64) Freiser, H., ed., "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Vol. 1", Plenum Press, U.S.A. (1978)
- (65) Freiser, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, 82 (1986) 1217-1221
- (66) Freiser, H., *Pure & Applied Chem.*, 59:4 (1987) 539-544
- (67) Fricke, O.H., *Anal. Chem.*, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 259R-275R
- (68) Fry, B., Taves, D., *J. Lab. Clin. Med.*, 75 (1970) 1020-1025

- (69) Gadzekpo, V.D.Y., Christian, D., *Anal.Chim.Acta*, 164 (1984) 279-282
- (69a) Glazier, S.A. et al., *Talanta*, 35:3 (1988) 215-219
- (70) Goodfellow, G.I., Midgley, D., Webber, H.M., *Analyst*, 101 (1976) 848-855
- (71) Gran, G., *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 559-577
- (72) Gran, G., *Analyst*, 77 (1952) 661-671
- (72a) Gran, G., *Anal. Chim. Acta*, 206 (1988) 111-123
- (73) Gratzl, M. et al., "Proceedings of the 4th.Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred", E.Pungor, ed., Elsevier, U.S.A. (1984) 417-427
- (74) Guilbault, *Ion-Selective Electrode Revue. Vol 1* (1979) 139-143
- (75) Gupta, A. et al., *Anal.Chim.Acta*, 171 (1985) 351-355
- (76) Hansen, E.H., Lamm, L.G., Ruzička, J., *Anal.Chim.Acta*, 59 (1972) 403-426
- (77) Hansen, E.H., Ruzička, J., *Anal.Chim.Acta*, 72 (1974) 365-373
- (78) Hansson, I., *Deep-Sea Research*, 20 (1973) 479-491
- (79) Hansson, I., Jagner, D., *Anal.Chim.Acta*, 65, (1973) 363-373
- (80) Harsányi, K. et al., *Talanta*, 31:8 (1984) 579-584
- (81) Harsányi, E.G., Tóth, K., Pungor, E., *Anal.Chim.Acta*, 161 (1984) 333-341
- (82) Harwood, J.E., *Water Res.*, 3 (1969) 273-280
- (83) Hefter, G., *Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry*, 39 (1972) 345-355
- (84) Hendler, R., et al., *Rev.Sci.Instrum.*, 54:12 (1983) 1749-1755
- (85) Horvai, G., Tóth, K., Pungor, E., *Anal.Chim.Acta*, 82 (1976) 45-54

- (86) Horvai, G. et al., *Z. Anal. Chem.*, 292 (1978) 132-134
- (87) Horvai, G. et al., *Anal. Chim. Acta*, 113 (1980) 287-294
- (88) Horvai, G. et al., *Anal. Chim. Acta*, 113(1980) 295-299
- (89) Horvai, G., Pungor, E., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1988-1990
- (89a) Horvai, G., Tóth, K., Pungor, E., *Anal. Chim. Acta*, 216 (1989) 163-176
- (90) Hulanicki, A., Trojanowicz, M., *Anal. Chim. Acta*, 68 (1974) 155-160
- (91) Hulanicki, A., et al., *Anal. Chim. Acta*, 69 (1974) 409-414
- (92) Hulanicki, A., Lewenstam, A., *Talanta*, 33 (1976) 661-665
- (93) Hulanicki, A., Lewenstam, A., *Talanta*, 24 (1977) 171-175
- (94) Hulanicki, A., "Proceedings of the 3rd. Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred, 1980", E. Pungor, ed., Elsevier, U.S.A. (1981) 103-121
- (94a) Hulanicki, A. et al., *Mikrochim. Acta*, III (1988) 119-129
- (95) Ingman, F., Still, E., *Talanta*, 13(1966) 1431-1442
- (96) IUPAC, "Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1977", Blackwell Sci. Pub., Great Britain (1978)
- (96a) IUPAC, "Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1987", prepared ofr publication by Henry Freiser & George H. Nancollas, 2nd. ed., Blackwell Scientific Publications, Great Britain (1986)
- (97) Ivaska, A., *Talanta*, 27 (1980) 161-164
- (98) Jain, R., Schultz, J., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 141-147
- (99) Johansson, A., *Talanta*, 20 (1973) 80-102
- (100) Johansson, A., Gran, G., *Talanta*, 105 (1980) 802-810

- (101) Kamo, N. et al., *Talanta*, 24 (1977) 111-115
- (102) Kamo, N. et al., *Talanta*, 27 (1980) 205-208
- (103) Karlberg, B., *Talanta*, 22 (1975) 1023-1027
- (104) Khalil, S.A.H., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Analytical Letters*, 19 (1986) 1809-1830
- (105) Kissa, E., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1445-1448
- (106) Koryta, J., Stulik, K., "Ion Selective Electrodes", 2nd. ed., Cambridge University Press, Great Britain (1983)
- (106a) Koryta, J., *Anal. Chim. Acta*, 206 (1988) 1-48
- (107) Krueger, J.H., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1445-1448
- (108) Ladenson, J.H., *Anal. Proc.*, 20 (1983) 554-556
- (109) Lehn, M.J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 97:9 (1975) 2532-2534
- (110) Lewenstam, A., Sokalski, T., Hulanicki, A., *Talanta*, 7 (1985) 531-537
- (111) Lindner, E., Tóth, K., Pungor, E., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1071-1078
- (112) Liteanu, C., Hopirtean, E., Popescu, I.C., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 2013-2019
- (113) Liteanu, C. et al., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 2010-2012
- (114) Liteanu, C. et al., *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1202-1209
- (115) Lindner, E. et al., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 808-810
- (116) Longhi, P. et al., *Analytical Letters*, 15(A20), (1982) 1606-1608
- (116a) Lukyanenko, N.G. et al., *Anal. Chim. Acta*, 215 (1988) 289-294
- (117) Ma, T.S., Hassan, S.S.M., "Organic Analysis using Ion Selective Electrodes. Vol. 1: Methods", Academic Press, U.S.A. (1982)

- (117a) Ma, S.C. et al., *Anal.Chem.*, 60 (1988) 2293-2299
- (118) Maas, A. et al., *Clin.Chem.*, 31:3 (1985) 482-485
- (119) Macaskill, J.B., et al., *Anal.Chem.*, 49 (1977) 209-212
- (120) Macca, C., Carkrt, M., *Anal.Chim.Acta*, 154 (1983) 51-60
- (120a) Malá, Z., Senkyr, J., *Talanta*, 35:7 (1988) 591-593
- (120b) Maj-Zurawska et al., *Talanta*, 35:4 (1988) 281-286
- (121) Măndru, I., *Rev. Roumaine Chim.*, 16:9 (1971) 1377-1385
- (122) Mangubat, E.A. et al., *Clin.Chem.*, 24 (1978) 635-639
- (123) Mascini, M., Muratori, M.T., *Ann.Chim.*, (1975) 287
- (124) Mascini, M., *Ion-Selective Electrode Rev.*, 2 (1980) 17-71
- (125) Mc Evoy, F.A., *Clin.Chem.*, 28:12 (1982) 2447-2448
- (126) Meier, P.C., *Anal.Chem.*, 57 (1985) 373-375
- (127) Metzger, E. et al., *Anal.Chem.*, 59 (1987) 1600-1603
- (128) Meyerhoff M.E., Fraticelli, Y.M., *Anal.Chem.*, 54 (1982) 27R-41R
- (129) Meyerhoff, M.E., Arnold, M.A., *Anal.Chem.*, 56 (1984) 20R-48R
- (130) Midgley, D., *Anal.Chem.*, 49 (1977) 1211-1218
- (131) Midgley, D., *Analyst*, 104 (1979) 248-257
- (132) Midgley, D., *Analyst*, 105 (1980) 1002-1005
- (133) Midgley, D., *Anal. Proc.*, (1980) 306-314
- (134) Midgley, D., *Ion-Selective Electrode Rev.*, 3 (1981) 43-104
- (135) Midgley, D., *Anal. Proc.*, (1984) 284-287
- (136) Mohan, M.S., Bates, R.G., *Clin.Chem.*, 21 (1975) 864-872

- (137) Mohan, M.S., Bates, R.G., NBS Spec. Publ. (U.S.) 450 (1977) 293
- (138) Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Selective Ion Sensitive Electrodes", Merrow Publishing Co., Great Britain (1971)
- (139) Moody, G.J., Thomas, D.R., *Ion-Selective Electrode Rev.*, 3 (1982) 189-208
- (140) Morf, W.E., "The Principles of ISE and of Membrane Transport", Elsevier Scientific Publishing Co., Budapest, Hungary (1981)
- (140a) Muller, M. et al., *Mikrochim. Acta*, III (1988) 283-290
- (141) Nicholson, K., Duff, E.J., *Analytical Letters*, 14(A7). (1981) 493-517
- (142) Oesch, U. et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82 (1986) 1179-1186
- (143) Oman, S., Godec, A., *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986) 347-356
- (144) O'Reilly, J., *J. Chem. Ed.*, 56:4 (1979) 279
- (145) Orion Res., *Newsletter*, I (1969) 27
- (146) Orion Res., *Newsletter*, II (1970) 5
- (147) Orion Res., *Newsletter*, II (1970) 7,8
- (148) Orion Res., *Newsletter*, II (1970) 42
- (149) Orion Res., *Newsletter*, II (1970) 49
- (149a) Orion Res., *Newsletter*, II (1970) 34
- (150) Orion Res., *Newsletter*, Jan.-Feb. (1971) 8
- (151) Orion Res., *Newsletter*, 3 (1971) 17
- (152) Ortolano, G.A., Terry, L., *Microchemical Journal*, 35 (1987) 269-280
- (153) Otto, M., *Anal. Chem.*, 57 (1985), 1511-1517

- (154) Parthasaraty, W. et al., *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972) 447-452
- (155) Perrin, D.D., Dempsey, B., "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman & Hall, London (1974)
- (156) Polianova, M. et al., *Analyst*, 110 (1985) 359-363
- (157) Popescu, I.C. et al., *Rev. Roum. Chim.*, 26 (1975) 397-406
- (158) Prestch, E. et al., "Proceedings of the 3rd. Symposium on Ion-Selective Electrodes. Mátrafüred 1980", E. Fungor, Ed., Elsevier, U.S.A. (1981) 315-325
- (159) Purdy, W.C., *Chemistry International*, 4 (1984) 14-18
- (160) Reboiras, M.D., Pfister, H., Pauly, H., *Biophys. Chem.*, 9 (1978) 37-46
- (161) Robinson, R.A., Duer, W.C., Bates, R.G., *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1862-1865
- (162) Ross, J.W., Frant, M.S., *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1900-1902
- (163) Rossoti, H., "Chemical Applications of Potentiometry", Van Nostrand Co. Ltd., London (1969)
- (163a) Rouilly, M. et al., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2013-2016
- (164) Ruzička, J., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, 63 (1973) 1900
- (165) Schmid, R.W., Reilley, C.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1966) 5513-5518
- (166) Schultz, F.A., *Anal. Chem.*, 43 (1971) 502-508
- (167) Schultz, F.A., *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1523-1524
- (168) Selig, W. et al., *Mikrochim. Acta*, (1975) 675
- (169) Selig, W., *Mikrochim. Acta*, (1973) 87
- (170) Sellers, N.G., Caruso, J.A., *J. Chem. Ed.*, 50:8 (1973) 547-549

- (171) Senkyr, J., Petr, J., "Proceedings of the 3rd. Symposium on Ion Selective Electrodes, Mátrafüred 1980", E. Pungor, Ed., Elsevier, U.S.A. (1981) 327-337
- (172) Senkyr, J., Kouril, K., *J. Electroanal. Chem.*, 180 (1984) 383-393
- (173) Siggard-Andersen, O., Durst, R.H., Maas, A.H.J., *Pure & Appl. Chem.*, 56:5 (1984) 567-594
- (174) Simon, W. et al., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 428 (1984) 279-285
- (175) Slanina, J. et al, *Anal. Chim. Acta*, 112 (1979) 45-54
- (176) Smid, J.R., Kruger, B.J., *Analyst*, 111 (1986) 467-470
- (177) Smith, M.J., Manahan, S.E., *Anal.Chem.*, 45 (1973) 836-839
- (178) Solsky, R.L., *Anal.Chem.*, 60 (1988) 106R-113R
- (179) Stuart, J.L., Duff, E.J., *Analyst*, 105 (1980) 1098-1103
- (179a) Suzuki, K. et al., *Anal.Chem.*, 60 (1988) 1714-1721
- (180) Takahari, T., Kosaka, M., *Japan Analyst*, 25 (1976) 192
- (181) Thode, J. et al., *Clin.Chem.*, 33:10 (1987) 1811-1813
- (182) Thomas, R.F., Booth, R.L., *Environ. Sci. Technol.*, 7 (1973) 523-526
- (183) Torrance, K., *Analyst*, 99 (1974) 203-210
- (183a) Tóth, I. et al., *Talanta*, 35:10 (1988) 783-788
- (184) Trojanowicz, M., *Talanta*, 26 (1979) 985-986
- (185) Uemazu, I., Umezawa, Y., *Anal.Chem.*, 55 (1983) 386-388
- (186) Van Lente, F., *Laboratory Medicine*, 15:3 (1984) 165-170
- (186a) Vasconcelos, M., Machado, A., *Analytical Letters*, 21:11 (1988) 1987-2002
- (187) Vesely, J., Jensen, O.J., Nicolaisen, B., *Anal. Chim. Acta*, 62 (1972) 1-13

- (188) Vesely, J., Weiss, D., Stulik, K., " Analysis with Ion-Selective Electrodes", Ellis Horwood Ltd. Publishers, England (1978)
- (189) Villa, A. E., *Analyst*, 104 (1979) 545-551
- (190) Walters, F.H., *Analytical Letters*, 17 (A15), (1984) 1681-1691
- (191) Warren, T. B., Bresson, D.J., *Anal. Chim. Acta*, 63 (1973) 165-173
- (192) Westcott, C., *Anal. Chim. Acta*, 86 (1976) 269-271
- (193) Winkelman, J. et al., *Clin.Chem.*, 30:3 (1984) 482-484
- (194) Wolf, H.V., *Experientia*, 29 (1973) 241-249
- (195) Zipper, J.J. et al., *Anal.Chem.*, 46 (1974) 2111-2118