

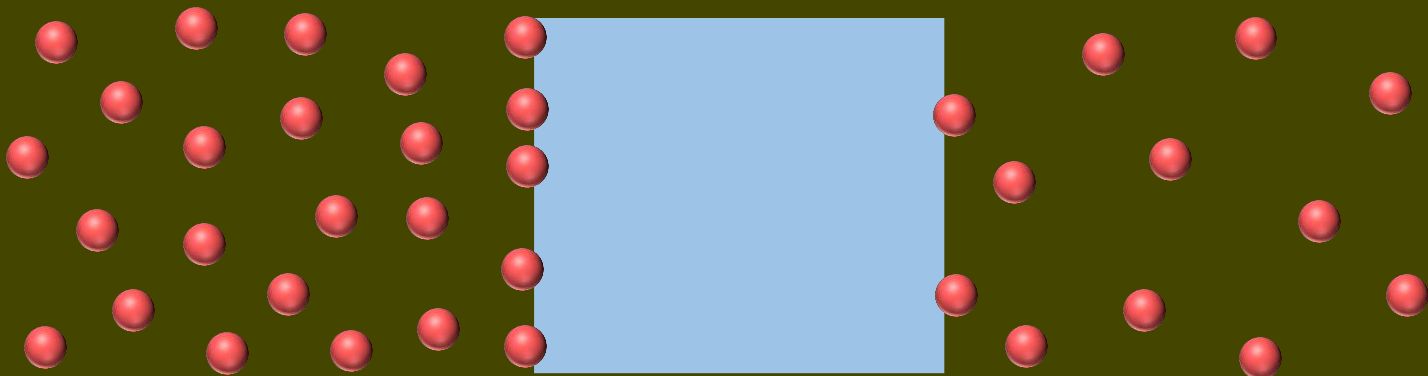
Potenciometría II: Electrodos selectivos de iones.

1.- Descripción general.

Los **electrodos selectivos a iones** permiten monitorear la concentración de un ion en particular al medir el potencial, el cual **ya no involucra un equilibrio redox** (como los electrodos metálicos).

El potencial que se mide y relaciona con la concentración del ion es un **potencial de membrana**, el cual se establece generalmente por un **equilibrio de intercambio iónico**.

El **ion** al que es selectivo la membrana tiene una **gran afinidad** por ella. Por tanto, muchos iones buscarán estar en la **superficie de la membrana y unirse** a ella. Este proceso causa que haya una **acumulación de carga** en dicha superficie lo que genera un **potencial eléctrico**.



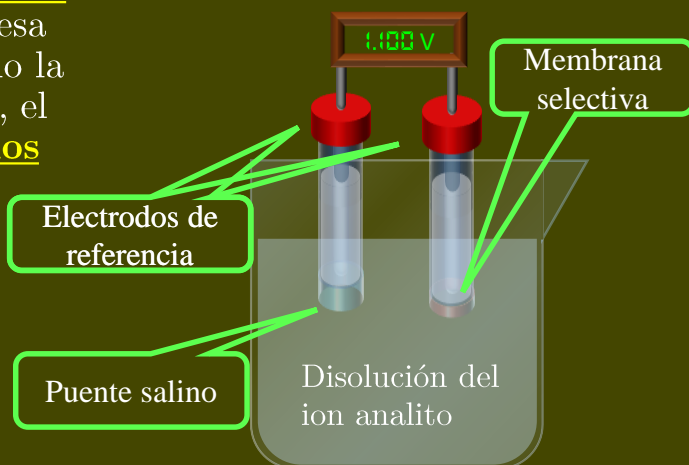
La cantidad de carga acumulada en la superficie depende de la concentración del ion.

Las **membranas selectivas** pueden ser vidrios, membranas cristalinas o resinas de intercambio iónico.

Para que los iones **puedan intercambiarse** en la membrana, ésta debe estar **hidratada siempre**.

Si en un lado de la membrana la **composición es constante**, el **potencial** generado en esa superficie será **constante**. Si en el otro lado la concentración varía (disolución problema), el **potencial cambiará de acuerdo con los cambios en la concentración**.

Para medir el potencial se usan dos electrodos de referencia. Uno de ellos tiene contacto con la disolución mediante un puente salino (o *análogo*) y el otro mediante la membrana de selectiva al ion.





Potenciometría II: Electrodo selectivos de iones.

2.- Dependencia del potencial de la concentración

El **potencial medido** empleando membranas selectivas iones **depende de la concentración** del analito de manera análoga al potencial de los **electrodos metálicos de Clase I**.

Por tanto, el modelo matemático es muy similar a la ecuación de Nernst para electrodos metálicos:

$$E = L + \frac{RT}{zF} \ln([M^{n+}]) = L + \frac{0.0592}{z} \log([M^{n+}])^*$$

En donde:

* $T = 25^\circ\text{C}$

E es el potencial medido.

L engloba varios otros potenciales que se manifiestan en el sistema (además del de la membrana). Entre ellos están **potenciales de unión líquida, de difusión, residual y de asimetría**.

z es la carga del ion analito.

$[M^{n+}]$ es la concentración del ion analito.

3.- Interferentes. Ecuación de Nicolsky

El potencial de electrodos selectivos a iones es muy sensible a la concentración del ion al que es selectivo. Sin embargo, la **variación de la concentración de otros iones** pueden **modificar dicho potencial**. A estos iones se les denomina **interferentes**.

El **efecto** de los **interferentes** sobre el potencial del electrodo selectivo se puede describir mediante la **ecuación de Nicolsky**:

$$E = L + \frac{RT}{zF} \ln \left([M^{n+}] + \sum_i K_{Int_i, M^{n+}}^{pot} [Int]_i^{\frac{z}{z_i}} \right)$$

En donde:

$K_{Int_i, M^{n+}}^{pot}$ es la constante de selectividad del interferente **Int** frente al ion analito M^{n+} . A mayor valor de esta constante será mayor la interferencia de **Int**.

$[Int]_i$ es la concentración del ion interferente.

z_i es la carga del ion interferente.