

Métodos Potenciométricos

Ing. Carlos Brunatti
Ing. Hernán De Napoli

Se puede describir la potenciometría simplemente como la medición de un potencial en una celda electroquímica. Es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual esencialmente no fluye corriente neta. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un *electrodo de referencia*, un *electrodo indicador* y un *dispositivo de medida de potencial*.

Electrodos de Referencia

En muchas aplicaciones es deseable que el potencial de media celda de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Un electrodo con estas características, se denomina *electrodo de referencia*.

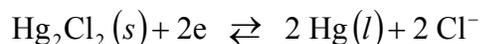
Un electrodo de referencia debe ser fácil de montar, proporcionar potenciales reproducibles y tener un potencial sin cambios con el paso de pequeñas corrientes. Dos electrodos comúnmente utilizados que satisfacen estos requisitos son el *Electrodo de Calomel* y el *Electrodo de Plata-Cloruro de Plata*.

Electrodo de Calomel

Las medias celdas de calomel se representan como sigue:



donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en la solución. La reacción del electrodo está dada por la ecuación



El potencial de esta celda varía con la concentración del cloruro x , y esta cantidad debe especificarse al escribir el electrodo. En la tabla siguiente se pueden ver los diferentes nombres de los electrodos de calomel según la concentración de cloruro de potasio, y las expresiones que permiten calcular los potenciales de electrodos para las medias celdas de calomel respecto al electrodo estándar de hidrógeno, a temperaturas t menores de 25°C.

Nombre	Conc. Hg_2Cl_2	Conc. KCl	Potencial del Electrodo (V)
Saturado	Saturado	Saturado	+ 0,241 - $6,6 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Normal	Saturado	1,0 M	+ 0,280 - $2,8 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Decimonormal	Saturado	0,1 M	+ 0,334 - $8,8 \cdot 10^{-5} (t-25)$

El electrodo saturado de calomel (SCE) es el más utilizado por la facilidad de su preparación. Sin embargo, comparado con los otros dos, posee un coeficiente de temperatura algo mayor.

Se pueden obtener en el comercio varios tipos de electrodos de calomel que resultan adecuados; en la Figura 1 se muestra un modelo típico. El cuerpo del electrodo consiste en un tubo de vidrio de 5 a 15 cm de largo y 0,5 a 1 cm de diámetro. Un tubo interior contiene una pasta de mercurio-cloruro de mercurio(I) conectado a la solución saturada de cloruro de potasio del tubo externo, a través de un pequeño orificio.

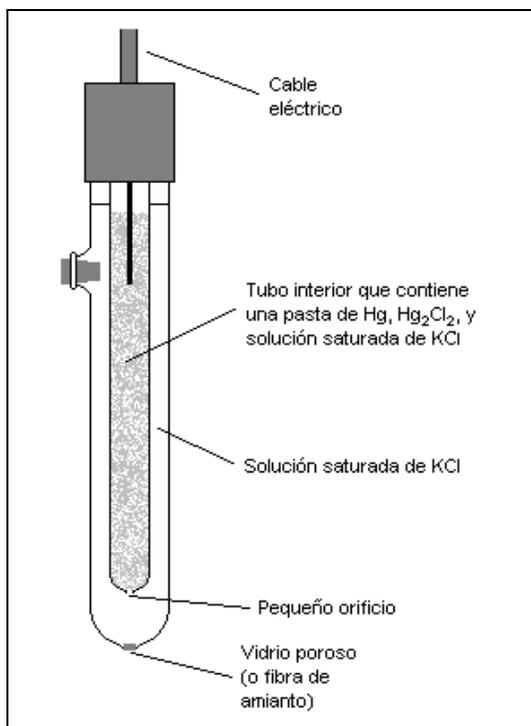
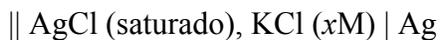


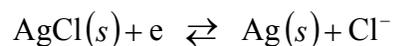
Figura 1 - Electrodo de referencia de calomel típico

Electrodo de Plata-Cloruro de Plata

Un sistema de electrodos análogo al electrodo de calomel consta de un electrodo de plata sumergido en una solución de cloruro de potasio saturada también de cloruro de plata:



La media reacción es



Normalmente, este electrodo se prepara con una solución saturada de cloruro de potasio, siendo su potencial a 25°C de +0,197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Electrodos Indicadores

Junto con el electrodo de referencia se utiliza un *electrodo indicador* cuya respuesta depende de la concentración del analito. Los electrodos indicadores para las medidas potenciométricas son de dos tipos fundamentales, denominados *metálicos* y de *membrana*. Estos últimos se denominan también electrodos *específicos* o *selectivos para iones*.

Electrodos Indicadores Metálicos

Electrodos de primera especie para cationes

Se utilizan para la cuantificación del catión proveniente del metal con que está construido el electrodo. Varios metales por ejemplo plata, cobre, mercurio, plomo y cadmio presentan medias reacciones reversibles con sus iones y son adecuados para la construcción de electrodos de primera especie. Por el contrario, otros metales no son muy satisfactorios como electrodos indicadores porque tienden a desarrollar potenciales no reproducibles influidos por tensiones o deformaciones en su estructura cristalina o bien por el recubrimiento de óxido sobre su superficie. Los metales de esta categoría comprenden hierro, níquel, cobalto, tungsteno y cromo.

La aplicación de la ecuación de Nernst proporciona la relación entre el potencial del electrodo y la concentración del catión. Por ejemplo, el potencial del electrodo de primera especie de cobre será:

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \cdot p\text{Cu}$$

Electrodo de segunda especie para aniones

Un electrodo metálico responde también en forma indirecta a los aniones que forman precipitados escasamente solubles o complejos con su catión. En el primer caso, basta sólo con saturar la solución en estudio con la sal muy poco soluble. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de plata reflejará exactamente la concentración de ion yoduro en una solución que está saturada con yoduro de plata. En estas condiciones, el funcionamiento del electrodo puede describirse por



La aplicación de la ecuación de Nernst a esta media reacción proporciona la relación entre el potencial del electrodo y la concentración del anión. En consecuencia,

$$E = E^0_{\text{AgI}/\text{Ag}} - 0,059 \cdot \log [\text{I}^-] = E^0_{\text{AgI}/\text{Ag}} + 0,059 \cdot p\text{I}$$

Un electrodo de plata que funciona como electrodo indicador para el yoduro, constituye un ejemplo de *electrodo de segunda especie* debido a que mide la concentración de un ion que no participa directamente en el proceso de transferencia de electrones.

Un electrodo de segundo orden importante para la medida de la concentración del anión del EDTA Y^{4-} se basa en la respuesta de un electrodo de mercurio en presencia de pequeñas concentraciones del complejo estable del EDTA con el Hg(II). La media reacción para el proceso del electrodo puede escribirse como



para el cual

$$E = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Y^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Para emplear este sistema de electrodos, es necesario introducir desde el principio una pequeña concentración de HgY^{2-} en la solución del analito. El complejo es muy estable (para HgY^{2-} , $k_f = 6,3 \cdot 10^{21}$); en consecuencia, su concentración permanece prácticamente constante a través de una amplia gama de concentraciones de Y^{4-} debido a que la disociación del complejo para formar Hg^{2+} es mínima. La ecuación anterior puede entonces escribirse en esta forma

$$E = K - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Y^{4-}] = K + \frac{0,059}{2} \cdot pY$$

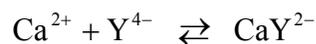
donde la constante K es igual a

$$K = 0,21 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Este electrodo de segunda especie es útil para establecer el punto final en las titulaciones con EDTA.

Electrodo de tercera especie

Si se introduce una cantidad pequeña y constante de mercurio(II) en una solución que contiene ion calcio y ion EDTA, además del equilibrio mostrado anteriormente, tenemos



Para el cual

$$k_{f \text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Despejando $[\text{Y}^{4-}]$ y reemplazando en la ecuación de Nernst para HgY^{2-} , se obtiene

$$E = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{k_{f \text{CaY}^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HgY}^{2-}]}$$

Debido a que el ion calcio está en exceso en la solución y que la constante de formación del complejo metal-EDTA es razonablemente grande, $[\text{CaY}^{2-}]$ al igual que $[\text{HgY}^{2-}]$ permanecerán aproximadamente constantes, y la ecuación anterior se reduce a

$$E = \text{constante} - \frac{0,059}{2} \cdot \text{pCa}$$

Con estas limitaciones, el electrodo de mercurio funciona como electrodo de tercera especie para el ion calcio. Este electrodo es importante en las titulaciones potenciométricas que involucran el uso de EDTA.

Indicadores para sistemas Redox

Los electrodos contruidos de platino u oro, sirven como electrodos indicadores para sistemas de oxidorreducción. Este tipo de electrodo es por sí mismo inerte; el potencial que desarrolla depende únicamente del potencial del sistema de oxidorreducción de la solución en la que está sumergido. Por ejemplo, el potencial en un electrodo de platino en una solución que contiene iones Ce(III) y Ce(IV) está dado por

$$E = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0,059 \cdot \log \left[\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right]$$

En consecuencia, un electrodo de platino puede servir como electrodo indicador en una titulación en la cual el reactivo patrón es una sal de Ce(IV) .

Electrodos Indicadores de Membrana

Desde hace muchos años, el método más adecuado para la medida del pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de ion hidrógeno. Además, actualmente se han desarrollado electrodos de membrana selectivos de iones (ISE) que permiten la cuantificación potenciométrica directa de varios iones, como por ejemplo, K^+ , Na^+ , Li^+ , F^- , y Ca^{2+} .

Es conveniente clasificar los electrodos de membrana en base a la composición de dicha membrana.

A. Electrodos de membrana cristalina

1. Cristal simple (Ejemplo: LaF_3 para determinar de F^-)
2. Cristal policristalino o mezcla (Ejemplo: Ag_2S para determinar S^{2-} o Ag^+)

B. Electrodos de membrana no cristalina

1. Vidrio (Ejemplo: vidrios al silicato para determinar H^+ y cationes monovalentes como Na^+)
2. Líquida (Ejemplo: intercambiadores de iones líquidos para determinar Ca^{2+} y transportadores neutros para K^+)
3. Líquido inmovilizado en polímero rígido (Ejemplo: matriz de PVC para determinar Ca^{2+} , NO_3^-)

Estos electrodos difieren en la composición física o química de la membrana. El mecanismo general por el cual se desarrolla un potencial selectivo al ion en estos elementos es independiente de la naturaleza de la membrana y es enteramente diferente de la fuente de potencial en electrodos de indicadores metálicos. Hemos visto que el potencial de un electrodo metálico surge de la tendencia de una reacción química de oxidación/reducción a ocurrir en la superficie de un electrodo. En electrodos de membrana, en cambio, el potencial observado es una clase de potencial de unión que se desarrolla a través de la membrana que separa a la solución del analito de una solución de referencia.

Propiedades de las Membranas de Ion Selectivo

Todos los electrodos de membrana selectivos de iones mencionados anteriormente comparten propiedades comunes, que incluyen

1. Solubilidad mínima. Una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones es que su solubilidad en soluciones del analito (generalmente acuosa) se aproxime a cero. Por lo tanto, se construyen muchas membranas de moléculas largas o agregados moleculares tales como vidrios de sílice o resinas poliméricas. Se pueden convertir en membranas compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, tales como los haluros de plata.
2. Conductividad eléctrica. Una membrana debe exhibir alguna conductividad eléctrica aunque sea pequeña. Generalmente, esta conducción toma la forma de migración de iones de una sola carga dentro de la membrana.

3. Reactividad selectiva con el analito. Una membrana o alguna especie contenida dentro de la matriz de la membrana debe ser capaz de la unión selectiva al ion analito. Se encuentran tres tipos de unión: intercambio de iones, cristalización y complejamiento.

El Electrodo de Vidrio Para la Medida del pH

La Figura 2 muestra una celda para la medida del pH. Consiste en un par de electrodos, uno de calomel y otro de vidrio sumergidos en la solución cuyo pH se desea medir. Se fabrica el electrodo de vidrio sellando un bulbo de vidrio delgado y sensible al pH, al extremo de un tubo de vidrio de paredes gruesas. Se llena el bulbo resultante con una solución de ácido clorhídrico (por lo general 0,1 M) saturada con cloruro de plata. Se sumerge un alambre de plata en la solución, que se conecta a través de un cable externo a una terminal de un dispositivo para la medida del potencial. Se conecta entonces el electrodo de calomel a la otra terminal.

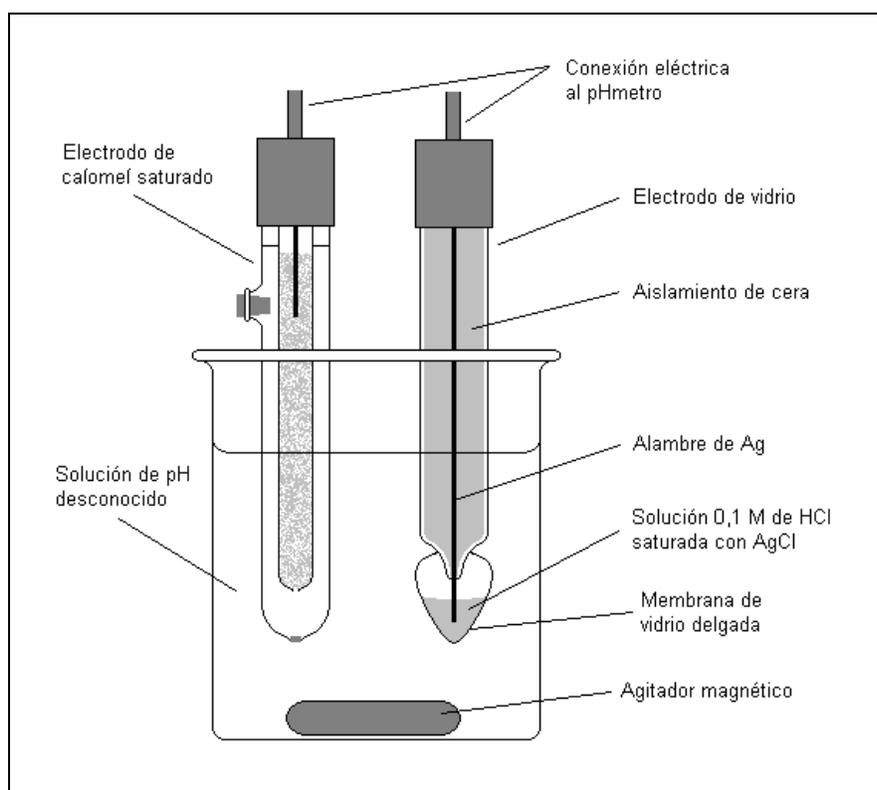
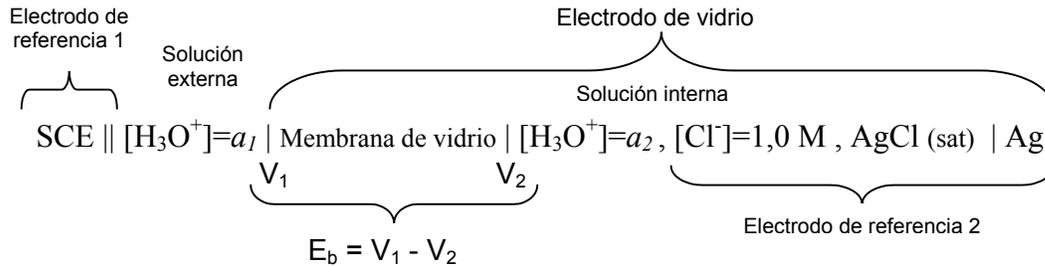


Figura 2 - Sistema típico de electrodos para la medición potenciométrica del pH

Obsérvese que la celda contiene *dos* electrodos de referencia, cada uno con un potencial constante e *independiente del pH*; uno de estos electrodos de referencia es el electrodo interno de plata/cloruro de plata, que es un *componente* del electrodo de vidrio pero que *no es* sensible al pH. En efecto, es la *delgada membrana en el extremo del electrodo*, la que responde a los cambios de pH.

El esquema de la celda es el siguiente:



Desde el punto de vista experimental se encuentra que a 25°C el potencial de esta celda depende de las actividades a_1 y a_2 a ambos lados de la membrana, de modo que

$$E = Q + E_b = Q + (V_1 - V_2) = Q + 0,059 \cdot \log \frac{a_1}{a_2}$$

La constante Q contiene cuatro componentes

$$Q = E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{SCE}} + E_j + E_a$$

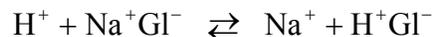
donde $E_{\text{AgCl/Ag}}$ y E_{SCE} son los potenciales de los dos electrodos de referencia. E_j es el potencial del puente salino y E_a es el *potencial de asimetría*. El origen y las propiedades de E_a se analizarán más adelante.

La actividad del ion hidrógeno en la solución interna es a_2 , es fija y constante. Se puede escribir entonces,

$$E = L - 0,059 \cdot \log a_1 = L - 0,059 \cdot \text{pH}$$

Es importante destacar que en lo fundamental, los potenciales $E_{\text{AgCl/Ag}}$, E_{SCE} , E_j y E_a permanecen constantes durante una medida de pH. En consecuencia, la causa de la variación de E con el pH, debe producirse a *través de la membrana de vidrio*. Esto es, cuando a_1 y a_2 son diferentes, las dos caras de la membrana presentan potenciales que difieren en cierta magnitud $V_1 - V_2$. La *única* función de los dos electrodos de referencia, es posibilitar la observación de esta diferencia.

Se ha demostrado experimentalmente que la hidratación de una membrana de vidrio sensible al pH va acompañada de una reacción en la que los cationes del vidrio son cambiados por protones de la solución. El proceso de intercambio afecta a cationes de una sola carga casi exclusivamente, ya que los cationes divalentes y trivalentes de la estructura del silicato están enlazados mucho más fuertemente. La reacción de intercambio de iones se escribe así:

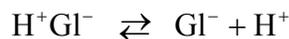


donde Gl^- representa un sitio de fijación catiónica en el vidrio. La constante de equilibrio para este proceso favorece la incorporación de iones hidrógeno en la trama del silicato; en consecuencia, la superficie de una membrana bien remojada consistirá por lo general en una capa de gel de ácido silícico, cuyo espesor es de 10^{-4} a 10^{-5} mm.

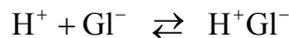
En todos los medios, excepto los muy alcalinos en los que los iones sodio pueden ocupar un número apreciable de sitios de unión, el catión univalente predominante en la cara exterior del gel es el protón. De la superficie al interior del gel hay una continua reducción del número de protones y un aumento correspondiente del número de iones de sodio.

Resistencia Eléctrica de las Membranas de Vidrio

La membrana de un electrodo de vidrio comercial típico, tiene un espesor entre 0,03 y 0,1 mm y presenta una resistencia a la corriente eléctrica de 50 a 500 $M\Omega$. La conducción de corriente a través de la membrana comprende la migración de cationes con una sola carga. A través de cada interfase con la solución, el pasaje de cargas comprende una transferencia de protones; la dirección de la migración es del vidrio a la solución en una interfase, y de la solución al vidrio en la otra. Esto es,



y



La posición de estos dos equilibrios está determinada por la concentración de ion hidrógeno en ambas soluciones. Cuando estas posiciones difieren, la superficie en la cual ha ocurrido mayor disociación será negativa con respecto a la otra superficie. En consecuencia, se desarrolla un potencial cuya magnitud depende de la *diferencia* en la concentración de ion hidrógeno a ambos lados de la membrana. Este potencial es el que sirve como parámetro analítico para la medida potenciométrica del pH.

La conducción dentro de las dos capas de gel de sílice se debe a la migración de los iones hidrógeno y sodio. En la porción central seca de la membrana los iones sodio cumplen esta función.

Potencial de Asimetría

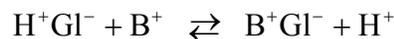
Si se colocan soluciones idénticas y electrodos de referencia idénticos a uno y otro lado de la membrana, $V_1 - V_2$ debe ser cero. Sin embargo, se halla que un pequeño potencial, llamado *potencial de asimetría*, se forma generalmente cuando se realiza este experimento. Además, el potencial de asimetría asociado con un electrodo de vidrio dado, cambia lentamente con el tiempo.

Las causas del potencial de asimetría no son claras, incluyen sin duda, factores como las diferencias de tensión producidas dentro de las dos superficies del vidrio durante la fabricación de la membrana, el ataque mecánico o químico de la superficie y la contaminación de la superficie externa durante el uso. El efecto del potencial de asimetría sobre una medición del pH se elimina con la calibración frecuente del electrodo con un amortiguador patrón de pH conocido.

Error Alcalino

En soluciones que contienen concentraciones de hidrógeno muy bajas ($\text{pH} \geq 9$), algunas membranas de vidrio responden no sólo a cambios en la concentración de hidrógeno, sino también a la concentración de iones de metales alcalinos. Todos los cationes alcalinos de una sola carga causan errores alcalinos; sus magnitudes varían de conformidad con la clase de ion metálico y la composición del vidrio.

El error alcalino puede explicarse satisfactoriamente suponiendo un equilibrio de intercambio entre los iones de hidrógeno de la superficie del vidrio y los cationes de la solución. Este proceso puede expresarse como:



donde B^+ representa un catión de una sola carga, como el ion sodio.

Error Ácido

El electrodo de vidrio típico exhibe un error, de signo opuesto al error alcalino, en soluciones de pH menor de aproximadamente 0,5. Como consecuencia, las lecturas del pH tienden a ser demasiado elevadas en esta región. La magnitud del error depende de una variedad de factores y generalmente no es muy reproducible. Las causas del error ácido no se comprenden bien.

Técnicas Potenciométricas

Usos Generales

- Determinación cuantitativa selectiva de muchos iones inorgánicos y orgánicos en solución
- Determinación de iones en un estado de oxidación específico dentro de una muestra
- Determinación de constantes de estabilidad de complejos
- Determinación de velocidades y mecanismos de reacción
- Determinación cuantitativa de gases ácidos y básicos
- Determinación cuantitativa de productos de reacción enzimáticos

Aplicaciones Comunes

- Análisis de iones de procesos industriales batch o continuos
- Determinación de monitoreo continuo de la calidad de aire y gases contaminantes
- Determinación de electrolitos en fluidos fisiológicos para análisis clínicos
- Desarrollo de biosensores basados en enzimas inmovilizadas y electrodos
- Determinación de iones constituyentes en muestras de agricultura, medio ambiente y farmacia
- Determinación de pH
- Determinación del punto final en titulaciones de ácidos, bases y redox

Muestras

Estado

Se pueden analizar fácilmente la mayoría de las muestras líquidas y gaseosas. Las muestras sólidas se pueden analizar si es posible prepararlas en forma de solución

Cantidad

Los límites de detección son de aproximadamente 10^{-5} a 10^{-6} M para electrodos convencionales. Para sensores de gas, los límites de detección varían entre 0,01 y 5 ppm.

Preparación

Se requiere poca preparación para muestras líquidas y gaseosas. Las muestras sólidas se deben preparar en solución. Los sólidos orgánicos que no se disuelven fácilmente (tales como alimentos, vegetales y productos farmacéuticos) se deben calcinar primero, y luego extraer los iones empleando un solvente adecuado.

Tiempo del Análisis

El tiempo requerido para el análisis varía según el electrodo usado, el analito determinado y la concentración del mismo. Un electrodo de respuesta rápida, tal como el electrodo de pH, se puede calibrar y usar para determinar el pH de una muestra en 1 minuto o menos. Para electrodos de ion selectivos convencionales, los tiempos típicos de análisis de muestras sin incluir el tiempo de calibración, varían de 5 a 60 segundos, mientras que los sensores de gas y enzimáticos requieren de 1 a 5 minutos o más para la determinación de una muestra simple.

Limitaciones Generales

- Hay muchos iones para los cuales no existe un electrodo selectivo
- La mayoría de los electrodos requiere calibración frecuente para usar en análisis cuantitativo preciso
- Se requiere a menudo una muestra regulada para evitar la interferencia OH^- / H^+
- Se deben tener en cuenta los efectos de la matriz (esto es, diferencias en fuerzas iónicas, electrolitos presentes en la muestra y su influencia sobre el potencial de unión y la presencia de especies que pueden arruinar la superficie activa del electrodo)

Sensibilidad

Generalmente se requiere una concentración de analito mayor que 10^{-6} M para la mayoría de las determinaciones potenciométricas.

Medidas Potenciométricas Directas

Se pueden utilizar las medidas potenciométricas directas para completar los análisis químicos de aquellas especies para las cuales existe un electrodo indicador. La técnica es simple, y requiere sólo la comparación del potencial producido por el electrodo indicador en una solución problema con el potencial que se obtiene cuando se sumerge el mismo electrodo en una solución patrón.

Titulaciones Potenciométricas

El potencial de un electrodo indicador adecuado puede utilizarse en forma muy conveniente para establecer el punto de equivalencia en una titulación, lo que se denomina una *titulación potenciométrica* y que aporta una información diferente a la de una medida potenciométrica directa.

El punto final potenciométrico puede utilizarse en muchas circunstancias y proporciona datos intrínsecamente más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando indicadores. Lamentablemente, este procedimiento toma más tiempo que una titulación con indicador.

Al comienzo, se agregan porciones grandes del reactivo con el que se titula; a medida que se aproxima el punto final, anunciado por mayores cambios de potencial en cada agregado, los incrementos se hacen más pequeños.