

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

---



MONOGRAFIA SOBRE ELECTRODOS  
SELECTIVOS DE IONES.

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

MARIA EUGENIA ALONSO BARQUERA

MEXICO, D. F.

1973

1267



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE : ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ  
VOCAL : MANUEL P. GUERRERO FERNANDEZ  
SECRETARIO : FRANCISCO ESPARZA HERRADA  
1er. SUPLENTE : ENRIQUE JIMENEZ RUIZ  
2do. SUPLENTE : ALFREDO BUTTENKLEPPER BARZ  
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : U.N.A.M.  
SUSTENTANTE : MARIA EUGENIA ALONSO BARQUERA  
Maria Eugenia Alonso Barquera  
ASESOR DEL TEMA : DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA  
[Signature]

Dedico este trabajo a mis Padres con profundo agradecimiento por el valioso patrimonio que representa.

A mi Esposo con especial cariño por el apoyo que me brindó.

Al Dr. Francisco Esparza H. como gran amigo.  
A todos mis maestros y amigos.

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

El impacto que han causado los electrodos selectivos de iones en la química de las soluciones, puede compararse al ocasionado por el laser en la Física Óptica.

Debido a que las soluciones forman parte de todos los organismos vivientes y cubren la mayor parte de la superficie terrestre, no es sorprendente que una nueva arma experimental capaz de medir la composición iónica de estas soluciones adquiera una gran importancia.

Los electrodos selectivos de iones miden la actividad de éstos en solución, con una considerable sensibilidad y selectividad. Estas mediciones se efectúan de manera rápida, sin destruir las muestras y pueden llevarse a cabo de manera continua y automáticamente, por ello pueden usarse ampliamente en estudios químicos, medidas biomédicas, para determinar la contaminación atmosférica, en la investigación de océanos y en el control industrial.

Históricamente, el desarrollo de los electrodos selectivos de iones se inició con los electrodos de vidrio, poco a poco los investigadores fueron relacionando la composición del vidrio con la selectividad del electrodo. En un principio la selección de la composición se hacía de manera empírica y así se llegó a obtener electrodos de vidrio sensibles a cationes. Los primeros investigadores consideraron a los electrodos de vidrio como una membrana permeable al ion hidrógeno; sin embargo pronto se llegó a la conclusión que los electrodos selectivos de iones constituidos por membranas de vidrio eran también permeables a cationes mono y divalentes y que esta selectividad se relacionaba con la

composición del vidrio, sin embargo su respuesta era limitada por lo que fue necesario experimentar con materiales nuevos, obteniéndose así una gran variedad de electrodos; el desarrollo de éstos ha conducido a renovarse el interés en el mejoramiento de las técnicas de medida y equipo asociado

Después de prolongados estudios e investigaciones se han encontrado nuevos materiales para la elaboración de membranas que han resultado ser de gran utilidad, como ejemplo de éstas tenemos las constituidas por sólidos inorgánicos, tales como fluoruro de lantano, sulfuro de plata y haluros de plata, que pueden utilizarse directamente o en combinación con una matriz de material inerte; resinas orgánicas líquidas intercambiadoras de iones como soluciones viscosas de compuestos organofosforosos que requieren de membranas de soporte para elaborar así electrodos estables.

En la práctica los materiales cristalinos puros y otros compuestos inorgánicos que pueden aprovecharse como membranas para electrodos son escasos pero muy efectivos, mientras que los intercambiadores de iones líquidos son útiles para determinar un gran número de iones pero generan electrodos con selectividad moderada.

Con estas características los electrodos selectivos de iones ofrecen dentro de la química analítica un gran campo de desarrollo, tanto a nivel de investigación de laboratorio como en el aspecto comercial.

## FUNDAMENTOS TEORICOS

### 1. MODELO DE NERNST

Es importante señalar que los electrodos selectivos de iones miden las actividades y no las concentraciones iónicas.

En base a esto el modelo de Nernst nos servirá de fundamento para el estudio teórico de estos electrodos (3).

Si consideramos una media celda, constituida por un metal ( $M^0$ ) en contacto con una solución que contenga iones del metal ( $M^{+n}$ ), tendremos un electrodo. En este sistema hay un desequilibrio ya que el número de iones por unidad de volumen en el metal es diferente al número de iones en la solución y por lo tanto habrá una tendencia natural a establecer un equilibrio mediante dos fenómenos principales:

- a) La presión electrolítica de solución ( $P$ ), que nos representa la tendencia del metal a disolverse.
- b) La presión osmótica ( $\pi$ ), que manifiesta la tendencia de los iones de la solución a pasar al estado reducido, es decir a formar parte del metal.

Este fenómeno puede ser violento en un sentido o en otro; si las diferencias entre  $P$  y  $\pi$  son grandes el proceso será irreversible, pero si son pequeñas el proceso será reversible.

$P > \pi$	.....	proceso de oxidación
$P < \pi$	.....	proceso de reducción
$P = \pi$	.....	sistema en equilibrio

Si se analiza un fenómeno de reducción del tipo:



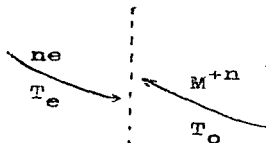
en donde:

$M^{+n}$  : nos representa los iones.

$ne$  : es el número de electrones libres del metal que se dirigen a la interfase.

$M^{\circ}$  : nos representa el estado reducido.

En la interfase se realiza un doble trabajo que corresponde a:



- Un trabajo eléctrico ( $T_e$ ) realizado por los electrones del metal que se dirigen a la interfase.
- Un trabajo osmótico ( $T_o$ ) realizado por los iones de la solución que se dirigen a la interfase.

Debido a que éstos son dos aspectos del mismo fenómeno, tendremos:

$$T_e = T_o$$

A su vez el trabajo eléctrico es igual a la carga transportada ( $Q$ ) por el potencial ( $V$ ).

$$T_e = Q \times V$$

En donde la carga transportada ( $Q$ ) será igual al-



número de electrones (n) por la carga transportada por un -  
ion que es el faraday (F) y que es igual a 96500 coulombs.

$$Q = nF$$

Efectuando las sustituciones correspondientes la-  
expresión para trabajo eléctrico nos quedará:

$$T_e = nFV$$

Debido a que la diferencia de potencial (V) gene-  
rada por el proceso es igual a la fuerza electromotriz ori-  
ginada en el proceso de reducción ( $E_{cr}$ ) tendremos:

$$T_e = nFE_{cr} \quad (a)$$

Para obtener la expresión del trabajo osmótico, -  
( $T_o$ ), consideraremos que las soluciones diluidas se compor-  
tan como gases, lo que nos permite aplicar la teoría de -  
Van't Hoff.

$$\begin{aligned} PV &= RT \quad \dots\dots \text{en gases} \\ \pi V &= RT \quad \dots\dots \text{aplicado a soluciones} \end{aligned}$$

en donde:

$\pi$  : presión osmótica

V : volumen molar

El trabajo que se realiza en este caso es de tipo  
presión por volumen y la causa del fenómeno será dp, para -  
un proceso reversible.

$$dT_o = Vdp$$

Sustituyendo el valor del volumen molar tendremos

$$dT_o = \frac{RT}{P} dp$$

$$dT_o = RT \int_p^{\pi} \frac{dP}{P}$$

$$T_o = RT \ln \frac{\pi}{P} \quad (b)$$

De la expresión

$$\pi V = RT$$

$$\pi = RT \cdot \frac{1}{V}$$

Sabemos que el recíproco del volumen molar es la concentración por lo que:

$$\pi = k [M^{+n}]$$

En donde  $[M^{+n}]$  es la concentración iónica nominal de la solución.

Sustituyendo el valor de  $\pi$  en la ecuación (b) tendremos:

$$T_o = RT \ln \frac{k [M^{+n}]}{P} \quad (c)$$

Debido a que el trabajo eléctrico es igual al trabajo osmótico e igualando las ecuaciones (a) y (c) tendremos:

$$nFE_{cr} = RT \ln \frac{k [M^{+n}]}{P} \quad (d)$$

Como nos interesa conocer el potencial del electrodo ya que será el resultado cuantitativo del análisis del fenómeno, despejaremos la fuerza electromotriz de la ecuación (d) quedándonos:

$$E_{cr} = \frac{RT}{nF} \ln k + \frac{RT}{nF} \ln [M^{+n}] - \frac{RT}{nF} \ln P \quad (e)$$

Esta ecuación nos representa un modelo bastante alejado de la realidad ya que para su deducción se introdujo el modelo  $PV = RT$  que es irreal, por lo que es necesario modificarla sustituyendo la concentración por la actividad que resulta ser el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) por la concentración nominal.

$$a_{M^{+n}} = \gamma [M^{+n}]$$

Arreglando los términos de la ecuación (e) y sustituyendo el valor de la concentración tendremos:

$$E_{cr} - \frac{RT}{nF} \ln k + \frac{RT}{nF} \ln P = \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}} \quad (f)$$

De la ecuación anterior los términos

$$\frac{RT}{nF} \ln k = \text{constante}$$

$$\frac{RT}{nF} \ln P = \text{constante}$$

Por lo que la ecuación (f) puede reducirse a:

$$E_{\text{electrodo}} - E_{\text{referencia}} = \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}} \quad (g)$$

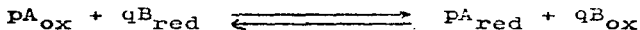
$$E_{M^{+n}, M^{\circ}} - E^{\circ}_{M^{+n}, M^{\circ}} = \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}}$$

En donde  $E^{\circ}$  es el potencial estandar de reducción, que es una propiedad del sistema metal-solvente.

$$E_{M^{+n}, M^{\circ}} = E^{\circ}_{M^{+n}, M^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}} \quad (h)$$

La última expresión (h) nos representa la ecuación de Nernst.

De la misma manera podemos analizar desde el punto de vista cinético una reacción de oxido-reducción.



Obteniendo de ella el valor de la constante de equilibrio (K) tendremos:

$$K = \frac{(a^p_{A_{\text{red}}})_{\text{eq}} \cdot (a^q_{B_{\text{ox}}})_{\text{eq}}}{(a^p_{A_{\text{ox}}})_{\text{eq}} \cdot (a^q_{B_{\text{red}}})_{\text{eq}}}$$

En cualquier otro momento fuera del equilibrio o sea que  $\Delta G \neq 0$

$$Q = \frac{a^p_{Ared} \cdot a^q_{Box}}{a^p_{Aox} \cdot a^q_{Bred}}$$

Para mostrar que tan lejos está la reacción del equilibrio.

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K \quad (i)$$

Como ya se vió anteriormente

$$T_e = nFE_c = \text{Trabajo útil}$$

Este trabajo eléctrico o trabajo útil se realiza a expensas de la energía libre del sistema.

$$\begin{aligned} -\Delta G &= nFE_c \\ E_c &= -\frac{\Delta G}{nF} \end{aligned}$$

Sustituyendo el valor de  $\Delta G$  que se obtuvo en la ecuación (i) tenemos:

$$E_c = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (j)$$

Sustituyendo en la ecuación (j) los valores de K- y Q:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a^p_{Ared})_{eq}}{(a^p_{Aox})_{eq}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a^q_{Box})_{eq}}{(a^q_{Bred})_{eq}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^p_{Ared}}{a^p_{Aox}} - \\ &- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^q_{Box}}{a^q_{Bred}} \end{aligned}$$

Arreglando términos:

$$E_c = E^{\circ}_A + E^{\circ}_B - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^p_{Ared}}{a^p_{Aox}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^q_{Box}}{a^q_{Bred}}$$

$$E_c = E^{\circ}_A + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^p_{Aox}}{a^p_{Ared}} - E^{\circ}_B + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^q_{Box}}{a^q_{Bred}}$$

$$E_c = E_A - E_B \quad (k)$$

En donde  $E_A$  y  $E_B$  son los potenciales de cada una de las medias celdas en el sistema de oxidación-reducción, si uno de éstos es el potencial estandar tendremos:

$$E_{M^{+n}, M^{\circ}} = E^{\circ}_{M^{+n}, M^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}}{a_{M^{\circ}}}$$

$$a_{M^{\circ}} = 1$$

$$E_c = E_{red} - E_{ox}$$

Por último analizaremos el fenómeno desde un punto de vista termodinámico y consideraremos dos soluciones de concentraciones nominales  $c_1$  y  $c_2$ , tomando en cuenta las siguientes propiedades termodinámicas:

$$\begin{aligned}
 PV &= RT \\
 G &= H - TS \\
 H &= E + PV \\
 G &= E + PV - TS
 \end{aligned}$$

Al diferenciar esta última expresión tenemos:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Como de acuerdo a la primera ley de la termodinámica:

$$dq = dE + PdV$$

entonces:

$$dG = dq + VdP - TdS - SdT$$

Como de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica:

$$dq = TdS$$

entonces:

$$dG = VdP - SdT$$

Cuando el trabajo se realiza a temperatura constante

$$dG = VdP \quad \text{lo que nos representa el trabajo osmótico de la solución.}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad P_2 > P_1$$

Si se sustituye el valor del volumen que se despeja de la relación  $PV = RT$ , la ecuación anterior nos quedará

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Siendo  $\Delta G$  la energía libre asociada a la diferencia de composición de las soluciones en contacto.

La relación entre las presiones puede igualarse a la relación entre las concentraciones

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{c_2}{c_1}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Este modelo se acerca a la realidad si se expresa en términos de actividad.

$$\Delta G = RT \ln \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$-\Delta G = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Esta última expresión implica que la disminución de energía libre depende de la relación de las actividades.

Como el trabajo eléctrico es el trabajo útil rea-



lizable por el sistema:

$$-\Delta G = T_e = nFE_c$$

Al igualar las dos últimas expresiones tendremos:

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = nFE_c$$

y despejando el valor de la fuerza electromotriz

$$E_c = \frac{RT}{nF} \ln a_1 - \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

Si se mantiene una de las actividades fijas tendremos:

$$E_c + \frac{RT}{nF} \ln a_2 = \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$E_c + E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$E_c = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

La última expresión nuevamente nos representa el modelo de Nernst.

## 2. ELECTRODOS DE VIDRIO

En base a la ecuación de Nernst, el potencial de los electrodos de vidrio es proporcional al logaritmo de la

actividad del ion hidrógeno, o a la actividad del ion metálico

$$E \propto \ln a_{H^+}$$

$$E \propto \ln a_{M^+}$$

Para establecer la igualdad correspondiente es necesario considerar todos los potenciales fijos en el sistema como el potencial del electrodo de referencia, el potencial de unión líquida etc, (3).

Este potencial en mezclas de dos o mas cationes monovalentes se ve afectado por diferentes parámetros, entre ellos los de mayor importancia son: la composición del vidrio cuya influencia es decisiva en la selectividad del electrodo y la relación de selectividad que es una constante empírica que corresponde a la medida cuantitativa de la preferencia del electrodo por el ion que se cuantifica, en comparación con los otros iones presentes.

Debido a la importancia de las relaciones de selectividad al valorar el potencial en una solución que contenga dos o más cationes Eisenman derivó una ecuación para calcularlas.

Para una mezcla del ion hidrógeno y otros iones la ecuación nos quedaría (4):

$$E_H - E_A = - \frac{RT}{nF} \ln K_{HA}$$

El primer término ( $E_H$ ) nos representa el poten -

cial del electrodo medido en una solución 0.1 M de ácido clorhídrico,  $E_A$  es el potencial de la membrana medido cuando la concentración de iones hidrógeno tiende a ser cero en una solución que contenga un catión  $A^+$  y un anión  $X^-$  y la  $K_{HA}$  es la relación de selectividad para los iones  $A^+$  y  $H^+$ .

Uno de los descubrimientos más importantes al respecto fue que el electrodo de vidrio no necesita contener las especies iónicas para las cuales el electrodo es selectivo.

Para una mezcla binaria de cationes monovalentes la ecuación correspondiente será (5):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( a_A^{1/n} + K^{1/n} a_B^{1/n} \right)^n$$

En la ecuación anterior  $a_A$  y  $a_B$  representan las actividades de los cationes A y B; K y n son constantes empíricas que dependen de la composición del vidrio.

### 3. ELECTRODOS DE MEMBRANA LIQUIDA

Si la superficie de un electrodo de membrana líquida consiste únicamente de un solvente puro inerte ( $CCl_4$ ) no es posible establecer un potencial y por consiguiente observar respuesta alguna hacia cationes o aniones, pero éste puede sensibilizarse hacia el ion hidrógeno o hacia algun ion metálico disolviendo un reactivo puro (HA) o un quelato metálico (MAN) en el solvente, por ello puede concluirse que las especies electroactivas del tipo HA, MAN y  $M^+AN^-$  son las responsables en la determinación de la función del electrodo. El potencial que surge en la interfase es debido a la diferencia de los potenciales químicos de las es-

pecies en la fase orgánica y en la fase acuosa (6).

El potencial del electrodo estará dado por la siguiente ecuación:

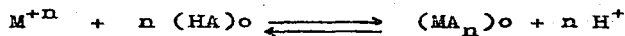
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a)_w}{(a)_o}$$

donde:

(a)<sub>w</sub> : actividad de las especies iónicas (H<sup>+</sup>, M<sup>+n</sup>...) en la fase acuosa

(a)<sub>o</sub> : actividad de las especies iónicas presentes en la forma de (HA, MA<sub>n</sub> ...) en la fase orgánica.

Si un electrodo de membrana líquida se pone en contacto con una solución acuosa que no solo contenga iones hidrógeno sino también iones metálicos, capaces de formar quelatos con la especie electroactiva (HA) de la fase orgánica de la membrana, la reacción que ocurre quedaría representada de la siguiente manera:



y el potencial del electrodo correspondería a la ecuación:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln K \frac{[M^{+n}]}{[MA_n]_o}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [MA_n]_o + \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln [M^{+n}]$$

#### 4. ELECTRODOS IMPREGNADOS CON PRECIPITADO.

El comportamiento de estos electrodos se puede interpretar sobre la base del equilibrio de intercambio de precipitado. En soluciones que contengan mas de un ion, cada ion toma parte en la reacción de intercambio y juntos determinan el valor del potencial.

La ecuación que nos representa el potencial del electrodo será (4) :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_i \sum K_{ik} \cdot \frac{a_k}{a_i}$$

en donde:

$a_i$  y  $a_k$  : actividades de los iones  $i$  y  $k$

$n$  : número de iones que toman parte en la reacción de intercambio.

$K_{ik}$  : constante de selectividad para el ion  $k$

$K_{ii}$  : constante de selectividad para el ion  $i$

Las constantes de selectividad de estos electrodos pueden determinarse sobre la base de los valores de la fuerza electromotriz obtenidos en la solución muestra.

Esto se realiza de la siguiente manera:

En soluciones que contengan una cantidad constante del ion por cuantificar y al variar las cantidades del otro ion presente, se obtienen los valores correspondientes a la fuerza electromotriz, despues se grafican éstos con los valores correspondientes al  $-\log c_x$  en donde  $c_x$  es la concentración del otro ion presente en la muestra. Del pun-

to de inflexión de la curva puede determinarse la concentración en la cual este ion empieza a influir en el electrodo y esta relación es igual a la constante de selectividad (5)

Esta constante de selectividad (K) puede expresarse también como una función de los productos de solubilidad que se incorporan en la membrana.

Si se supone que la composición de los dos precipitados es  $(I_j)_n$   $(I_k)_m$  y  $(I_j)_a$   $(I_l)_b$  donde a, b, n y m son constantes de estequiometría y  $S_{ji}$  y  $S_{jk}$  son los respectivos productos de solubilidad y si los iones que forman parte integral del precipitado tienen valencia unitaria, la ecuación correspondiente a la constante de selectividad será:

$$K_{ik} = \frac{S_{ji}}{S_{jk}}$$

Definiéndose como la relación del producto de solubilidad de los precipitados en la membrana formados por los iones investigados.

## 5. SELECTIVIDAD Y SENSIBILIDAD.

Estas dos propiedades están íntimamente relacionadas. Obviamente una gran relación de selectividad que favorezca al ion por cuantificar permitirá que la actividad de tal ion se mida con un mínimo de interferencias. Lo que no siempre coincide es que una gran relación de selectividad corresponda a una idéntica sensibilidad.

Esto se debe a dos razones principales que son:

a) Siempre hay un punto para cada electrodo en el cual, la contribución al potencial medido por parte de otros iones o especies del solvente llegan a ser una fracción apreciable del potencial total y el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Nernst no se sigue observando. El efecto de un incremento en la magnitud de la relación de selectividad, despreciando otros factores contribuyentes es suprimir esta medida límite.

Se desea que la relación de selectividad sea máxima aun cuando deben tomarse en cuenta otras características favorables al electrodo como estabilidad térmica y rapidez de respuesta.

b) Estos electrodos selectivos de iones funcionan mediante un proceso de intercambio iónico en la interfase electrodo-solución. La magnitud de la relación de selectividad está ligada a la constante de equilibrio para este proceso de intercambio, por lo que una gran relación de selectividad significará que el electrodo tiene preferencia por el ion en cuestión. Como resultado solo pequeñas concentraciones de este ion se requieren en la fase de la solución para mantener el equilibrio intercambiador iónico.

En la práctica el límite de la sensibilidad del electrodo puede llegar a ser tan baja tanto como se incrementa la relación de selectividad.

La estabilidad del electrodo está relacionada a la selectividad. Se ha encontrado que la mayoría de los electrodos selectivos de iones presentan variaciones en los valores que se obtienen para la fuerza electromotriz de 0.05 mV o más. Es conveniente distinguir entre las variaciones en la fuerza electromotriz debido a los cambios en la constante ( $E^\circ$ ) y a los fenómenos que ocurren en la interfase electrodo-solución, sin embargo no siempre es posible es

tablecer el origen de una variación.

Por lo que respecta a las modificaciones ocasionadas por la constante  $E^\circ$ , pueden detectarse por un cambio a lo largo del eje de la fuerza electromotriz de la curva de calibración; el segundo tipo, se revela por una alteración en la pendiente de la misma.

Para los electrodos que permiten un transporte - electrolítico apreciable por ejemplo los de matriz inerte - impregnados de precipitado y los de membrana líquida, los cambios sustanciales en el parámetro  $E^\circ$  pueden indicar contaminación de la solución interna o ruptura de la membrana. En los electrodos de vidrio pueden deberse a la deshidratación excesiva, a un microcrack y a cambios estructurales en la red cristalina del vidrio (1).

En general, si el electrodo está en buenas condiciones puede hacerse poco con respecto a las variaciones de  $E^\circ$ , excepto esperar a que el equilibrio se restablezca o calibrar el electrodo en intervalos frecuentes.

Por lo que se refiere al fenómeno en la interfase electrodo-solución, puede disminuirse por acondicionamiento del electrodo, este procedimiento varía dependiendo del electrodo.

Se ha encontrado que los electrodos impregnados - de precipitado y los de membrana líquida, se benefician depositándolos en soluciones moderadamente diluidas del ion - primario; esta inmersión posiblemente conduce en el primer caso a la formación de una capa adsorbida de iones y facilita en el segundo la hidratación apropiada del disco inerte.

El establecimiento de una capa hidratada en la superficie de los electrodos de vidrio es esencial para su -



funcionamiento correcto. Esta observación es aplicable tanto a los electrodos sensibles al pH, como a los de cationes. El establecimiento de una capa hidratada madura depende de la composición del vidrio y puede requerir pocas horas o varios días (1).

Un electrodo nuevo debe sumergirse en una solución de concentración moderada de un electrolito fuerte que contenga al ion primario, al menos durante veinticuatro horas, durante este tiempo las capas superficiales de la red cristalina del vidrio sufren un fenómeno de hidratación y si el catión por medir es diferente del catión o cationes en el vidrio, el intercambio iónico entre la solución y la capa hidratada se efectuará para satisfacer el equilibrio de distribución necesario de iones a través de la interfase

Como se ha visto las características dinámicas de estos electrodos se mejoran con un acondicionamiento apropiado y también es necesario considerar la selección de los buffer, los electrolitos y solventes que se van a utilizar

## 6. ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS

Pueden consturirse una gran variedad de membranas de estructura definida y es importante examinar determinadas características en ellas como: la presencia o ausencia de sitios de intercambio iónico, la libertad de movimiento de estos sitios de intercambio, el grado de disociación y sus propiedades químicas.

En una membrana homogénea pueden considerarse cuatro mecanismos de transporte iónico que son:

- a) Mecanismo de colisión (esencialmente de fricción)
- b) Mecanismo de brinco
- c) Mecanismo de acarreo

d) Mecanismo por arrastre de solvente.

Debemos considerar la influencia que ejercen los alrededores sobre la membrana a través de la presencia de capas inmóviles, barreras de alta energía y estructuras macro moleculares particulares.

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a su estructura como se indica en la Tabla I.

A. Membranas libres de sitios de intercambio.

Estas membranas se caracterizan porque el número de cargas iónicas es casi nulo, todas las especies cargadas en este sistema son libres para cruzar la interfase membrana-solución. Las membranas de este tipo pueden formarse con cualquier material inerte que sea capaz de formar una fase-inmiscible con la fase de la solución. Estas membranas pueden ser un sólido como parafina o cuarzo o un líquido como benceno o aceite con silicones (7).

Por ejemplo en un aislante típico como es el cuarzo se ha demostrado experimentalmente que las energías de activación son menores para la migración de cationes monovalentes que para los aniones o cationes de mayor carga.

B. Intercambiadores iónicos sólidos.

Si a un aislante se le añaden grupos que puedan disociarse, como por ejemplo óxido de sodio, el aislante se convierte en una membrana de intercambio iónico con sitios fijos, en la cual la conducción eléctrica es electrolítica.

Los sitios de intercambio iónico son los grupos que pueden disociarse y que se encuentran fijos en la matriz y por lo tanto no pueden cruzar la interfase membrana-

TABLA I.

**Membranas**

1. Libres de sitios de intercambio

Sitios fijos  
I.I. sólidos

disociados

Orgánicos

Inorgánicos

asociados

Orgánicos

Inorgánicos

2. Intercambiadoras  
iónicas

Sitios móviles  
I.I. líquidos

disociados: solventes con -  
constante dieléctrica alta y  
ácidos o bases fuertes.

asociados: solventes de con-  
stante dieléctrica baja.

3. Membranas Biológicas

solución. Las especies permeables con los contra-iones, que neutralizan la carga de los sitios de intercambio y los contra-iones cuyo signo es el mismo que el de los sitios de intercambio.

La matriz puede ser un mineral inorgánico o una resina orgánica y lo que constituye la principal variable es el diámetro de los poros.

Si los poros son suficientemente anchos, pueden desprejiciarse las interacciones que hay entre los iones en el poro y los sitios de intercambio que recubren las paredes del poro (?). De esta manera las propiedades de la membrana se determinan por el movimiento de los iones en una fase homogénea que es una solución acuosa.

Cuando el tamaño del poro es muy pequeño (menos de 10 Å de diámetro), de tal manera que no hay líquido acuoso dentro del poro; la migración se efectúa solamente de sitio a sitio como en una matriz anhidra.

En el caso de los intercambiadores iónicos sólidos de poro ancho, los contra-iones y los sitios de intercambio se consideran totalmente disociados a diferencia de los de poro angosto en los que se consideran asociados.

### C. Intercambiadores iónicos líquidos.

Si se disuelve un ion orgánico insoluble en agua en una membrana libre de sitios de intercambio, se obtiene una membrana de intercambio iónico del tipo líquido, cuyos sitios de intercambio son móviles, estos sitios de intercambio están constituidos por grupos cargados en la molécula orgánica.

La situación en este tipo de intercambiadores es más sencilla, la membrana puede considerarse como una sola-

fase, pero surgen dos nuevas propiedades:

- a) Los sitios de intercambio no estan anclados en la matriz y pueden cruzar la interfase membrana-solución y participar en reacciones que se realicen en los alrededores.
- b) Debido a que los sitios de intercambio no se encuentran fijos, su concentración se modifica alrededor de la membrana y esto ocasiona cambios importantes en las propiedades de permeabilidad.

Estas membranas intercambiadoras de iones del tipo líquido pueden obtenerse usando cualquier solvente inmiscible con el agua, los intercambiadores aniónicos mas utilizados son aminas primarias, secundarias y terciarias, mientras que los intercambiadores catiónicos son ácidos alquilfosfóricos.

#### D. Membranas biológicas.

Desde el punto de vista estructural las membranas biológicas son muy delgadas (50 a 100 Å de grueso), su estructura consiste en una capa doble de lípidos que tiene grupos polares orientados hacia las fases acuosas y que se encuentra cubierta por capas de proteínas, polisacaridos o ambos. La región hidrocarbonada es acuosa.

### 7. PERMEABILIDAD IONICA.

La permabilidad iónica en los sistemas anteriores constituye un capítulo interesante en el que se examinará su dependencia de la estructura.

#### A. Membranas sólidas.

La permeabilidad iónica en una membrana sólida de

sitios de intercambio fijos está influenciada por los siguientes factores: (7)

- i ) El área del poro en la membrana
- ii ) La tortuosidad de los poros

Los dos primeros factores son puramente geométricos. Si se consideran las interacciones en las paredes del poro tendremos:

- iii) Interacciones entre los iones y el sitio de intercambio.
- iv ) Interacciones entre los iones y la matriz.
- v ) Arrastre de solvente dentro del poro.
- vi ) Propiedades químicas del intercambiador.

#### a. Membranas con sitios fijos disociados.

En este sistema, el diámetro del poro permite que la mayoría de los iones permeables se encuentren en movimiento; solo los factores (i), (ii) y (v) pueden considerarse importantes.

La característica sobresaliente en este sistema es el posible arrastre por el solvente debido a un fenómeno de ósmosis anómalo.

#### b. Membranas con sitios fijos asociados.

Los factores que más influyen son: (iii) y (iv), especialmente las interacciones entre las especies móviles y los sitios de intercambio, con lo que puede alterarse las movilidades y el potencial químico estandar comparados con los valores característicos en soluciones acuosas.

Al disminuir el diámetro del poro el factor (v) puede desprejarse.

La diferencia entre los sistemas con sitios fijos disociados y los asociados es el factor (vi), ya que los primeros se caracterizan por tener propiedades químicas constantes, mientras que en los segundos las diferencias en el volumen molal parcial pueden ocasionar gradientes de presión dentro de la membrana o cambios en el volumen.

#### B. Membranas líquidas.

La diferencia entre una membrana líquida con sitios móviles de otra con sitios fijos estriba en la capacidad de rearrreglo de sus sitios de intercambio.

La permeabilidad iónica se caracteriza por las propiedades de la membrana que pueden medirse como la relación corriente-voltaje, flujo iónico y potencial de la membrana.

Tal vez la mejor distinción en este caso entre las membranas con sitios fijos de las de sitios móviles es la gran discrepancia entre las constantes de difusión para la membrana.

#### C. Membranas biológicas.

En este sistema la permeabilidad iónica se produce por un mecanismo de membrana con sitios móviles asociados utilizando las moléculas polares de lípidos como arrreadores móviles.

Se ha sugerido que la estructura de la membrana biológica tiene una subestructura micelar con los poros transversos y forrados con las cabezas de los grupos polares, en este caso el mecanismo podría ser de sitios fijos disociados o de sitios fijos asociados.

Experimentalmente la selectividad hacia cationes, está de acuerdo a la que existe en sistemas de poro angosto con sitios fijos.

Recientemente se ha llegado a la conclusión que - el comportamiento de las membranas biológicas es mas complejo.



# CLASIFICACION DE ELECTRODOS

Podemos dividir los electrodos selectivos de iones de la siguiente manera:

1. ELECTRODOS DE VIDRIO
  - A. Electrodos tipo pH
  - B. Electrodos sensibles a cationes monovalentes.
  - C. Electrodos sensibles a cationes divalentes.
  - D. Electrodos sensibles al ion sodio.
  - E. Propiedades iónicas selectivas de membranas de vidrio porosas con incrustaciones.
2. ELECTRODOS DE MEMBRANA LIQUIDA.
  - A. Electrodo selectivo de calcio
  - B. Electrodo selectivo para cationes divalentes
  - C. Electrodo selectivo para ion cúprico
  - D. Electrodo selectivo para aniones
3. ELECTRODOS DE MEMBRANA EN ESTADO SOLIDO.
  - A. Membranas de fluoruros de tierras raras.
  - B. Membranas de sulfuro de plata
  - C. Membranas de sulfuro de plata-haluro de plata
  - D. Membranas de sulfuro de plata-sulfuro del metal
  - E. Membranas de sulfuro de cobre
4. ELECTRODOS DE MEMBRANA HETEROGENEA
  - A. Resinas de intercambio iónico
  - B. Membranas de tipo de precipitado
    - a) Electrodos selectivos de haluros
      1. Electrodo selectivo para fluoruro
      2. Electrodos selectivos para cloruros, bromuros y yoduros.

- b) Electrodo selectivo para sulfuro.
- c) Electrodo selectivo para cianuro.
- C. Otros materiales.
  - a) Electrodo selectivo para haluros y sulfuro im -  
pregnados en grafito.

## 5. ELECTRODOS DE ENZIMAS

## 6. ELECTRODOS DE ANTIBIOTICOS

Los cuatro primeros tipos agrupan a la mayoría de los electrodos selectivos de iones mas importantes en el análisis potenciométrico en medios acuosos.

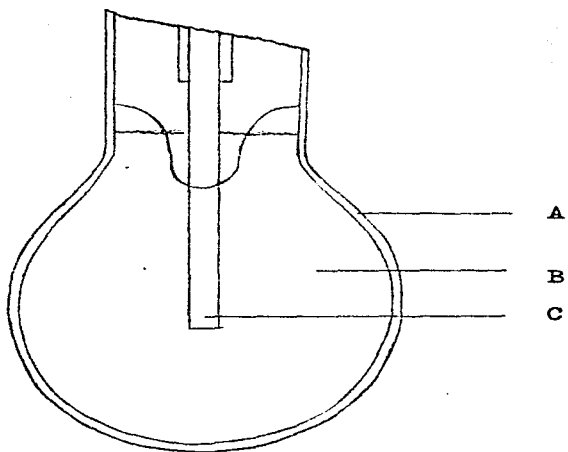
Todos parecen involucrar un proceso de cambio o intercambio de iones en el mecanismo de determinación del potencial, dando como resultado potenciales que pueden explicarse con la clásica ecuación de Nernst o sus modificaciones expandidas.

Los electrodos selectivos de iones representan para los químicos analíticos un valioso instrumento ya que no solo proveen medidas mas convenientes y exactas sino también porque contribuyen al conocimiento químico mediante el estudio de ellos mismos.

### 1. ELECTRODOS DE VIDRIO

Hay muchos tipos de electrodos de membrana de vidrio selectivos, la variable crítica entre ellos es la composición del vidrio; para obtener la respuesta característica deseada, debe seleccionarse la composición adecuada.

Los electrodos de vidrio tienen gran aceptación universal debido a que es posible valorar con ellos la concentración del ión hidrógeno, bajo una gran variedad de circunstancias; un esquema de él se presenta en la figura No I



- A : Membrana de vidrio  
B : Solución interna  
C : Electrodo de referencia

Figura No. I.- Esquema del electrodo de vidrio.

Los electrodos de vidrio se caracterizan por su especificidad y por la facilidad de manejo por lo que es muy ventajoso que este tipo de electrodos sea capaz de responder a otras especies químicas diferentes al ion hidrógeno. Sin embargo las propiedades de selectividad requeridas solo las presentan un número reducido de vidrios dando en este caso una respuesta satisfactoria a cationes de acuerdo a la ecuación de Nernst.

Uno de los factores importantes que determinan si un vidrio dará una respuesta adecuada como electrodo es la extensión de la superficie del vidrio que pueda hidratarse (1). Vidrios no higroscópicos como el cuarzo casi no tienen función como electrodo; el valor óptimo de higroscopicidad varía de 50 a 100 mg/cc.

Aun no se ha podido encontrar un método satisfactorio para predecir la selectividad del electrodo basándose en la composición del vidrio, aun cuando se han valorado muchos parámetros para diferentes composiciones (8).

El desarrollo práctico de los electrodos selectivos está sujeto a experimentos del tipo prueba-error.

Se han estudiado sistemas de dos y tres componentes y algunos sistemas con multicomponentes, sin embargo es posible la fabricación de electrodos de vidrio superiores con diferentes composiciones en el vidrio o con el uso de aditivos.

Se ha visto que si al sistema ternario simple representado por  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  se le añaden pequeñas cantidades de  $\text{CaO}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no se altera la función del electrodo, pero si se mejoran las propiedades físicas del vidrio. También se ha encontrado que el sodio, aluminio y silicio por sí, no son necesarios para la sensibilidad catiónica del electrodo, es decir que pueden reemplazarse por otros oxi-

dos, el  $\text{Na}_2\text{O}$  puede reemplazarse por  $\text{Li}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ ; el  $\text{SiO}_2$  por  $\text{GeO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

El efecto de aditivos que modifican la red cristalina del vidrio sobre las propiedades del electrodo se muestra en la Tabla II.

Estos electrodos dan muy buenos resultados en operaciones de rutina; en aplicaciones biológicas, pueden existir otras fuentes de error como son: la posibilidad de un efecto de las proteínas sobre el vidrio, sin embargo no se ha encontrado envenenamiento por los constituyentes del suero, líquido cefalo raquídeo u homogenado nervioso cuando los electrodos se sumergen por varias horas en estos líquidos, ya que han dado potenciales correctos inmediatamente en soluciones estándar.

Cuando se usan estos electrodos en sistemas biológicos intactos es necesario distinguir otras fuentes de diferencia de potencial eléctrico, tales como campos de potencial eléctrico cuyo origen está en la membrana o potenciales de difusión que pueden resultar de gradientes de concentración iónicos extracelulares.

En la Tabla III se muestra la composición de diferentes tipos de vidrios de acuerdo al catión para el cual se quiere que sea específico o selectivo (1).

La estructura general de este tipo de electrodos puede representarse con el siguiente esquema simplificado.

Solución interna	Capa de gel hidratada	Capa de vidrio seco	Capa de gel hidratada	Solución externa
---------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------	---------------------

La operación de electrodos de vidrio debe examinarse en términos de las propiedades de las capas que se forman alrededor del electrodo y de los procesos que tienen

TABLA II.

Composición del vidrio	Log. de la razón de selectividad K			Orden de selectividad
	Na <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>	
Na <sub>2</sub> O- 0.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6.3 SiO <sub>2</sub>	0.04	-1.04	-2.01	Na <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- 0.75Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6.5 SiO <sub>2</sub>	0.04	-1.62	-2.43	Na <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6.0 SiO <sub>2</sub>	-0.61	-2.94	-2.76	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- 1.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5.5 SiO <sub>2</sub>	-1.07	-3.78	-3.23	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>
Li <sub>2</sub> O- 0.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7.0 SiO <sub>2</sub>	0.07	-2.4	-1.96	Na <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>
Li <sub>2</sub> O- 0.75Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6.5 SiO <sub>2</sub>	-0.2	-3.39	-2.43	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- 0.5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7.0 SiO <sub>2</sub>	-1.82	-3 .04	-3.35	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup>
1.25Na <sub>2</sub> O- TiO <sub>2</sub> - 6.75SiO <sub>2</sub>	-4 .95	-5.54	-5.74	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- 0.75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6.65SiO <sub>2</sub>	-2.32	-3.99	-3.58	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>
Na <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 SiO <sub>2</sub>	-0.76	-3.3	-2 .82	H <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> > K <sup>+</sup>

TABLA III.

Principal c atión por medirse	Composición del vidrio	Selectividad característica	Comentarios
Li <sup>+</sup>	15%Li <sub>2</sub> O, 25%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60%SiO <sub>2</sub>	K <sub>Li<sup>+</sup></sub> / Na <sup>+</sup> 3 K <sub>Li<sup>+</sup></sub> / K <sup>+</sup> 1000	Es el mejor para Li en pre sencia de H <sup>+</sup> y Na
Na <sup>+</sup>	11%Na <sub>2</sub> O, 18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 71%SiO <sub>2</sub>	K <sub>Na<sup>+</sup></sub> / K <sup>+</sup> 2800 K <sub>Na<sup>+</sup></sub> / K <sup>+</sup> 300	pH de 11 pH de 7
Na <sup>+</sup>	10.4%Li <sub>2</sub> O, 22.6%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 67%SiO <sub>2</sub>	K <sub>Na<sup>+</sup></sub> / K <sup>+</sup> 10 <sup>5</sup>	Muy selectivo pero depen - diente del tiempo
K <sup>+</sup>	27%Na <sub>2</sub> O, 5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 68% SiO <sub>2</sub>	K <sub>K<sup>+</sup></sub> / Na <sup>+</sup> 20	
Ag <sup>+</sup>	28.8%Na <sub>2</sub> O, 19.1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 52.1%SiO <sub>2</sub>	K <sub>Ag<sup>+</sup></sub> / H <sup>+</sup> 10 <sup>5</sup>	Muy sensible y selectivo - pero de pobre estabilidad.
Ag <sup>+</sup>	11%Na <sub>2</sub> O, 18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 71%SiO <sub>2</sub>	K <sub>Ag<sup>+</sup></sub> / Na <sup>+</sup> 1000	Menos selectivo pero mas - confiable

lugar en la interfase.

Pueden existir capas intermedias adicionales en cualquiera de los lados de la capa de vidrio seco, pero para simplicidad se omite este caso.

En la práctica la capa de vidrio seco constituye la membrana (50 micrones) y las capas hidratadas varían en grosor de 50 a 1000 Å para los electrodos más utilizados, dependiendo de la higroscopicidad del vidrio. Cuando el electrodo seco de vidrio se sumerge en el medio acuoso, la membrana se hidrata y se hincha, después tiene lugar una disolución de la capa hidratada acompañada de hidratación posterior del vidrio seco para mantener así, el grosor de la capa hidratada a una constante.

La rapidez de disolución de la capa hidratada depende de la composición del vidrio y también de la naturaleza de la solución muestra y a su vez determina la vida media del electrodo que puede variar de semanas a varios años.

La capa hidratada debe estar presente (al menos en la superficie externa del electrodo) en los electrodos de vidrio para que operen correctamente en soluciones acuosas, debido a que el movimiento de los iones en el vidrio se favorece cuando este se encuentra hidratado. Por ejemplo el coeficiente de difusión para cationes monovalentes en vidrio hidratado es alrededor de  $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , que es cerca de  $10^3$  veces mayor que en vidrio seco (1).

Schwabe y Suschke (9) hicieron un estudio de las diferentes interpretaciones acerca del comportamiento electroquímico de los electrodos de vidrio.

El primer punto de vista corresponde a la teoría del potencial de adsorción, según la cual existe una capa de cationes especialmente iones hidrógeno en la superficie del vidrio en equilibrio con los iones en solución. El po -



tencial que se establece corresponde a la diferencia de los potenciales químicos entre los iones libres y los adsorbidos.

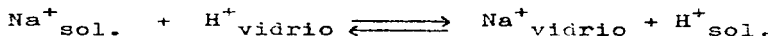
La teoría del potencial de membrana considera que el vidrio es una membrana permeable a los cationes, especialmente al ion hidrógeno y el potencial se debe a un potencial de difusión causado por la diferente movilidad de los cationes y los aniones en el vidrio.

La teoría mecánica estadística considera las uniones que existen entre los cationes, en especial la del ion sodio con el ion hidrógeno, tanto en el vidrio como en la solución. El cambio de los iones hidrógeno y sodio de una fase a otra se computa estadísticamente y el potencial del electrodo se debe a la diferencia en los potenciales químicos de los iones que tienden a alcanzar un equilibrio.

La teoría del potencial límite considera que el potencial establecido se debe a un equilibrio termodinámico entre la membrana de vidrio y la solución electrolítica.

Para estudiar la capa hidratada se han hecho experimentos con isotopos radioactivos, en 1961 Schwabe y Dahms (1) compararon la ganancia y pérdida de iones metálicos alcalinos en membranas de vidrio con superficie hidratada, con los potenciales desarrollados por los correspondientes electrodos de vidrio y encontraron que:

1) En la superficie del vidrio hidratado se lleva cabo el intercambio catiónico de acuerdo a la siguiente reacción:



Esto sucede cuando las membranas estan en contacto con una solución que contiene iones sodio. Los aniones no se intercambian. La dependencia del pH y el balance de -

masa del proceso de cambio del catión reclama el cambio de iones sodio solamente.

2) Se tomaron cantidades mayores que las necesarias del ion metal para cubrir una monocapa del vidrio, indicando la difusión del ion metal en la capa hidratada.

3) La toma de iones metálicos por el vidrio como función del pH puede relacionarse con las propiedades del vidrio del electrodo. Aún mas, el orden de selectividad del cambio iónico de una serie de iones metálicos alcalinos es el mismo que el orden de selectividad potenciométrico del vidrio del electrodo.

Recientemente Lengyel y colaboradores (8) encontraron que las fracciones mol de los iones metálicos (en un gran rango de pH) en la capa hidratada calculada de la medida de intercambio iónico son las mismas que las determinadas a partir del comportamiento potenciométrico del vidrio del electrodo. Esto indica que hay una relación de "causa a efecto" entre el proceso de cambio iónico en la capa de solución hidratada y el paso de determinar el potencial en el electrodo de vidrio.

Faltó a Eisenman mostrar que el potencial total en el electrodo de vidrio consiste en la suma algebraica de la contribución de los alrededores de la fase y del potencial de difusión.

La relación de selectividad ( $K$ ) se determina por la constante de equilibrio, ( $K_{ex}$ ) para el proceso de intercambio y por la razón de movilidad de los iones en la capa hidratada.

Desde un punto de vista analítico, cuando un electrodo responde de acuerdo a la ecuación de Nernst, cualquier cambio en la actividad del ion resultará en un cambio del potencial del electrodo.

Aun cuando es cierto que los iones hidrógeno sufren un intercambio a través de la interfase constituida por la capa de la solución hidratada, estos iones no penetran la membrana de vidrio bajo circunstancias normales. Schwabe y Dahms (1) demostraron con sus experimentos coulométricos que consisten en electrolisis prolongadas en bulbos de electrodos de vidrio llenos con tritio marcado, que si los iones hidrógeno penetraran la membrana, alguna fracción apreciable de la electricidad pasada durante la electrolisis debería tomarse en cuenta para el transporte de los iones hidrógeno; esto es, que debería encontrarse tritio del otro lado de la membrana. De hecho la cantidad de tritio que se encontró del lado no marcado nunca excedió al contenido natural de tritio en solución aun después de veinte horas de electrolisis a temperaturas elevadas.

Claro que una pequeña cantidad de corriente fluye durante la medición potenciométrica y por tanto deberá haber transporte de carga a través del sistema de membrana de vidrio.

La carga puede transferirse a través de la interfase o sea de la capa de solución hidratada mediante un cambio iónico y dentro de la capa hidratada por difusión.

Pero ¿Cómo puede transportarse la carga a través de la porción seca de la membrana de vidrio para completar el circuito?

La conducción electrónica puede descartarse ya que todos los experimentos hacen pensar que la corriente pasa a través de un mecanismo iónico.

Cuando un vidrio de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  se electroliza en condiciones anhidras, se forma bastante sodio metálico en el cátodo. La corriente es acarreada por las especies catiónicas de carga baja disponibles en cualquier clase de

vidrio. Ningun ion de sodio se mueve a traves de la membrana de vidrio seca y la carga se transporta por un mecanismo intersticial en el cual cada acarreador de carga solo necesita moverse unos pocos diámetros atómicos antes de pasar - su energía a otro acarreador, esto es aplicable a temperatura ambiente y en soluciones acuosas.

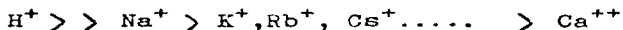
Los electrodos selectivos de iones también funcionan en amoníaco líquido y en sales fundidas. En estas últimas no hay capas hidratadas por lo que su función se disminuye pero si se retienen patrones de selectividad.

La membrana de vidrio lleva a cabo el cambio iónico y las funciones de difusión a temperatura ambiente, debido a que la resistencia eléctrica del vidrio disminuye a -- temperaturas elevadas y por tanto la movilidad de los iones se incrementa (1).

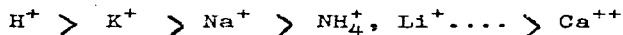
Hay tres subtipos comerciales de electrodos de vidrio, los detalles de construcción y composición del vidrio varían de un manufacturador a otro.

Atendiendo a su selectividad, pueden resumirse de la siguiente manera:

A) Tipo pH, cuyo orden de selectividad es:



B) Tipo sensible a cationes cuyo orden de selectividad es:



C) Tipo sensible al sodio cuyo orden de selectividad es:



Los dos últimos subtipos tienen considerable respuesta frente a cationes monovalentes como  $Tl^+$ ,  $Cu^+$ ,  $R_nH_{4-n}N^+$  y los parecidos.

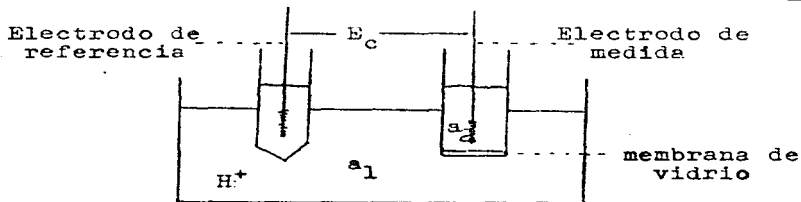
A excepción del ataque químico directo de iones como el fluoruro y algunos efectos secundarios a aniones de ácidos fuertes en soluciones fuertemente ácidas, los electrodos de vidrio casi no responden a aniones.

#### A. Electrodos tipo pH.

Experimentalmente se ha encontrado que los vidrios que contienen menos del 1% de  $Al_2O_3$  originan buenos electrodos de pH (1).

La principal aplicación de este subtipo de electrodo de vidrio es la determinación de la concentración de iones hidrógeno.

Se considerará para este caso, una pila de concentración, es decir dos medias celdas cuya única diferencia está en las actividades de las soluciones que las componen (3).



Estas dos medias celdas están unidas por un puente de unión líquida que generará un potencial de unión lí -

quida que generará un potencial de unión líquida.

Si se considera que  $a_1 > a_2$ , el potencial del sistema estará dado por la siguiente ecuación:

$$E_c = E_2 + E_L - E_1$$

en donde:

$E_c$  : Potencial de la celda.

$E_L$  : Potencial de unión líquida.

$E_1$  : Potencial de la media celda número 1.

$E_2$  : Potencial de la media celda número 2.

$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$E_c = \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_2}{a_1} + E_L$$

Si consideramos la actividad de la celda dos una constante tendremos:

$$E_c = A + 0.0591 \log \frac{1}{a_{H^+}} + E_L$$

$$E_c = (A + E_L) + 0.0591 \text{ pH}$$

$$\begin{aligned}
 B &= (A + E_L) \\
 E_c &= B + 0.0591 \text{ pH} \\
 \text{pH} &= \frac{-E_c + E_L}{0.0591}
 \end{aligned}$$

Si como se muestra en el esquema anterior el puente de unión líquida está constituido por una membrana de vidrio, la ecuación será:

$$\text{pH} = \frac{-E_q + E_c}{0.0591}$$

en donde:

$E_q$  : Potencial del electrodo de vidrio.

Del procedimiento anterior se deduce que:

$$\text{pH} = f(E_c)$$

#### B. Electrodo sensible a cationes monovalentes.

Experimentalmente se encontró que los electrodos de vidrio cuya composición era alrededor de 27 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 68 %  $\text{SiO}_2$  mostraban una respuesta preferente a cationes con el orden de selectividad ya mencionado (1).

El potencial que se desarrolla en presencia de dos tipos de cationes monovalentes está dado por la relación de Eisenman, Rudin y Casby (99):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (A^+ + KB^+)$$

En donde K es un parametro emírico denominado relación de selectividad.

Esta ecuación es válida para los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  en un rango de pH en el cual la concentración de iones hidrógeno es pequeña comparada con la concentración de los cationes mencionados.

Acerca de la selectividad de estos electrodos se sabe poco, aunque se relaciona con la energía libre de interacción de los iones con el solvente y la superficie del vidrio.

Las principales aplicaciones de este subtipo de electrodos pueden resumirse de la siguiente manera (10):

a) Medidas potenciométricas directas: En soluciones con un solo tipo de catión monovalente, estos electrodos se comportan de acuerdo a la ecuación de Nernst. A concentraciones muy bajas ( $< 10^{-4} \text{M}$ ), las desviaciones de la ecuación de Nernst se deben a contribuciones del solvente y del electrolito. Cuando las concentraciones catiónicas son muy elevadas su aplicación se ve limitada por consideraciones de actividad y solubilidad.

El pH de las soluciones muestra debe controlarse debido a que estos electrodos son sensibles al ion hidrógeno.

Las medidas potenciométricas directas se han utilizado mucho para determinar la concentración de iones metálicos alcalinos en una gran variedad de medios simples y complejos, por ejemplo el ion sodio en soluciones salinas - el ion potasio en suelos o en la determinación de iones plata.

b) Titulaciones potenciométricas: La determinación de los cationes monovalentes puede mejorarse considerablemente, -



cuando el electrodo de vidrio se utiliza para indicar el punto final de una titulación potenciométrica o algún otro proceso químico que origine la generación química o remoción del catión en cuestión.

Rechnitz y colaboradores (1) determinaron los siguientes cationes:  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Ag^+$  y  $NH_4^+$  mediante titulaciones potenciométricas, utilizando como titulante boro tereftaleno de calcio y observaron que podían determinarse con facilidad cantidades de estos cationes que fluctuaban entre los 14 a 120 mg.

c) Estudios de equilibrio: La aplicación más importante de los electrodos de vidrio sensibles a cationes está en los estudios de equilibrio iónico. Si estos electrodos responden únicamente a cationes monovalentes, los resultados pueden darnos suficiente información acerca de los procesos que involucren cambios en las concentraciones de equilibrio de los iones libres.

Se ha utilizado este tipo de medidas en un estudio de los quelatos de sodio del ácido etilendiaminotetraacético (1) y se llegó a la conclusión de la formación de un quelato de hidrógeno en solución neutra. Se ha extendido esta técnica al estudio de complejos débiles de metales alcalinos.

Estos estudios incluyen la medida directa de las actividades catiónicas en los estados de formación o ausencia de complejos y se encuentran limitados por la incertidumbre del potencial que desarrolla el electrodo.

d) En sistemas no acuosos: La información es casi nula en lo que se refiere al comportamiento en solventes no acuosos sin embargo, experimentos recientes (10) en mezclas de etanol-agua y acetona-agua han demostrado que los potenciales de los electrodos pueden predecirse por la ecuación de

Nernst aun en sistemas que contengan hasta un 90 % del constituyente orgánico. Las desviaciones que se observan, pueden explicarse en base a consideraciones de actividad y solubilidad.

Aun queda mucho por dilucidar acerca del mecanismo de respuesta y de la selectividad de estos electrodos, también se ha demostrado que en un futuro será posible seguir con ellos y estudiar así las velocidades de reacción de ecuaciones químicas.

### C. Electrodos sensibles a cationes divalentes.

Hay electrodos de vidrio que se han preparado y usado para medir concentraciones de cationes divalentes tales como:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ . Ciertos electrodos o combinaciones de éstos pueden utilizarse para determinar las actividades de cationes divalentes individualmente o la suma de las actividades de dos o mas cationes que se encuentren en solución, aun cuando esta tenga concentraciones moderadas de cationes monovalentes. La respuesta del electrodo no se ve afectada por la naturaleza de los aniones presentes (13).

Estos electrodos pueden utilizarse para determinar dureza en aguas, calcio y magnesio en agua de mar y calcio en orina principalmente.

En los primeros electrodos de vidrio, ya se había notado la existencia de cierta sensibilidad hacia cationes divalentes, pero los resultados que se obtenían no eran reproducibles por lo que su uso no pudo generalizarse. Sin embargo con estudios posteriores se llegó a la conclusión de que la selectividad iónica de estos electrodos estaba relacionada a la fuerza diferencial de unión de los cationes a la estructura del vidrio y se empezó entonces a trabajar-

con vidrios cuya composición se pareciera a los silicatos - cristalinos es decir los vidrios naturales, tales como obsidianas.

Estos electrodos experimentales estan constituido de tubos de vidrio, que contienen una solución de cloruro de potasio o ácido clorhídrico con un alambre de Ag/AgCl conectado a un amplificador. El vidrio sensible, se encuentra bajo la forma de una membrana en la parte baja del tubo.

Experimentalmente se ha visto, que el desarrollo de la sensibilidad hacia los cationes divalentes depende - aparentemente de la relación que guardan entre sí los óxidos mono, di y trivalentes en el vidrio. Estas proporciones se muestran en la Tabla IV.

La selectividad de los vidrios para los diferentes cationes depende de la naturaleza específica de los óxidos que se agregan al vidrio.

#### D. Electrodos sensibles al sodio.

Los vidrios con una composición de 11 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  - 18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 71 % de  $\text{SiO}_2$ , seleccionan al sodio con respecto a otros iones alcalinos (1).

Como se ha visto no es necesario llegar a composiciones muy elaboradas, sin embargo vidrios con una composición mas compleja con aditivos, dan electrodos con propiedades eléctricas y mecánicas superiores.

Para determinar la concentración de sodio en soluciones fisiológicas se ha reportado el uso de un electrodo de vidrio BH 104 (11), en el que se utilizan muestras de 2- a 3 ml, sin necesidad de efectuar diluciones, también se efectuaron algunos experimentos en sangre.

La mayoría de los experimentos se realizaron a -

TABLA IV

Composición de algunos vidrios sensibles a cationes divalentes

Componente	Muestras				
	NG-1	NG-3	NG-5	NG-6	Pyrex
SiO <sub>2</sub>	80.7	79	82.7	76	84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	9	7.8	8	1.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					10.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	0.2	0.3	0.2	
FeO	1.0	1.6	0.8	4.0	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.9
MgO	0.2	2.2	0.3	4.4	0.9
CaO	0.4	0.4	0.7	4.0	0.9
BaO					
Na <sub>2</sub> O	4.0	4.2	3.7	1.7	2.17
K <sub>2</sub> O	3.7	3.5	3.7	1.7	2.17

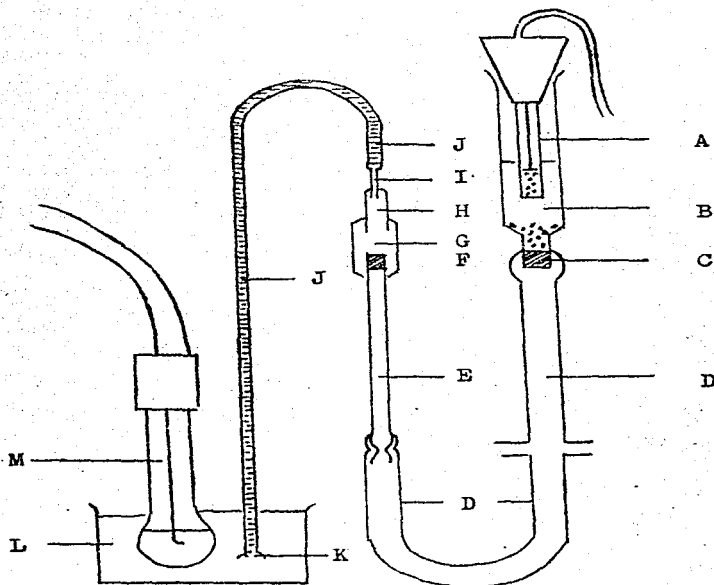
temperatura ambiente (20°C) y los resultados fueron reproducibles, pero cuando ésta se variaba de 25° a 37°, el abatimiento en los valores de la fuerza electromotriz obtenida - podía persistir doce horas.

Los electrodos sensibles al ion sodio son sensibles a la luz, causando una variación de 1 a 2 mV en la fuerza electromotriz al introducir el electrodo de la luz solar brillante al interior de una habitación, probablemente debido al efecto de la luz sobre el elemento de Ag-AgCl del electrodo.

En la figura No. II se muestra el dispositivo utilizado en estas mediciones.

Como un complemento al electrodo anterior, existe un electrodo sensible al ion potasio, hecho de vidrio BH 115 (12), que puede utilizarse para determinar concentraciones de iones potasio en soluciones que contengan de 110 a 180 meq/lt de ion sodio y de 2 a 9 meq/lt de ion potasio. Su aplicación es en el siguiente tipo de muestras.

- a) En soluciones con la misma concentración de iones sodio y con concentración conocida de iones amonio, la respuesta del electrodo es rápida y tiene una exactitud de 0.1 meq/lt de potasio, en soluciones que contengan mas de 2 meq/lt de éste.
- b) En soluciones que difieran en concentración de ion sodio y con concentración de amonio igual a cero o de valor constante.
- c) Para muestras de sangre puede utilizarse siempre y cuando se hagan las correcciones para iones sodio y amonio.
- d) No puede utilizarse para determinar la concentración de potasio en orina, debido a la variabilidad en la concentración de los iones sodio, amonio y del pH.



- M : Electrodo de vidrio sensible al sodio  
 A : Electrodo de referencia de calomel  
 B : Solución saturada de cloruro de potasio  
 C, F, K : Tapones de cerámica  
 D, G : Tubos de cloruro de polivinilo  
 E : Tubo de vidrio con tapón de cerámica  
 H : Tubo de vidrio que termina en capilar  
 I, J : Tubo capilar de polietileno  
 L : Muestra

De C a K se encuentra agar en el interior.

Figura No. II.- Esquema del electrodo de vidrio sensible al sodio.

## E. Propiedades iónicas selectivas de membranas de vidrio porosas con incrustaciones.

Una de las propiedades mas importantes de las membranas es su uso como electrodos para la detección iónica.

Bajo este concepto podemos definir al electrodo de vidrio como una membrana de vidrio muy fina que da lugar a un potencial eléctrico cuando se interpone entre dos soluciones, considerando que estas membranas intercambiadoras son del tipo no poroso.

Las membranas del tipo poroso son incapaces de tener selectividad frente a diferentes iones lo que las incapacita para que se utilicen como parte sensible de los electrodos, mientras que las no porosas si muestran selectividad iónica (14).

Carr y colaboradores (14,15) reportaron como consecuencia de sus experimentos que a medida que el tamaño del poro decrece, el comportamiento selectivo se aumenta.

A su vez Marshall y Bergman (16) observaron el efecto que tenía la temperatura sobre las propiedades electroquímicas de las membranas, reportando que la carga sobre éstas se incrementa, al aumentar la temperatura de secado de las mismas.

Los resultados obtenidos por Marshall, Bergman y Carr indican que la geometría del poro de la membrana (radio del poro, volumen del poro etc.) juega un papel muy importante en el comportamiento selectivo de las membranas.

De lo anterior se concluye que un sistema con muy poca porosidad da lugar a potenciales de concentración altos y por tanto exhibe mejor selectividad.

Bonner (17) en sus estudios de equilibrio de io -

nes monovalentes, llegó a la conclusión de que la selectividad del intercambiador iónico está relacionada a su contenido de agua.

Si los poros de la membrana son lo suficientemente grandes, se provee un medio acuoso, de tal manera que los cationes se encuentran tan hidratados dentro de los poros como en solución y en este caso la habilidad del intercambiador para distinguir entre los diferentes tipos de iones por las movibilidades iónicas en la solución libre es muy pobre. Es decir que en un medio altamente hidratado, la selectividad por un ion es tan pequeña que parecería como si el intercambiador no mostrara ninguna selectividad específica.

El volumen del poro hidratado de las membranas también se relaciona con la selectividad hacia cationes mono y divalentes. Marshall (16) efectuó estudios con ciertas membranas, sometiéndolas a diferentes temperaturas y de sus experimentos reportó que cuando las sujetaba a 490° perdían casi totalmente su selectividad por los cationes divalentes pero si las sometía únicamente a 350° tenían sensibilidad hacia iones mono y divalentes.

Parece ser que la selectividad por iones divalentes sobre los monovalentes se incrementa con la hidratación de la membrana.

El volumen del poro hidratado como se ha visto es un parámetro que debe considerarse para determinar el comportamiento selectivo de las membranas. Si la membrana es porosa y se encuentra altamente hidratada, estará sujeta a una invasión aniónica y su selectividad será muy pobre. Si el volumen del poro disminuye, la membrana empezará a distinguir entre los diferentes tipos de iones presentes, mejorando así su selectividad.



De las consideraciones anteriores podemos concluir que: --

Cuando una membrana separa dos soluciones de diferente composición, se desarrolla un potencial a través de la membrana debido a la desigual distribución de iones en la membrana y en la fase de la solución.

Si la solución que se encuentra de uno de los lados de la membrana se mantiene constante, entonces el potencial de la membrana medido será una función de las actividades iónicas de la solución que se encuentra del otro lado de la membrana.

A medida que un vidrio poroso va incrustándose, su volumen se reduce y los resultados obtenidos indican que al disminuir la porosidad en un electrodo de vidrio, su selectividad catiónica mejora.

De la misma manera su selectividad se incrementa mientras mayor sea el tiempo de incrustamiento o la temperatura de secado.

La selectividad por iones divalentes disminuye a medida que el tiempo de incrustamiento o la temperatura se elevan.

Al alcanzar un determinado grado de hidratación la membrana empieza a diferenciar entre cationes monovalentes y divalentes con preferencia a los primeros y a medida que la incrustación en los poros crece, la respuesta hacia iones divalentes casi se pierde mientras que la selectividad por iones monovalentes aumenta.

## 2. ELECTRODOS DE MEMBRANA LÍQUIDA.

El grado de selectividad de los materiales intercambiadores de iones en los electrodos selectivos se extendería, si éstos pudieran usarse en electrodos en estado líquido (18).

Los principales problemas que se oponen al desarrollo de electrodos de membrana líquida son mecánicos. Es necesario por ejemplo, que el líquido intercambiador esté en contacto electrolítico con la solución muestra y hasta ahora la mezcla de las fases líquidas se encuentra en un mínimo. El material intercambiador no debe ser tan soluble en la muestra para evitar una contaminación apreciable, su viscosidad debe ser lo bastante alta para prevenir el rápido paso a través de la interfase. Otras características deseadas para el intercambiador iónico incluyen estabilidad térmica y fotoquímica, costo moderado, disponibilidad en alta pureza, compatibilidad con el elemento interno de referencia y gran capacidad de intercambio (1).

Debido a todas estas condiciones que se requieren el desarrollo de este tipo de electrodos se ha restringido casi en su totalidad a laboratorios académicos.

Estos electrodos de membrana líquida están constituidos por un solvente inmiscible con el agua, en el cual se disuelve un compuesto iónico que tenga gran afinidad por la fase de la membrana.

Las propiedades de esta membrana son similares a las propiedades de una membrana sólida en lo que se refiere a la restricción en el movimiento iónico, el grado de selectividad y la habilidad para funcionar como electrodo específico iónico y se distingue por su solubilidad parcial en la fase acuosa y por el movimiento de los pares iónicos diso -

ciados en el interior de la membrana (19).

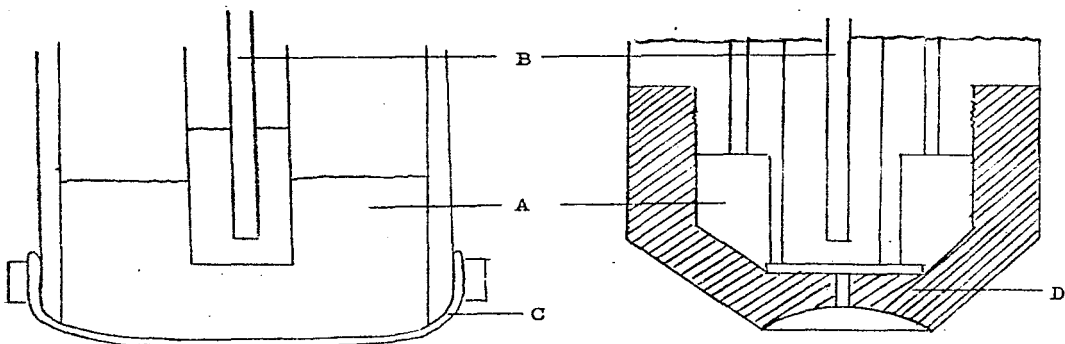
El proceso de transporte del ion a través de la membrana se divide en dos pasos (2):

- a) El movimiento del ion dentro de la fase de la membrana.
- b) El proceso mediante el cual el ion entra en la membrana.

Es obvio que el ion para el cual la membrana es permeable, pueda entrar a ésta y moverse. De esta manera una fase líquida puede servir como material para la membrana, la movilidad iónica en este caso no es problema ya que si el ion es capaz de existir en la membrana, será capaz de moverse por difusión, debido a esto la selectividad de la membrana deberá basarse en las restricciones de entrada a la interfase; la membrana deberá ser inmisible con el agua ya que estará en contacto con soluciones acuosas, su presión de vapor y constante dieléctrica deberán ser bajas para prevenir la evaporación y de alto peso molecular.

En la figura No. III se muestran dos esquemas de un electrodo de membrana líquida, en el primero el líquido que forma la membrana está contenido en un tubo de vidrio sellado con una membrana de dialisis de celulosa, que es permeable a todos los iones y que solo da soporte, la solución interna del electrolito acuoso se encuentra en forma de un tubo pequeño lleno con agar y con un electrodo de referencia de  $Ag-AgCl$ , estos electrodos se caracterizan por una alta resistencia y largo tiempo de respuesta debido a lo grueso de la capa de la fase orgánica. En el segundo esquema el líquido orgánico se fija en los poros de un disco delgado, el cual se hidrata. La cámara central se llena con el electrolito y un electrodo de referencia.

El estudio de este tipo de electrodos se inició con el estudio de una membrana con sitios móviles y cuya disociación era completa.



- A : Intercambiador orgánico líquido**  
**B : Electrodo de referencia**  
**C : Membrana de diálisis de celulosa**  
**D : Membrana porosa**

**Figura No. III.- Esquema del electrodo de membrana líquida.**

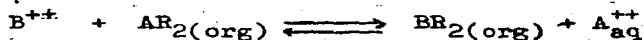
Como se mencionó anteriormente la membrana consiste de una fase homogénea ideal en la cual se disuelve un compuesto, el cual constituye los sitios de intercambio.

Ya que un ion no puede existir por si solo en la fase de la membrana, sin violar los requerimientos de electroneutralidad, es necesario proveer "entidades" cargadas con signo contrario al solvente. Estos iones deben tener un peso molecular alto para asegurar que la sal resultante será insoluble en agua.

En un sistema de membrana líquida estas "entidades" cargadas y el ion se mueven juntos a través de la fase de la membrana, realizándose un proceso de intercambio entre los iones de la sal y las "entidades" cargadas de la fase orgánica con los iones libres de la fase acuosa.

La selectividad del electrodo depende de este proceso de intercambio.

Para que el electrodo ofrezca una respuesta de acuerdo a la ecuación de Nernst hacia un ion A en presencia de un ion que interfiera B es necesario que la posición del siguiente equilibrio se desplace hacia la izquierda.

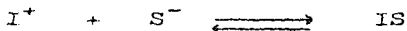


R nos representa la entidad cargada, esto es que este grupo forma un complejo más estable con el ion que se va a cuantificar que con cualquier otro ion de la muestra.

El sistema estudiado inicialmente era isotérmico y estaba constituido por una membrana que separaba dos soluciones homogéneas, el compuesto iónico (s) disuelto en la membrana se consideró que tenía una carga  $z = \pm 1$  y que tenía capacidad para moverse con libertad dentro de la membra

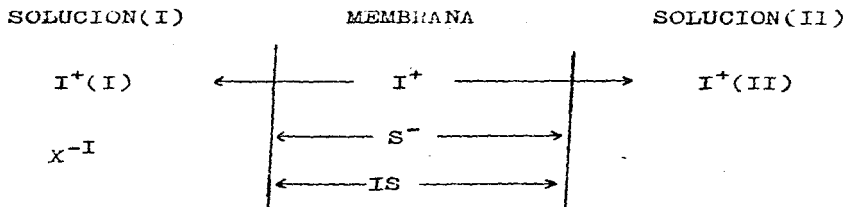
na. El sistema contaba también con un número  $n$  de especies-  
 contraiónicas monovalentes permeables (I) cuya carga era -  
 contraria a la del compuesto iónico disuelto y que tenía -  
 capacidad de cruzar libremente la membrana (20).

Se considera que las especies I y S se encuentran  
 en equilibrio químico en cada punto de la membrana con las-  
 especies asociadas IS a través del tipo de reacción:



indicando así que las reacciones que ocurren den-  
 tro de la membrana son aquellas en las que se forman comple-  
 jos electricamente neutros.

El esquema que nos muestra el sistema estudiado -  
 es el siguiente:



Los primeros compuestos que se estudiaron fueron-  
 sales con sitios iónicos, derivadas de di esteres del ácido  
 fosfórico, debido a que los iones fosfato y polifosfato for-  
 man complejos estables con el calcio pero no con el sodio -  
 ni con metales alcalinos, además contienen cadenas hidrocar-  
 bonadas fáciles de sintetizar.

Se estudiaron también grupos que contenían azufre esperando que mostraran selectividad para iones metálicos - pesados por la formación de sulfuros insolubles y complejos mercapto estables, pero experimentalmente se observó que es tos compuestos eran muy sensibles a la oxidación.

Para obtener electrodos selectivos de aniones, se utilizaron grupos con sitios cargados positivamente (2); se esperaba obtener así electrodos selectivos y muy sensibles. La clase más importante en esta categoría fueron los complejos de metales de transición con ligandos orgánicos voluminosos por ejemplo sales del tipo  $FeL_3(NO_3)_2$ , donde L es un ligando de fenantrolina substituido, también pueden utilizarse las sales de tetra alquil amonio.

Se han obtenido cuatro electrodos prácticos del tipo de membrana líquida que son: Electrodo selectivo para calcio, Electrodo selectivo para cationes divalentes, Electrodo selectivo para ion cúprico y los selectivos para aniones.

#### A. Electrodo selectivo para calcio.

En este compuesto se utiliza un compuesto organofosforoso de calcio y la composición de la membrana que separa el intercambiador de iones del medio ambiente exterior puede ser sintética o de vidrio poroso (1).

Las propiedades de estos electrodos estan practicamente determinadas por el material intercambiador iónico y la membrana inerte solo sirve para prevenir la mezcla de las fases.

La sensibilidad de estos electrodos a concentraciones bajas de iones calcio está limitada por la solubilidad finita del material intercambiador de iones en la solu-

ción muestra.

El rango de pH útil cubre la región de 5.5 a 11 - ya que en un pH superior hay interferencia debido a la formación del hidróxido de calcio, para el ajuste del pH deben utilizarse reactivos que no acomplejen al ion calcio por lo que no se recomiendan buffers de fosfato.

Se ha reportado también otro electrodo capaz de - medir la actividad del ion calcio en presencia de un exceso de iones sodio y potasio, este electrodo se construyó con - la sal cálcica del ácido dodecilsulfónico disuelto en el - n-octil fosfonato, la fase orgánica inmisible con el agua - forma la membrana líquida intercambiadora de iones (21).

Los aniones presentes en la solución muestra no - tienen efecto sobre la respuesta del electrodo, solo influ - yen en la disminución de la actividad del ion calcio a tra - vés de la formación de complejos o formación de par iónico. De los aniones estudiados solo el perclorato interfiere se - riamente.

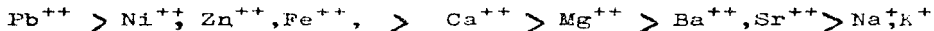
Los electrodos selectivos de calcio recientemente desarrollados del tipo de membrana líquida se estan utili - zando para mediciones analíticas y químicas. Sin embargo es - tan sujetos a serias limitaciones entre las que se encuent - ran principalmente la interferencia potenciométrica del ion hidrógeno que limita el rango de uso en medio ácido.

Rechnitz y Shatkay (22,23) han hecho numerosos es - tudios acerca de la selectividad de este electrodo, así co - mo determinaciones de la actividad del ion calcio (24,25 y 26) y medidas potenciométricas utilizando como titulante el EDTA y ácido nitrilotriacético (27). Con sus estudios - Collier (28) demostró que el electrodo selectivo de calcio - responde también a iones del tipo  $R-NH_3^+$



#### B. Electrodo selectivo para cationes divalentes.

Este electrodo está muy relacionado al electrodo-selectivo de calcio, su respuesta hacia el ion calcio y magnesio es muy similar (1). Su selectividad es la siguiente:



El rango de pH en el que puede utilizarse es similar al que corresponde al electrodo selectivo de calcio y se utiliza principalmente para medir dureza en aguas.

#### C. Electrodo para ion cúprico.

Este electrodo está designado para medir concentraciones muy bajas de iones cobre aun en presencia de aniones tales como: cloruros, bromuros y cloratos que forman sales de cobre solubles en el intercambiador de iones orgánico (1).

Las mas serias interferencias son los iones hidrógeno y ferroso, la respuesta al ion hidrógeno limita el rango de pH en la región ácida.

#### D. Electrodo selectivos para aniones.

Estos electrodos responden principalmente a los siguientes aniones: cloruros, cloratos y nitratos, su principio de operación es el mismo que el del electrodo selectivo de cationes, pero el líquido interno es un intercambiador de aniones (1).

Se ha encontrado que las sales orgánicas e inorgánicas del ion metil tricaprillil amonio disuelto en decanol funcionan muy bien como componentes de la fase orgánica -

de estos electrodos (29), pudiendo determinarse los siguientes aniones: Perclorato, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato, tiocianato, p-toluensulfonato, acetato, formato, propionato, oxalato y benzoato.

Coetzee (30) estudió una serie de electrodos que respondieron también a los aniones mencionados anteriormente.

### 3. ELECTRODOS DE MEMBRANA EN ESTADO SOLIDO.

El éxito de las membranas de vidrio como electrodos selectivos de cationes, descansa en el hecho de que la red cristalina del vidrio hidratado contiene sitios aniónicos, que son atractivos a cationes (1). Si un proceso de intercambio parecido pudiera establecerse en una membrana cuyo material tuviera sitios catiónicos, sería posible preparar electrodos selectivos aniónicos. Actualmente es fácil lograr obtener membranas intercambiadoras de iones que permitan el cambio ya sea de cationes o aniones; la dificultad estriba en que estas membranas muestran una selectividad suficiente entre aniones o cationes de una carga dada para que puedan utilizarse como electrodos prácticos.

El problema consiste en encontrar un material intercambiador de aniones que despliegue una selectividad apreciable entre aniones de la misma carga y que además tenga las propiedades adecuadas que permitan su fabricación dentro de un electrodo de membrana; la cantidad de los materiales químicos que satisfacen estas necesidades son muy limitados.

Un cristal puede utilizarse como membrana en un electrodo siempre y cuando sea estable mecánicamente, quími

camente inerte en la solución muestra y de baja solubilidad

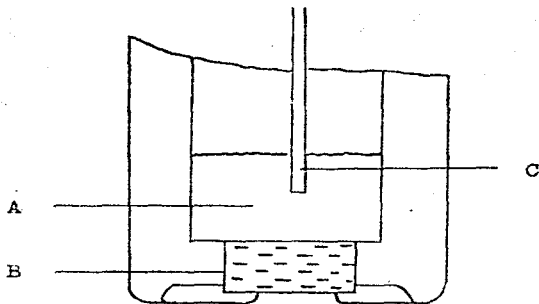
Existe la limitación de que muy pocos materiales cristalinos exhiben conductividad iónica a temperatura ambiente. La conducción en la fase del cristal se realiza mediante un proceso de defecto en la red cristalina, en el cual un ion móvil adyacente a una vacante se mueve a ésta. Esta vacante se considera ideal para un ion en particular - con respecto a su tamaño, forma y distribución de carga, es decir que no podrá admitir a otro ion que no sea el ion en cuestión, todos los demás iones son incapaces de moverse - y de esta manera no podrán contribuir al proceso de conducción. Su esquema se muestra en la figura No. IV.

La selectividad de estos electrodos se determina por el movimiento del ion que se va a cuantificar, mientras que los demás iones permanecen estáticos; las interferencias se deben a reacciones químicas que ocurren en la superficie del cristal.

Las propiedades de estos electrodos son muy atractivas, presentan muy buena selectividad y son compatibles con solventes orgánicos.

#### A. Membranas de fluoruros de tierras raras.

Uno de los mayores avances en la potenciometría analítica fue el desarrollo de los electrodos selectivos de iones cuya membrana está constituida por cristales inorgánicos (31). El primero y quizá mas importante de estos electrodos fue el elaborado por Frant y Ross (32) que utilizaron fluoruro de lantano para medir la actividad del ion fluoruro en solución. Este electrodo despliega una marcada selectividad por el ion fluoruro y la única interferencia de consideración es el ion hidróxido debido a la similitud en-



A : Solución interna

B : Membrana cristalina o impregnada de precipitado

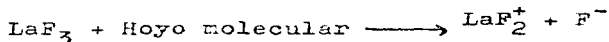
C : Electrodo de referencia

Figura No. IV.- Esquema del electrodo de membrana en estado sólido o de membrana heterogénea.

carga y radio iónico.

Los fluoruros de tierras raras son los únicos materiales cristalinos que se conocen con alta conductancia eléctrica, esto se debe a la movilidad iónica del fluoruro en la red cristalina.

En el caso del electrodo selectivo para fluoruro se pensó que la mayor contribución a la conductividad era la migración del anión fluoruro lo que se expresaría de la siguiente manera:



El análisis de la actividad del ion fluoruro es de gran importancia en el estudio de sus complejos en solución, su metabolismo en plantas y animales, en análisis de agua y en los líquidos del cuerpo.

Pueden utilizarse además del fluoruro de lantano ya mencionado los fluoruros de Nd Y Pr (33).

#### B. Membranas de sulfuro de plata.

En estos sistemas se utiliza un sulfuro de plata mezclado junto con otras sales de plata, formándose así un conductor iónico de baja resistencia en donde los iones plata son las especies móviles y cuyo producto de solubilidad es bajo; estas membranas son muy resistentes a agentes oxidantes y reductores y pueden fabricarse con gran facilidad en membranas policristalinas (2).

Sin embargo hay poca información acerca de este electrodo, se ha mencionado que está libre de interferencias de los siguientes aniones: sulfatos, cloruros, carbona

tos, hidróxidos y fosfatos.

Se menciona también su uso en soluciones alcali -  
nas (34) y puede utilizarse para detectar iones plata (35 ,  
36) o iones sulfuro (37).

#### C. Membranas de sulfuro de plata-haluro de plata.

Tanto el cloruro y el bromuro de plata son mate -  
riales iónicos conductores en donde la plata es la especie -  
móvil, estos electrodos sirven para la detección de haluros  
su desventaja es que necesitan utilizarse bajo condiciones  
constantes de iluminación, esto puede resolverse utilizando  
en las membranas una matriz de sulfuro de plata en donde se  
dispersa la sal de plata apropiada muy finamente dividida;  
como el sulfuro de plata es más insoluble que el correspon -  
diente haluro de plata, puede considerarse al primero como  
una matriz inerte a través de la cual los iones plata pue -  
den moverse (2).

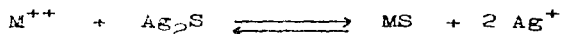
Hasta los estudios actuales no se ha encontrado -  
que estos electrodos posean ventajas sobre el tipo de mem -  
brana heterogénea, probablemente factores como durabilidad,  
rapidez de respuesta, propiedades mecánicas, etc. estable -  
cerán la superioridad entre unos y otros.

#### D. Membranas de sulfuro de plata-sulfuro del metal

El sulfuro de plata puede utilizarse como mate -  
rial para una matriz en conjunción con sulfuros de metales -  
para dar membranas selectivas al ion metálico del sulfuro -  
del segundo metal.

El sulfuro del metal debe reunir las siguientes -  
características: su producto de solubilidad debe ser mucho -

mayor que el del sulfuro de plata si no, no sería posible tener el sulfuro de plata presente en la superficie del electrodo y la reacción procedería a la derecha.



El valor del producto de solubilidad del sulfuro del metal debe ser lo suficientemente pequeño para que el nivel del ion metálico en la solución muestra producido por la solubilidad del sulfuro del metal sea relativamente pequeña con respecto a los niveles del ion que se esperan en la muestra (2).

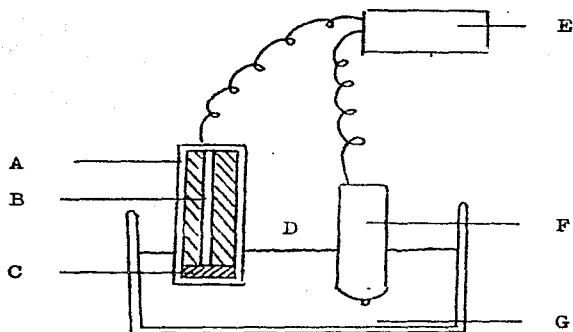
Entre los sulfuros que mas se han utilizado son el sulfuro de cobre, sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo (32).

#### E. Membranas de sulfuro de cobre.

Este electrodo consiste en una membrana de cerámica de sulfuro de cobre, en la figura No. V se presenta un esquema de él.

Se estudió en él la influencia de iones extraños - concluyéndose que interfieren el ion amonio en un pH superior a siete y también los iones plata y mercurio (II). Otros aniones y cationes comunes son tolerados y tiene buena selectividad por el ion cobre (II).

Esta electrodo se utilizó satisfactoriamente en un rango de temperatura de 0-80°C y los potenciales obtenidos estuvieron de acuerdo a la ecuación de Nernst, considerando el error experimental (38).

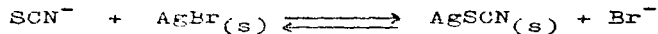


- A : Recubrimiento plástico  
 B : Alambre conductor  
 C : Membrana de cerámica de sulfuro de cobre  
 D : Aislante (Resina epoxi)  
 E : Aparato de pH  
 F : Electrodo de referencia  
 G : Solución muestra

Figura No. V.- Esquema del electrodo de membrana de sulfuro de cobre.



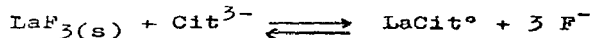
El tipo de interferencia en los electrodos de membrana en estado sólido se debe a que los haluros de plata reaccionan con el ion de la solución muestra formando una sal de plata mas insoluble (2).



Esta reacción no procede a menos que la relación de la actividad del ion sulfocianuro con respecto a la actividad del ion bromuro exceda al valor dado por la relación de los productos de solubilidad del sulfocianuro de plata con respecto al bromuro de plata.

Afortunadamente el electrodo no se dana irreversiblemente por la formación de una nueva fase sólida, ya que estas reacciones son reversibles exponiendo el electrodo a una concentración alta del ion apropiado.

En el caso de electrodos en los que se utiliza el cristal inorgánico como en el caso de los fluoruros de tierras raras se pueden formar complejos estables con alguno de los iones componentes de la membrana.



Cit: Citrato.

En la tabla V se muestra una síntesis de los electrodos de membrana en estado sólido.

ELECTRODOS DE MEMBRANA EN ESTADO SOLIDO.

---

Ion de terminado

Membrana

Interferencias principales

---

$F^-$ ,  $La^{+++}$

$LaF_3$

$OH^-$

$Cl^-$

$AgCl/Ag_2S$

$Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $OH^-$

$Br^-$

$AgBr/Ag_2S$

$I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$

$I^-$

$AgI/Ag_2S$

$S^{2-}$ ,  $CN^-$

$SCN^-$

$AgSCN/Ag_2S$

$Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$

$S^{2-}$ ,  $Ag^+$

$Ag_2S$

$Hg^{++}$

$CN^-$

$AgI/Ag_2S$

$I^-$ ,  $S^{2-}$

$Cu^{++}$

$CuS/Ag_2S$

$Hg^{++}$ ,  $Ag^+$

$Pb^{++}$

$PbS/Ag_2S$

$Hg^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{++}$

$Cd^{++}$

$CdS/Ag_2S$

$Hg^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{++}$

#### 4. ELECTRODOS DE MEMBRANA HETEROGENEA.

Es útil hacer una distinción entre membranas homogéneas y heterogéneas; las primeras corresponden a los electrodos de membrana en estado sólido y las últimas están - constituidas por un material inerte que da soporte a la fase activa del electrodo.

Es importante enfatizar que el término de membrana heterogénea se refiere a la composición del electrodo y no a su función.

Las propiedades del material con el cual se forma la matriz inerte que da soporte al material activo son: debe ser químicamente inerte y proveer las propiedades de adhesión correctas.

Entre las primeras membranas que se obtuvieron está la membrana parafinada de sulfato de bario realizada por Fischer y Babcock (39) en 1958; esta membrana se utilizó en la construcción de un electrodo útil en titulaciones potenciométricas y medidas de potencial de superficie.

Otros materiales que se han utilizado en la fabricación de estas matrices inertes son: parafina, colodión, - PVC (cloruro de polivinilo), poliestireno, polietileno y hu le siliconado; este último se ha encontrado que tiene muy - buenas cualidades hidrofóbicas, gran flexibilidad, resisten cia al agrietamiento y no se hincha en soluciones acuosas.

Es importante distinguir los diferentes tipos de materiales que pueden incorporarse en las matrices inertes - y las propiedades y usos de los electrodos que se forman.

A. Resinas de intercambio iónico.

Wyllie y Patnode (40,41) fueron los primeros que-

realizaron este tipo de trabajo.

Los experimentos iniciales se llevaron a cabo con una resina del tipo de fenol-formaldehido, en general las membranas se prepararon a partir de resinas termoplásticas y materiales intercambiadores artificiales.

Las membranas así elaboradas se utilizaron como parte activa de los electrodos y la respuesta de éstos fue conforme a la ecuación de Nernst.

#### B. Membranas de tipo de precipitado.

En el estudio de este tipo de membranas se encontró una manera muy satisfactoria de inmovilizar partículas muy finas de precipitado mediante una matriz de hule siliconado. Las membranas se preparaban por la polimerización catalizada del monomero de hule siliconado mezclado con el precipitado que constituía el material activo de la membrana.

Experimentalmente se observó que el tamaño más favorable de la partícula de precipitado era de 5 a 10 micrones (1) lo cual se lograba llevando a cabo la polimerización en presencia de aditivos orgánicos que retardan la nucleación secundaria. La relación de precipitación en la matriz es también muy importante y el valor óptimo es de 50 % en peso del precipitado.

Bajo estas circunstancias las partículas del precipitado estan en contacto una con otra dentro de la membrana y este contacto facilita el transporte de carga dentro de ella, si hay menos del 20 % del precipitado, el electro-

do no desarrolla una respuesta de acuerdo a la ecuación de Nernst.

Los materiales que se utilizan incluyen sales de metales ligeramente solubles y algunos quelatos metálicos.

Entre los principales que se pueden mencionar están:

- a) Electrodo selectivo de haluros que comprenden, el electrodo selectivo para fluoruro, bromuro y yoduro respectivamente.
- b) Electrodo selectivo para sulfuro.
- c) Electrodo selectivo para cianuro.
- d) Electrodo selectivo para cobre (II).

Los electrodos con matriz de hule siliconado tienen muchas ventajas entre las que se encuentran: Magníficas propiedades mecánicas, facilidad de manejo, efecto repelente al agua, etc.

Su principal utilidad está en la medida de actividades y concentraciones de especies aniónicas y su selectividad hacia varios aniones puede valorarse a partir de los productos de solubilidad de los precipitados formados con la plata.

- a) Electrodo selectivo de haluros.

Una propiedad importante de los electrodos de membrana impregnados con haluros de plata es su insensibilidad a cationes. La ausencia de un efecto catiónico sugiere que estos electrodos de membrana heterogenea funcionan como intercambiadores de aniones. Desde el punto de vista práctico estas observaciones implican que la medida del ion haluro puede llevarse a cabo sin tomar casi en cuenta las interferencias de cationes (1), sin embargo siempre debe mantenerse en mente la contribución de los cationes a la fuerza iónica.

nica de la solución su efecto sobre la actividad del ion haluro a través de la asociación iónica.

## 1) Electrodo selectivo para fluoruro.

En el desarrollo de estas membranas se examinó como material activo los fluoruros de torio, lantano y otras tierras raras, incorporandolas a una membrana de hule silicónado.

Para la preparación de estos electrodos es importante encontrar un precipitado o sea un sólido con producto de solubilidad muy bajo y de buena forma cristalina (42).

Todos los fluoruros de tierras raras forman precipitados gelatinosos por lo que fue necesario mejorar los métodos de precipitación convencionales.

Entre los fluoruros de tierras raras que se examinaron están: el fluoruro de torio, que es muy insoluble pero sus características de precipitación son muy pobres y los electrodos obtenidos no fueron selectivos para este ion

Las membranas con fluoruro de lantano se destruyeron fácilmente al sumergirlas en electrolitos fuertes y no respondieron a cambios en la concentración iónica.

Se prepararon membranas a partir de fluoruro de ytrio, fluoruro de cerio (III) y fluoruro de samario, pero no fueron selectivas para el ion fluoruro.

Por último se prepararon membranas con fluoruro de calcio y se obtuvieron electrodos que sí mostraron una respuesta selectiva al ion fluoruro.

## 2) Electrodo selectivo para cloruros, bromuros y yoduros.

Estos electrodos están constituidos por membranas

de hule siliconado impregnadas con los haluros de plata correspondientes que son ligeramente solubles.

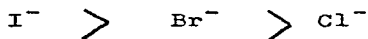
Para obtener la membrana se mezcla el precipitado insoluble con un polímero termoplástico, se termomoldea obteniéndose así una membrana rígida uniforme, los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza de 50 a 70 % en peso del haluro (43).

En la figura No. VI se muestra un esquema simplificado de este tipo de electrodos que pueden utilizarse en titulaciones potenciométricas aun con mezcla de solventes.

La operación de estos electrodos de membrana no se ha dilucidado por completo y se cree en la existencia de un mecanismo de adsorción e intercambio iónico en la interfase.

En la elaboración de la membrana, no es determinante la preparación de los precipitados de haluro de plata ni el tamaño de la partícula, el factor más importante es que la membrana tenga una superficie suave sin imperfecciones.

El orden de selectividad hacia los iones haluroes:



lo cual es paralelo al orden de solubilidad de los respectivos haluros de plata.

Estas membranas son realmente selectivas para aniones, esto se comprobó construyendo curvas de calibración con concentraciones conocidas de KI, BaI<sub>2</sub> y CeI<sub>3</sub> (44).

Con respecto a la selectividad potenciométrica del electrodo de membrana de yoduro en soluciones potásicas con

aniones comunes se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla VI.

Par de aniones	Relación de selectividad aparente	$\Delta$ mV efectiva
Br <sup>-</sup> / I <sup>-</sup>	2.1 X 10 <sup>2</sup>	140
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup> / I <sup>-</sup>	3.3 X 10 <sup>3</sup>	211
Cl <sup>-</sup> / I <sup>-</sup>	1.7 X 10 <sup>5</sup>	314
PO <sub>4</sub> <sup>=</sup> / I <sup>-</sup>	4.8 X 10 <sup>5</sup>	341
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / I <sup>-</sup>	1.6 X 10 <sup>6</sup>	372
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> / I <sup>-</sup>	3.2 X 10 <sup>7</sup>	451

Tabla VI.- Cuadro de selectividades potenciométricas del electrodo de membrana de yoduro a 30°C y solución de sales 10<sup>-1</sup> M.

En este caso la relación de selectividad se define como el resultado de relacionar las concentraciones que de cada anión se requieran para obtener la misma fuerza electromotriz en una celda bajo condiciones idénticas.

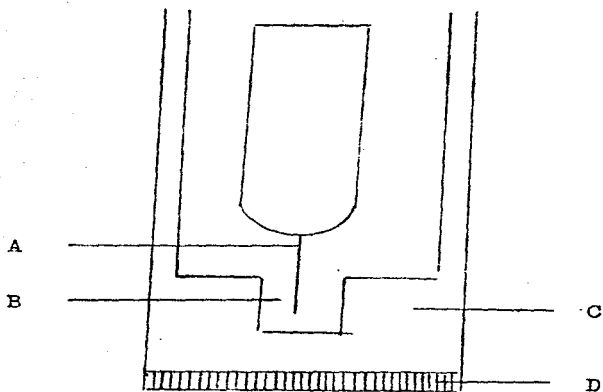
El valor de  $\Delta$ mV es la diferencia de la fuerza electromotriz en la celda, que se obtiene al comparar soluciones 10<sup>-1</sup>M de la sal de potasio del anión con el yoduro de potasio.

De acuerdo a lo anterior el orden de selectividad del electrodo fue:



Si se analiza una solución en la cual haya mez





- A : Electrodo de referencia
- B : Solución interna de haluro
- C : Cuerpo plástico del electrodo
- D : Membrana sensible al ion haluro

Figura No. VI.- Esquema del electrodo selectivo de haluros.

clas de haluros, los electrodos solo pueden utilizarse, dependiendo de las solubilidades de las sales de plata de los iones presentes (45).

Considerando la determinación de bromuros en presencia de cloruros, la máxima relación permitida de cloruros hacia bromuros estará dada por:

$$\frac{Cl^-}{Br^-} = \frac{Kps (AgCl)}{Kps (AgBr)} = 20$$

Esto es que si la concentración de cloruros es veinte veces mayor que la de bromuros habrá error en la determinación de éstos y si la concentración de bromuros es mayor a un veinteavo de veces la concentración de cloruros se cometerá error en la determinación de este último.

El electrodo selectivo para cloruros se utiliza principalmente para la determinación de bases orgánicas a través de sus sales de cloro, también para la microdeterminación del cloro (5).

Los electrodos selectivos para yoduro se utilizan para determinar la concentración de éste en aguas minerales en titulaciones potenciométricas para determinarlo aun cuando esté mezclado con otros iones haluro.

Para medir los iones que dejan en libertad al ion yoduro como producto de una reacción química y también puede aplicarse en la determinación de cianuros.

#### b) Electrodo selectivo para sulfuros.

La preparación de la membrana de este electrodo consiste en el moldeo del sulfuro de plata y un polímero plástico a temperatura adecuada, el polímero que puede uti-

lizarse es el polietileno o esterres metacrílicos.

La selectividad del electrodo hacia los principales aniones fue buena (47).

Este electrodo puede utilizarse en cualquier reacción donde se desee determinar la concentración del ion sulfuro, puede utilizarse en titulaciones potenciométricas con solventes acuosos o mezclados, siempre y cuando éstos no dañen al polímero orgánico.

Otra aplicación importante es en el estudio de reacciones donde se produzcan iones sulfuro por ejemplo en la hidrólisis de la tioacetamida.

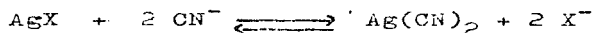
#### c) Electrodo selectivo para cianuro.

La determinación directa o indirecta de los iones cianuro puede llevarse a cabo con un electrodo selectivo iónico, este mide solo iones cianuro y no ácido cianhídrico se vió también que metales tales como cadmio y zinc pueden formar complejos que participan en la reacción de intercambio en la superficie de la membrana, pero que los complejos del cianuro con el metal de mayor estabilidad que el dicianuro de plata no tienen efecto sobre el electrodo (48).

La determinación del cianuro es importante en la industria farmacéutica, bioquímica y en las plantas de recubrimientos anódicos.

La parte sensible de estos electrodos esta compuesta de una sal de haluro de plata incorporada en un material de soporte. El comportamiento electroquímico puede interpretarse sobre la base de una reacción de intercambio de ion precipitado que tiene lugar en los alrededores de la fase de la membrana.

En la parte sensible del electrodo los iones cianuro reaccionan con la sal del haluro de plata formando un complejo y liberando los iones haluro.



d) Electrodo selectivo para cobre (II).

Este electrodo consta de una membrana heterogenea preparada a partir de un polímero orgánico con mezcla de cobre (II) y sulfuro de plata, la razón de peso entre los sulfuros y el polímero orgánico es de 1:1 (49).

Con respecto a la selectividad de este electrodo se observó que todos los cationes que forman sulfuros con productos de solubilidad menor al producto de solubilidad del sulfuro de cobre como por ejemplo el mercurio (I,II) y la plata interfieren, pero no se afecta por la presencia de plomo, zinc, níquel, cobalto, sodio, potasio, calcio y magnesio.

### C. Otros Materiales.

Se han elaborado un nuevo tipo de electrodos para sulfuros y haluros, consistentes en una barra de grafito sobre la cual se precipita el sulfuro de plata o el haluro de plata, secandose e hidrofobizandose posteriormente (50,51).

Sulfuros semejantes como de mercurio, cobre, cadmio y plomo pueden utilizarse para preparar los electrodos selectivos de iones.

Para la preparación del electrodo selectivo de haluros se emplea una técnica diferente que consiste en fun -

dir las sales de plata correspondientes impregnando las barras de grafito, posteriormente se secan a temperatura ambiente y se hidrofobizan.

Los electrodos descritos anteriormente exhibieron una respuesta de acuerdo a la ecuación de Nernst para las regiones indicadas en la Tabla VII.

TABLA VII.

Ion	Especie Electroactiva	Rango pH
Hg <sup>2+</sup>	HgS	2-10
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	2-10
Cu <sup>2+</sup>	CuS	3-10
Pb <sup>2+</sup>	PbS	4-10
Cd <sup>2+</sup>	CdS	4-10
I <sup>-</sup>	AgI	3-10
Br <sup>-</sup>	AgBr	3-10
Cl <sup>-</sup>	AgCl	3-10

Estos electrodos son estables para uso continuo, y tienen rapidez de respuesta.

Con respecto al comportamiento de estos electrodos en solventes no acuosos miscibles con el agua como metanol, etanol, propanol e isopropanol se vió que pueden utilizarse en mezclas que contengan hasta un 90 % de metanol o etanol y un 40 % de propanol o isopropanol.

Se determinaron constantes de solubilidad y constantes de selectividad, llegándose a la conclusión de que -

ELECTRODOS DE MEMBRANA HETEROGENEA

Material Activo	Matriz	Sensible a	Selectividad
Oxalato de calcio y - otras sales de calcio.	Parafina y detergen- tes no iónicos.	Ca <sup>++</sup>	Aceptable
Tetrafenil borato de - potasio	Poliestireno y gasa	K <sup>+</sup>	No selectivo
Estearato de calcio	Parafina	Ca <sup>++</sup>	Mejor respuesta que el de oxalato
Sulfato de bario	Parafina	Ba <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	No muy selectivo
Cromato de bario	Parafina	Ba <sup>++</sup>	
Yoduro de plata	Parafina	I <sup>-</sup>	No interfiere el clorur o de po- tasio
Sulfato de bario	Hule siliconado	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Interfieren fosfatos
Yoduro de pl ata	Hule siliconado	I <sup>-</sup>	
Haluro de plata	Hule siliconad o	Ag <sup>+</sup> , X <sup>-</sup>	
Fosfato de manganeso	Hule siliconado	PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
Oxidos de titanio (IV), fierro (III) estaño (IV)	Polietileno	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup>	
Oxido de zirconio (IV)	Polipropileno	Na <sup>+</sup>	
Oxido de aluminio (III)	Parafina	Na <sup>+</sup>	

Material Activo	Matriz	Sensible a	Selectividad
Fluoruro doble de potasio y silicio ( $K_2SiF_6$ )	Agar o Papel	$SiF_6^{=}$ , $K^+$	
Ferrocianuro de plata ( $Ag_4Fe(CN)_6$ )	Agar o Papel	$Fe(CN)_6^{-4}$ , $Ag^+$	
$PbWO_4$	PVC y fosfato de tributilo	$Ca^{++}$	
Sulfato de bario	Parafina y hule siliconado	Iones divalentes	Responde a todos los cationes libres.
Fluoruro de calcio	Hule siliconado	$F^-$	Muy selectivo
Sulfuro de plata	Hule siliconado	$Ag^+$ , $S^{=}$	No lo afectan $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$

no se recomienda efectuar la determinación de haluros en mezclas de agua-alcohol debido a que la selectividad decrece en medio no acuoso (46).

La principal ventaja de estos electrodos es su insensibilidad a interferencias redox y a envenenamientos de superficie.

## 5. ELECTRODOS DE ENZIMAS.

El uso de los electrodos selectivos de iones no se limita a sustancias inorgánicas o especies iónicas y se ha pensado en relacionarlos con las enzimas debido a su alta selectividad y porque el producto de las reacciones enzimáticas generalmente es un ion simple.

De esta manera si un sistema enzimático pudiera interponerse entre la solución muestra y el electrodo se obtendría una medida muy selectiva del sistema.

Se han realizado experimentos inmovilizando una enzima en una matriz que cubre a un electrodo de vidrio sensible a cationes; el experimento consistió en fijar la enzima ureasa en un gel de acrilamida y colocarlo alrededor del bulbo de un electrodo de vidrio, fijándolo por medio de una red de nylon o por una película de celofán (52).

La ureasa actúa específicamente sobre la urea de la solución muestra para dar iones amonio que pasan a través del gel ocasionando un potencial en el electrodo de vidrio proporcional a la concentración de urea original en la solución muestra.

Este experimento abre las puertas a una infinidad de sistemas similares, debido a la existencia de cientos de enzimas con gran selectividad y actividad, pudiendo prepa -



rarse electrodos con el tipo de enzima apropiada con selectividad para una substancia determinada ya sea orgánica o biológica como: glutamina, asparagina y aminoácidos.

## 6. ELECTRODOS DE ANTIBIOTICOS.

Algunos estudios recientes en las membranas biológicas han podido aplicarse al desarrollo de los electrodos selectivos de iones, debido a la similitud que existe entre ambos.

Se ha demostrado que algunos antibióticos muestran una notable selectividad por algunos metales catiónicos alcalinos, por ejemplo la Nonactina y Valomicina parecen asociarse al ion potasio que con el ion sodio, estas observaciones llevaron a construir electrodos cuya membrana estuviera constituida por antibióticos (52).

Los dos antibióticos mencionados anteriormente se incorporaron a electrodos de membrana líquida.

La selectividad que se obtuvo con el electrodo de Valomicina fue de 3800:1, comparado esto con la selectividad del mejor electrodo de vidrio que es de 30:1.

Otra ventaja del electrodo de valomicina es que puede utilizarse en medios francamente ácidos en donde los electrodos de vidrio sensibles a cationes pierden efectividad.

El electrodo de Nonactina mostró gran selectividad por los iones amonio sobre iones hidrógeno y iones metálicos alcalinos.

Pioda (53) realizó estudios con un electrodo cuya membrana cristalina contenía Valomicina y obtuvo muy buenos resultados.

## A P L I C A C I O N E S

La gran difusión del uso de los electrodos selectivos de iones se debe a que las medidas con ellos obtenidos son rápidas y los tiempos de respuesta cortos; por lo que se han podido utilizar en estudios cinéticos y procesos de control.

Otras propiedades de gran importancia que se pueden mencionar es que la medida no es destructiva ya que el número de iones que se transportan a través de la membrana para establecer el equilibrio es infinitesimal en comparación con el número de iones presentes en la muestra, pueden utilizarse muestras muy pequeñas, en la mayoría de los casos no se necesita pre-tratamiento de la muestra, se puede trabajar con soluciones opacas y el equipo es simple.

Entre las desventajas mas importantes estan: la reestandarización periódica y la dificultad para conocer la concentración total, debido a la presencia de complejos y a la fuerza iónica.

Este tipo de electrodos se han empleado profusamente en investigaciones biomédicas para medir actividades iónicas en sistemas biológicos ya que los fenómenos biológicos son función de las actividades iónicas, mas que de las concentraciones, además de que pueden adaptarse para efectuar medidas in situ (2).

Las soluciones biológicas son acuosas pero no son simples, son una mezcla de muchas sales y por lo tanto se requiere una gran selectividad.

Las mediciones pueden hacerse in vivo e in vitro-

lo que representa otra ventaja.

## 1. ELECTRODOS DE VIDRIO

Los electrodos de vidrio que se utilizan para análisis de sistemas vivientes tienen la ventaja de que son insensibles a reacciones de oxido-reducción, además de que no lo afectan las proteínas y es practicamente indiferente a los aniones.

Entre los electrodos de vidrio más utilizados estan el sensible al pH con el cual es preferible hacer la medición in situ.

Otro electrodo de gran importancia es el sensible al ion sodio, el cual es muy selectivo en presencia de otros cationes (54,55,56); en las determinaciones séricas se obtienen resultados con menos de 2 % de error (9), para iones amonio también se han descrito electrodos cuya selectividad es buena (57,58); así como para iones potasio (59, 60,61,62).

Con el incremento en el uso de electrodos selectivos de iones para la medida de actividades en soluciones complejas, se han podido efectuar determinaciones en sangre (63) y en solventes no acuosos (64).

## 2. ELECTRODOS DE MEMBRANA LIQUIDA.

El mas importante es el electrodo selectivo de calcio ya que se ha demostrado que el elemento activo fisiologicamente es el ion calcio divalente, el cual toma parte activa en multiples funciones orgánicas, además de ser constituyente esencial en muchos sistemas y entre sus principales actividades fisiológicas tenemos: la formación de hue -

tos, conducción nerviosa, contracción muscular, conducción y ~~contracción~~ cardíacas, función cerebral, coagulación sanguínea, permeabilidad de las membranas, función enzimática y función endócrina.

Las características de selectividad de este electrodo están en función de la composición de la solución muestra, así como de la fuerza iónica (65).

Existen también electrodos selectivos iónicos para cationes divalentes (45) y polivalentes (29,66,67,68,69, 70) y para múltiples aniones.

### 3. ELECTRODOS EN ESTADO SOLIDO Y DE MEMBRANA HETEROGÉNEA

Estos electrodos comprenden los electrodos cuya membrana consiste en un cristal inorgánico y los constituidos por una matriz inerte en la cual se fija el material activo del electrodo.

Los electrodos más importantes de los de membrana cristalina son los sensibles a los iones fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, el de mayor importancia es el sensible al ion fluoruro (71,72,73,74,75).

Son también importantes los electrodos de membrana de haluros de plata, el selectivo para el ion sulfuro (45) y el de membrana sólida de cobre (76,77) y los selectivos para cobre (78,79), plomo (32), cadmio (80,81) y calcio (82).

Entre los electrodos más importantes de membrana heterogénea están los selectivos para los iones yoduro, bromuro y cloruro (29,30) y además existe el selectivo para iones fosfato (83,84) aunque no mostraron gran selectividad

y los selectivos para sulfatos, nitratos y cloratos (85).

En la Tabla No. VIII se muestra una síntesis del empleo de los electrodos selectivos de iones.

Los electrodos selectivos de iones tienen un amplio campo de acción en el análisis potenciométrico (86,87) en la valoración de constantes de estabilidad de sales solubles (88) en el estudio de la formación de complejos (89) y en la determinación de coeficientes de actividad (90), así como también se está investigando para mejorar las técnicas de medida y equipo asociado (91,92,93).

TABLA VIII.

Empleo de Electrodos Selectivos de Iones.

Electrodo designado para:	Aplicaciones posibles:
Na <sup>+</sup>	industria alimenticia, suelos, suero, plasma, crina, líquido - cefalo raquídeo, bilis, extracto de tejido nervioso y muscular etc.
K <sup>+</sup>	Suelos y en los sistemas biológicos ya mencionados.
Ag <sup>+</sup>	industria fotográfica, muestras sintéticas.
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	determinaciones séricas, muestras sintéticas.
Ca <sup>++</sup>	plantas de tratamiento de agua, agua de mar.
Mg <sup>++</sup>	Agua de mar.
Cu <sup>++</sup>	extracción de minerales, plateado.
Cd <sup>++</sup>	soluciones de plateado.
Pb <sup>++</sup>	envenenamientos
F <sup>-</sup>	agua potable, industria
Cl <sup>-</sup>	industria alimenticia y farmacéutica.
CN <sup>-</sup>	plateado y tanques de lavado.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	suelos, aguas de albañal.

## C O N C L U S I O N E S

Los electrodos de vidrio fueron los primeros electrodos selectivos de iones y hay todavía un gran campo en la investigación acerca de la composición del vidrio, desgraciadamente los sitios de intercambio que pueden incorporarse en la red cristalina del vidrio son pocos debido al alto punto de fusión de éste, sin embargo pueden obtenerse aun mejores composiciones de vidrio con respecto a su durabilidad química.

Los electrodos de membrana líquida ofrecen la mayor versatilidad, teóricamente en estos sistemas, cualquier ion mono o polivalente, catión o anión podría determinarse sin embargo su selectividad no es muy buena como en los sistemas en estado sólido. El principal problema consiste en la carencia de datos acerca de la estabilidad de los iones-complejos que pueden formarse en los solventes.

El desarrollo de membranas en estado sólido dependerá de encontrar nuevos materiales iónicos conductores, hasta el momento solo los fluoruros de tierras raras y sales de plata muestran suficiente movilidad iónica a temperatura ambiente para utilizarse como materiales de la membrana.

Los electrodos de membrana heterogénea pueden dividirse en las membranas constituidas por sólidos iónicos conductores como los haluros de plata y que responden de manera idéntica que los de membrana en estado sólido; y las membranas constituidas por sólidos no conductores (sulfato de bario) estos electrodos operan probablemente mediante un proceso de conducción de superficie en la interfase entre -

el sólido dispersado y la matriz inerte, aunque se ignora - todo lo relacionado a este proceso.

Como se ha visto, todavía existe un gran campo de investigación en lo que se refiere a los electrodos selectivos de iones, tanto en el análisis intrínseco de su comportamiento y de los fenómenos que ocurren en la interfase - electrodo-solución, como en la elaboración de nuevos tipos de electrodos, así como el mejoramiento de las selectividades y sensibilidades de los ya conocidos.



## G L O S A R I O

ACTIVIDAD IONICA.- se le denomina también concentración efectiva. En los electrolitos las propiedades de las soluciones no solo dependen del número de iones presentes - sino también de los campos eléctricos en los que se mueven - (94). La concentración iónica es directamente proporcional - al número de iones presentes, pero la actividad iónica depende no solo de la concentración sino también de las interacciones eléctricas entre los iones.

La actividad iónica en términos de concentración - resulta ser el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) que es una función de la presión, temperatura y composición de la solución (95) por la concentración nominal (c).

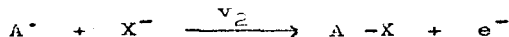
$$a = \gamma c$$

Al disminuir (c) la influencia de la atmosfera iónica disminuye de tal manera que (c) se aproxima a (a) y se aproxima a la unidad (96).

FARADAY.- Unidad de cantidad de electricidad equivalente a 96500 coulombs y corresponde a la carga eléctrica - necesaria para depositar un equivalente químico en el cátodo (3).

FENOMENO DE OXIDACION.- En una oxidación electroquímica los electrones de la superficie de los átomos son removidos y transferidos a la fuente de voltaje externa (96), - si se considera una unión covalente, en la que es necesario - remover dos electrones tendríamos:

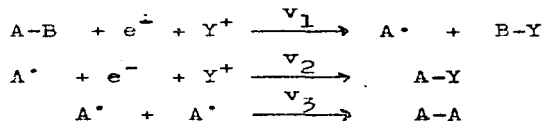




en donde:

$X^{-}$  : ligando nucleofílico.  
 $v_1$  y  $v_2$ : velocidad de reacción.

FENOMENO DE REDUCCION.- En el caso de un proceso de reducción, la presencia de un electrón en un orbital de anti-unión en la superficie de los átomos significará debilidad en la unión, así como la ausencia de un electrón en el orbital de unión, este tipo de defecto electrónico es atacado por reactivos electrofílicos si puede formarse una nueva unión mediante el rearrreglo de los electrones en los orbitales de unión (96).



en donde:

$Y^{+}$  : reactivo electrofílico  
 $v_1, v_2, v_3$ : velocidades de reacción.

FUERZA ELECTROMOTRIZ.- Es el voltaje de salida de una fuente de energía eléctrica (3).

INTERCAMBIO IONICO.- Este proceso se refiere al cambio de iones que tiene lugar en la interfase electrodo-solución, y a él se debe el desarrollo del potencial en esta interfase (97). Existen muchas teorías que tratan de explicar este fenómeno dependiendo de la naturaleza de la membrana que forma la parte activa del electrodo; el intercambio -

puede realizarse mediante capas de iones adsorbidos en la membrana o mediante un proceso de permeabilidad específica (9).

**POTENCIAL DE ASIMETRIA.-** En una membrana de vidrio ambos lados de ésta no se comportan de manera idéntica, esto se debe a la asimetría que existe en ella ya que durante el proceso de fabricación y uso el acondicionamiento de la membrana es diferente en cada lado, también las deformaciones dentro de la estructura vítrea contribuyen a esta asimetría como es la diferente curvatura de las dos superficies.

Esta asimetría origina una pequeña diferencia de potencial que puede alterarse por un cambio en el contenido de agua en la superficie del vidrio(98).

**POTENCIAL DE ELECTRODO.-** Cuando un electrodo (conductor metálico) se sumerge en una solución que contiene sus propios iones se establece una diferencia de potencial entre el electrodo y la solución, a esto se denomina potencial simple del electrodo, de esta manera no se pueden obtener mediciones directamente ya que el circuito no está completo, si se quiere completar es necesario sumergir un segundo electrodo en la misma solución o en otra solución que se encuentren en contacto con la primera, esta combinación se denomina celda (94).

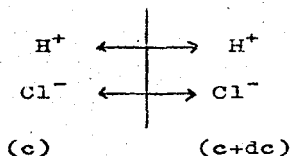
Esta medida o sea la fuerza electromotriz de la celda se considera como la medida de la energía libre que pertenece a una reacción química y corresponde a la suma de las diferencias de potencial individuales que de la celda (95).

**POTENCIAL DE UNION LIQUIDA.-** Es el potencial que se establece en las uniones o juntas líquidas que comunican-

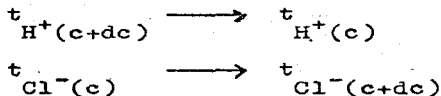
a las medias celdas, depende de la naturaleza del solvente y soluto y del número de transporte ( $t$ ).

Para el cálculo de este potencial debe evitarse la difusión estableciéndose solamente el contacto (3).

Si se considera un sistema simétrico de ácido clorhídrico tendremos:



La tendencia al equilibrio debe forzarse por el exterior, los número de transporte para este sistema será:



La variación de la energía libre será:

$$\Delta G_{\text{H}^+} = -t_{\text{H}^+} [\mu_{\text{H}^+(\text{c+dc})} - \mu_{\text{H}^+(\text{c})}]$$

$$\Delta G_{\text{Cl}^-} = t_{\text{Cl}^-} [\mu_{\text{Cl}^-(\text{c+dc})} - \mu_{\text{Cl}^-(\text{c})}]$$

$$\Delta G_{\text{H}^+} = -t_{\text{H}^+} d\mu_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G_{\text{Cl}^-} = t_{\text{Cl}^-} d\mu_{\text{Cl}^-}$$

La variación de energía libre en la unión será:

$$d\mu_1 = t_{\text{Cl}^-} d\mu_{\text{Cl}^-} - t_{\text{H}^+} d\mu_{\text{H}^+} \quad (\text{a})$$

$$\mu_1 = \mu_i + RT \ln a_1 \quad (\text{b})$$

$$d\mu_1 = -F dE_1 \quad (\text{c})$$

Sustituyendo (b) en (a) tendremos:

$$d\mu_1 = t_{\text{Cl}^-} RT \frac{d \ln a_{\text{Cl}^-}}{\text{Cl}^-} - t_{\text{H}^+} RT \frac{d \ln a_{\text{H}^+}}{\text{H}^+} \quad (\text{d})$$

Igualando la ecuación (d) con la ecuación (c):

$$t_{\text{Cl}^-} RT \frac{d \ln a_{\text{Cl}^-}}{\text{Cl}^-} - t_{\text{H}^+} RT \frac{d \ln a_{\text{H}^+}}{\text{H}^+} = -F dE_1$$

$$dE_1 = -t_{\text{Cl}^-} \frac{RT}{F} \frac{d \ln a_{\text{Cl}^-}}{\text{Cl}^-} + t_{\text{H}^+} \frac{RT}{F} \frac{d \ln a_{\text{H}^+}}{\text{H}^+}$$

$$dE_1 = (t_{\text{H}^+} - t_{\text{Cl}^-}) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1)_1}{(a_2)_2}$$

POTENCIAL QUIMICO.- Corresponde a la energía libre molal parcial (3).

RELACION DE SELECTIVIDAD.- Es el resultado de relacionar las concentraciones que de cada ion se requieran para obtener la misma fuerza electromotriz en una celda bajo condiciones idénticas (44).

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

- 1.- Rechnitz, G.A. Ion selective electrodes. Chem. Eng. News 45 (25) 146-58 (1967).
- 2.- Durst, R. Ion selective electrodes. National Bureau of Standards Special Publ. No. 314.
- 3.- Villarreal Domínguez, E.  
Elementos de electroquímica formativa  
Ed. Libros de México  
México (1970)
- 4.- Srinivasan, K. Selectivity studies on liquid membrane - ion selective electrodes. Anal. Chem., 41 (10) 1203 -8 (1969).
- 5.- Pungor, E. Selectivity of ion specific membrane electrodes. Anal. Chim. Acta, 47 (2) 291-7 (1969).
- 6.- Ruzicka, J. and Tjell, J. The liquid-state ion-sensitive electrode theory and experiments with metal dithizonates Anal. Chim. Acta, 51 1-19 (1970).
- 7.- Eisenman, G. Sandblom, J. and Walker, J. Membrane structure and ion permeation. Science, 155 965-73 (1967).
- 8.- Lengyel, B. and Blum, E. The behaviour of the glass - electrode in connection with its chemical composition. - Trans. Faraday Soc., 30 461-71 (1934).
- 9.- Schwabe, K. Suschke, D. Theories of the glass electrode- Angew, Chem. internat., 3 (1) 36-46 (1964).
- 10.- Rechnitz, G.A. Cation sensitive glass electrodes. J. - Chem. Educ., 41 (7) 385-6 (1964).
- 11.- Nulbourn, D. Measurement of sodium concentration and - physiological solutions by an electrode made from glass- BH 104. Anal. Biochem., 28 1-3 y 326-35 (1969).

- 12.- Nulbourn, D. Use of an electrode made from glass BH - 115 to determine K concentrations in solutions containing a large excess of sodium. Anal. Biochem., 28 1-3 y 336-44 (1959).
- 13.- Garrels. Glass electrode sensitive to bivalent cation Ion exchange models for the new electrode glasses simplify analyses for calcium and other ions. Science, 135 -- 1045-8 (1962).
- 14.- Altug, I. The ion selective properties of sintered porous glass membranes. J. Phys. Chem., 72 (8) 2976-81 - (1968).
- 15.-<sup>x</sup>Carr, C.W., Mc. Clintock R. and Sollner K. J. Electrochem Soc. 109 251 (1962).
- 16.- Marshall, C.E. and Bergman W.E. J. Am. Chem. Soc. 63 - 1911 (1941).
- 17.- Bonner, O.D. Ion exchange equilibria involving rubidium cesium and thalious ions. J. Phys. Chem., 59 (7) 719- (1955)
- 18.- Brand, M. Impedance measurements on ion selective liquid membrane electrodes. Anal. Chem., 41 (10) 1185-9- (1969).
- 19.- Sandblom, J. Liquid ion-exchange membranes with weakly ionized groups. A theoretical study of their steady-state properties. J. Phys. Chem., 73 (1) 249-256 (1969)
- 20.- Sandblom, J. Eisenman, G. and Walker, J.L. Electrical phenomena associated with the transport of ions and ion pairs in liquid ion exchange membranes. J. Phys. Chem., 71 (12) 3862-70 (1967).
- 21.- James, W. Calcium selective electrode with liquid ion exchanger. Science, 156 (3780) 1378-9 (1967).

- 22.- Rechnitz, G.A. Regarding the selectivity of calcium ion responsive membrane electrodes. Anal. Chem., 40 (2) 456 (1968).
- 23.- Shatkey A. Regarding the selectivity of calcium ion responsive membrane electrodes Reply. Anal. Chem., 40 (2) 456 (1968).
- 24.- Frant, M. Ion specific membranes as electrodes in the determination of activity of calcium Comments. Anal. Chem., 40 (2) 457 (1968).
- 25.- Shatkey A. Ion specific membrane as electrodes in the determination of activity of calcium Reply. Anal. Chem. 40 (2) 457-8 (1968).
- 26.- Huston, R. Calcium activity measurements using a liquid ion exchange electrode in concentrated aqueous solutions. Anal. Chem., 41 (1) 200-2 (1969).
- 27.- Rechnitz, G. Potentiometric measurements with calcium-selective liquid liquid membrane electrodes. Anal. Chem 40 (4) 696-9 (1968).
- 28.- Collier, H. Response of calcium selective and divalent-cation selective electrodes to cyclohexylammonium ion. Anal. Chem., 42 (12) 1443 (1970).
- 29.- Coetsee, C. Liquid-liquid membrane electrodes based on ion association extraction systems. Anal. Chem., 41 (8)-1128-30 (1969).
- 30.- Coetsee, C. Liquid-liquid membrane electrodes based on ion extraction systems. Anal. Chem., 40 2071 (1968)
- 31.- Brand, M. Mechanistic studies on crystal membrane ion-selective electrodes. Anal. Chem., 42 (4) 478-83 (1970).



- 32.- Ross, J.W. and Frant, M.S. Anal. Chem., 41, 967 (1969)
- 33.- Frant, M.S. and Ross J.W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. Science, 154 (3756) 1553-55 (1966).
- 34.- Hseu. Analytical study of a sulfide ion selective membrane electrode in alkaline solution. Anal. Chem., 40 - (7) 1054-60 (1968).
- 35.- Mueller, D. Determination of silver ion in parts per billion range with ion selective electrodes. Anal. Chem 41 (14) 2038-40 (1969).
- 36.- Durst, R. Ion selective electrodes study of trace silver ion adsorption on selected surfaces. Anal. Chem., 42 - (9) 1002-4 (1970).
- 37.-\*Light T. Analytical evaluation of the silver sulfide membrane electrode. Anal. Lett., 1 (13) 825-36 (1968)
- 38.- Hirata, H. Copper (I) sulfide ceramic membranes as selective electrode for copper (II). Anal. Chim. Acta, - 51 (2) 209-12 (1970).
- 39.- Fischer and Babcock. Anal. Chem., 30 1731 (1958).
- 40.- Wyllie M.R.J. and Patnode H.W. The development of membranes prepared from artificial cation-exchange materials with particular reference to the determination of sodium ion activities. J. Phys. Chem. 54 204-227 - (1950).
- 41.- Parsons J.S. Anal. Chem., 30 1262 (1958).
- 42.- Macdonald. The development of fluoride sensitive membrane electrode. Membranes containing thorium, lanthanum or calcium fluoride. Anal. Chim. Acta, 41 (1) - 99-106 (1968).

- 43.- Loach, D. Analytical study of a new type of halide sensitive electrode prepared from silver halides and their moplastic polymers. Anal. Chim. Acta, 47 (2) 315-22- (1969).
- 44.- Rechnitz, G.A. Kresz, M.R. Zamocknick S.B. Analytical-study of an iodide-sensitive membrane electrode. Anal. Chem., 38 (8) 973-76 (1966).
- 45.- Bazzelle, W.E. Applications of ion selective electrodes. Anal. Chim. Acta, 54 (1) 29-39 (1971).
- 46.- Kazaryan, N.A. Behaviour of ion selective silicon-rubber membrane electrodes in some nonquous solvents. Anal. Chim. Acta 51 (2) 213-20 (1970).
- 47.- Mascini, M. Liberti, A. Preparation and some analytical applications of a new sulfide-selective heterogeneous membrane electrode. Anal. Chim. Acta, 51 (2) 231-37 (1970).
- 48.- Toth, K. Determination of cyanides with ion selective-membrane electrodes. Anal. Chim. Acta, 51 (2) 221-30 (1970).
- 49.- Mascini, M. Preparation, analytic evaluation and applications of a new heterogeneous membrane electrode for-copper (II). Anal. Chim. Acta, 53 (1) 202-6 (1971).
- 50.- Ruzicka, J. New type of solid-state ion selective electrodes with insoluble sulfides or halides. Anal. Chim. Acta, 53 (1) 206-8 (1971).
- 51.- Ruzicka, J. Liquid state ion sensitive electrode. Theory and experiments with metal dithiozonates. Anal. Chi Acta, 51 (1) 1-19 (1970).
- 52.- Rechnitz, G. Directions for ion selective electrodes.- Anal. Chem. 41 (12) 19A-113A (1969).

- 53.-\* Pioda, L. Highly selective potassium ion responsive liquid membrane electrode. Anal. Lett., 2 (12) 665-74- (1969).
- 54.- Townsing, P.C. On the use of the sodium electrode. - Anal. Chim. Acta, 38 (5) 464-7 (1967).
- 55.-\* Stefanac, Z. Highly selective sodium ion responsive glass electrode. Anal. Lett., 1 (2) 1-9 (1967).
- 56.- Mattock, G. The properties and application of cation responsive glass electrodes. *Chimia*, 21 209-72 - (1967).
- 57.-\* Cosgrove, R. Solid ammonium ion-selective electrode. - Anal. Lett., 3 (9) 457-64 (1970).
- 58.- Guilbault, G. Use of ion selective electrodes in enzymic analysis cation electrodes for deaminase enzyme systems. Anal. Chem. 41 (4) 600-5 (1969).
- 59.-\* Lal, S. Response characteristics of the Orion potassium ion selective electrode. Anal. Lett., 3 (1) 11-15 - (1970).
- 60.-\* Krull, I. Solid potassium ion selective electrode. Anal. Lett., 3 (2) 43-51 (1970).
- 61.- Vorob'ev. Potassium selective microelectrode with precipitate in the tip. Nature, 217 (5127) 450-1 (1968).
- 62.- Moore, W.E. Cationic glass electrode response in aqueous solutions fo sodium and potassium chloride. Science 148 (3666) 71-2 (1965).
- 63.- Neff, G. Use of a modification of the Debye Hueckel equation to calculate activity coefficients from measured activities in electrolyte solutions. Anal. Chem. - 42 (13) 1579-82 (1970).

- 64.- Mc. Clure, J. Cationic glass electrode response to -  
alkali metal ions in nonaqueous solvents. Anal. Chem.,  
40 (13) 2064-6 (1968).
- 65.- Whitfield, M. Selectivity characteristics fo a calcium  
selective ion exchange electrode in the system Ca (II)  
Na (I) Cl (I) water. Anal. Chem., 42 (4) 444-8 -  
(1970).
- 66.- Harrel, J. Liquid ion exchange membrane electrode for-  
polyvalent cations. Anal. Chem., 41 (11) 1459-62 -  
(1969).
- 67.- Gehring, D. Determination of sodium nitrate in sodium-  
nitrite by selective ion electrode measurement. Anal.-  
Chem., 42 (14) 1686-9 (1970).
- 68.-\*Hirsch, R. Liquid ion exchanger membrane electrode sen-  
sitive to perchrenate and thiocyanate; potentiometric -  
titration curves. Anal. Lett., 2 (5) 295-303 (1969).
- 69.-\*Potterton S. An evaluation of the performancé of the -  
nitrate selective electrode. Anal. Lett., 1 (2) 11 -  
22 (1967).
- 70.-\*Hseu, T. Analytical study of a perchlorate ion selec-  
tive membrane electrode. Anal. Lett., 1 (10) 629-40-  
(1968).
- 71.- Ke, P. Determination of fluoride in biological samples  
bya nonflusion distillation and ion selective membrane  
electrode method. Anal. Chem., 41 (8) 1081-4 (1969).
- 72.- Srinivasan, K. Reaction rate measurements with fluorid  
ion selective membrane electrode. Formation kinetics -  
of ferrous fluoride and aluminum fluoride complexes. -  
Anal. Chem., 40 (12) 1818-24 (1968).
- 73.- Duff, E. Determination of fluoride in calcium phospho-

- tes with a fluoride selective electrode. Anal. Chim. Acta, 52 (1) 155-7 (1970).
- 74.- Liberti, A. Anion determination with ion selective electrodes using Gran's plots. Anal. Chem., 41 (4) - 676-9 (1969).
- 75.- Bauman, E. Trace fluoride determination with specific-ion electrode. Anal. Chim. Acta, 42 (1) 127-32 (1968).
- 76.-\* Rechnitz, G. Determination of nitrilotriacetic acid with ion selective membrane electrodes. Anal. Lett., 3 (10) 509-14 (1970).
- 77.-\* Sucha, L. Indirect complexometric determination of aluminium using a solid membrane cupric ion selective electrode. Anal. Lett., 3 (12) 613-21 (1970).
- 78.-\* Rechnitz, G.A. Kenny, N.C. Anal. Lett., 2 395 (1969)
- 79.-\* Rechnitz, G.A. Nonaqueous titrations using a new solid membrane cupric ion electrode. Anal. Lett., 2 (7) - 395-402 (1969).
- 80.-\* Brand, M.J. Militello, J.J. Rechnitz, G.A. Anal. Lett. 2 523 (1969).
- 81.-\* Brand, M. Potentiometric measurements with a new solid state cadmium ion selective electrode. Anal. Lett., 2 (10) 523-35 (1969).
- 82.- Rechnitz, G.A. Analytical and biochemical measurements with a new solid membrane calcium selective electrode. Anal. Chem., 41 (1) 111-15 (1969).
- 83.- Guilbault, G. Various inorganic phosphate salts impregnated in silicone rubber as potential indicating electrode for phosphate ion. Anal. Chem., 41 (8) 1136-8 (1969).

- 84.-\*Rechnitz, G.A. Potentiometric measurements with sulfate ion and phosphate ion sensitive membrane electrodes Anal. Lett., 1 (1) 29-35 (1967).
- 85.- Rechnitz, G.A. Potentiometric measurements with chloride-sensitive and bromide sensitive membrane electrodes Anal. Chem., 38 (12) 1786-8 (1966).
- 86.-\*Rechnitz, G.A. Potentiometric measurements in aqueous - nonaqueous and biological media using a lead ion selective membrane electrode. Anal. Lett. 3 (5) 259-71 - (1970).
- 87.- Brand, M. Computer approach to ion selective electrode potentiometry by standard addition methods. Anal. Chem 42 (11) 1172-7 (1970).
- 88.- Bond, A. Use of ion selective electrodes in the evaluation of stability constants of sparingly soluble salts Application to the lead (II) fluoride system in aqueous solutions. Inorg. Chem., 9 (5) 1021-3 (1970).
- 89.-\*Rechnitz, G.A. Complex formation studies with cupric ion selective membrane electrode. Anal. Lett., 1 (1)-23- 7 (1967).
- 90.- Paul, B. Activity coefficients of aqueous KCl measured with a potassium sensitive glass electrode. Science, - 155 (3769) 1537-9 (1967).
- 91.- Brand, M. Fast response differential amplifier for use with ion selective electrodes. Anal. Chem., 42 (23) - 1659-61 (1970).
- 92.- Brand, M. Differential potentiometry with ion selective electrodes. New instrumental approach. Anal. Chem., - 42 (6) 616-22 (1970).
- 93.- Brand, M. Computer approach to ion selective electrode

potentiometry by standard addition methods. Anal. Chem.  
42 (11) 1172-7 (1970).

- 94.- Koehler, W.A.  
Principles and applications of electrochemistry  
2<sup>nd</sup> Ed.  
John Wiley & Sons Inc.  
Volume II  
London (1959).
- 95.- Kortum, G.  
Treatise on electrochemistry  
2<sup>nd</sup> Ed.  
Esevier Publ. Co.  
N.Y. (1965).
- 96.- Potter, E.  
Electrochemistry principles and applications  
Cleaver-Hume Press Ltd.  
London (1961)
- 97.- Gurney, R.  
Ions in solution  
Dover Publ. Inc.  
N.Y. (1962)
- 98.- Bates, R.G.  
Electrometric pH determinations  
John Wiley & Sons Inc.  
N.Y. (1954).
- 99.- Eisenman. Glass electrode for measuring sodium ion.  
Science, 126 831-4 (1957).

NOTA: Las citas bibliográficas señaladas con el signo (\*)-  
solo se consultó el resumen que da Chemical Abstracts

A P E N D I C E      B I B L I O G R A F I C O &

- 100.- Bottazzini, N. Study of the behaviour of membrane and single crystal electrodes with respect to some univalent ions. *Chim. Ind.*, 52 (9) 866-9 (1970).
- 101.- Tonaka, T. Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho. Potentiometric titration of cyanide using cyanide activity-electrode. 21 (2) 93-6 (1970) Japan.
- 102.- Novikov, P.D. Selectivity of ion-exchange membrane electrodes. *Ionobmen Membrany Elektrodialize*, 108-20- (1970).
- 103.- Parren, G. Nonpolarized ion selective electrodes. *Ger. Ofen.* 2,002,676 5 Nov. 1970.
- 104.- Tarasyants. Potentiometric determination of sodium using a selective glass electrode. *Zh. Anal. Khim.*, 25- (10) 1876-9 (1970).
- 105.- Florence, T. Ion selective electrodes. *Proc. Roy. Aust Chem. Inst.*, 37 (10) 261-70 (1970).
- 106.- Kazaryan, N.A. Application of ion-selective electrodes in nonaqueous media. Application limits in some non-aqueous solvents. *Acta Chim.*, 66 (2) 183-7 (1970).
- 107.- Bates, R. Activity standards for ion-selective electrodes. *Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. No. 314* 191 -- 214 (1969).
- 108.- Ross, J. Solid state and liquid membrane ion selective electrodes. *Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. No. 314* -- 57-88 (1969).
- 109.- Analytical studies on ion selective membrane electrodes. *Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. No. 314* 313-48 (1969)



- 110.- Light, T. Industrial analysis and control with ion selective electrodes. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. No. - 314 549-74 (1969).
- 111.- Neuman, R. Titration of sulfide with a sulfide ion sensitive electrode. Fresenius' Z. Anal. Chem. 253 (2)-111-15 (1971).
- 112.- Durst, R. Analytical techniques and applications of ion selective electrodes. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. No. 314 375-44 (1969).
- 113.- Baum, G. Electrode for measuring potassium ions in aqueous solutions. Ger. Offen. 2,024,636 .
- 114.- Rechnitz, G.A. Chemical studies at ion selective membrane electrodes. Accounts Chem. Res., 3 (2) 69-74 - (1970).
- 115.- Light, T. Ion selective electrodes industrial applications. Ind. water Engl., 6 (9) 33-7 (1969).
- 116.- Moody, G. Ion selective membrane electrodes. Nonglass-membrane electrodes. Lab. Pract., 18 (10) 1056-62 - (1969).
- 117.- Okada, M. Basic characteristics of membrane electrode for determination of ammonia gas. Kogyo Kagaku Zasshi-72 (6) 1407-9 (1969).
- 118.- Klinger, G. Electrode for measuring Ag ion concentration in solution. Ger. Offen 1,917,229.
- 119.- Dessouky, Y. Calibration of micropipets and syringes by means of KCl solutions and an anion selective membrane electrode. F.Z. Anal. Chem. 248 (3-4) 181 - (1969).
- 120.- Fungor, E. Behaviour of a sulfide selective membrane -

- electrode. Symp. Electrochem. Sens., 121-33 (1968).
- 121.- Paletta, B. Electrometric determination of iodine in - organic material. Clin. Chim. Acta., 26 (1) 11-14 - (1969).
- 122.- Oehme, F. Analytical studies with ion sensitive electrodes. Galvanotechnik, 61 (2) 133-41 (1970).
- 123.- Lavallee, M. Electrochemical properties of incompletely sealed cation sensitive microelectrodes. Glass microelectrodes. 76-94 (1969).
- 124.- Altug, I. Properties of a leached potassium (I) ion selective glass electrode. Electrochem. Soc., 117 (1) - 78 (1970).
- 125.- Havas, J. Membranes of heterogeneous structure for the determination of the activity of anions. Analytical - application of bromide and chloride selective membrane electrodes. Acta Chim., 58 (1) 9-21 (1968).
- 126.- Katz, D. Determination of halides with ion selective - electrodes. Microchem. J., 13 (4) 604-15 (1968).
- 127.- Light, T. Selective ion electrodes. Anal. Instrum., 5- 73-87 (1967).
- 128.- Whitfield, M. Multicell assemblies for studying ion selective electrodes at high pressures. J. Electrochem.- Soc., 116 (7) 1042-6 (1969).
- 129.- Lessler, M. Oxygen electrode measurements in biochemical analysis. Methods Biochem. Anal., 17 129 (1969).
- 130.- Kaminski, R. Basics of ion selective electrodes. Instrum. Technol., 16 (9) 41-5 (1969).
- 131.- Covington, A. Ion selective electrodes. Chem. Brit. 5 (9) 388-94 (1969).

- 132.- Stefanac, Z. Electromotive properties of a gallium silicon potassium glass for measurement of potassium ion activities. *Helv. Chim. Acta*, 51 (1) 74-8 (1968).
- 133.- Schlindler. Determination of activities and concentration with sodium sensitive glass electrode. *Helv. Chim. Acta*, 51 (5) 539-42 (1968).
- 134.- Harold, D. The construction of glass electrodes. Glass-electrodes hydrogen other cations 241-67 (1967).
- 135.- Rechnitz, G.A. Cation sensitive glass electrode in analytical chemistry. Glass electrode hydrogen other cations 322-43 (1967).
- 136.- Truesdell, A.H. Glass electrode for calcium and other divalent cations. Glass electrode hydrogen other cations 293-321 (1967).
- 137.- Crawford. Potassium, sodium ion estimates in a closed in vivo system using glass electrode. *Brain Res.* 2 (1) - 85-95 (1966).
- 138.- Isard, J. The dependence of glass electrode properties on composition. Glass electrode hydrogen other cations- 51-100 (1967).
- 139.- Rechnitz, G.A. Response of the cation sensitive glass electrode to alkyl substituted ammonium ions. *Z. Anal.-Chem.*, 210 (3) 174-6 (1965).
- 140.- Dawson. The miniaturization of glass electrodes. *J. Clin Pathol.* 386-7 (1965).
- 141.- Portnoy. Glass electrode measurement of cerebrospinal sodium and potassium. *Clin. Chim. Acta*, 12 (4) 429 - 35 (1965).
- 142.- Friedman. The use of ion specific glasses in biological systems. *Anat. Record*, 138 129-36 (1960).

143.- Truesdell. Cation sensitive glass electrode. Nat. Anal. Instr. Symp. 8 67-72 (1962).

144.- Eisenman. Cation-selective glass electrode and their mode of operation. Biophys. J., 2 259-323 (1962).

NOTA : Las citas bibliográficas de este apéndice (&) no se incluyeron en el trabajo debido a que no se consiguió el artículo original y el resumen de Chemical Abstracts - era demasiado breve.

# I N D I C E

INTRODUCCION .....	1
FUNDAMENTOS TEORICOS .....	3
Modelo de Nernst .....	3
Electrodos de vidrio .....	13
Electrodos de membrana líquida .....	15
Electrodos impregnados con precipitado .....	17
Selectividad y sensibilidad .....	18
Estructura de la membrana .....	21
Permeabilidad iónica .....	25
CLASIFICACION DE ELECTRODOS .....	29
Electrodos de vidrio .....	30
Electrodos de membrana líquida .....	54
Electrodos de membrana en estado sólido .....	62
Electrodos de membrana heterogenea .....	71
Electrodos de enzimas .....	82
Electrodos de antibióticos .....	83
APLICACIONES .....	84
Electrodos de vidrio .....	85
Electrodos de membrana líquida .....	85
Electrodos en estado sólido y de membrana hetero- genea .....	86
CONCLUSIONES .....	89
GLOSARIO .....	91

BIBLIOGRAFIA .....	96
APENDICE BIBLIOGRAFICO .....	106
INDICE .....	111