

ISE · VERBETE

Eletrodo íon-seletivo: princípio, inclinação e limite de detecção

Seletivo não quer dizer específico, e a curva deixa de ser reta antes do que se espera

O ISE responde ao logaritmo da atividade do íon, com inclinação que depende da carga. Duas propriedades definem o que ele consegue e o que não consegue entregar: a seletividade, que nunca é absoluta, e o limite inferior, onde a resposta deixa de ser linear.

A membrana do eletrodo íon-seletivo desenvolve um potencial proporcional ao logaritmo da atividade do íon de interesse. A relação é a mesma equação de Nernst do eletrodo de pH, com a carga do íon no denominador:

$$E = E^{\circ} + (2,303 \cdot R \cdot T / z \cdot F) \cdot \log a$$

z = carga do íon, com sinal. A 25 °C o termo vale 59,16/ z mV por década.

Íon	Carga	Inclinação teórica a 25 °C
Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	+1	+59,16 mV por década
F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CN ⁻	-1	-59,16 mV por década
Ca ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	+2	+29,58 mV por década
S ²⁻	-2	-29,58 mV por década

Notar que o íon divalente entrega metade da variação de potencial por década. Isso significa, na prática, que a mesma incerteza de leitura em milivolts se traduz em erro de concentração duas vezes maior, e é a razão de as medições de cálcio e metais divalentes serem mais sensíveis a ruído e a deriva.

Seletivo não é específico

Nenhum ISE responde exclusivamente ao seu íon. A membrana responde também a outros íons de comportamento semelhante, em grau descrito pelo coeficiente de seletividade. Quando o interferente está em concentração muito maior que a do analito, a contribuição dele pode dominar a leitura.

É por isso que o cadastro de cada eletrodo declara os interferentes-chave, e por isso o preparo da amostra às vezes inclui etapa de eliminação de interferente antes da medição, e não só o ajuste de força iônica.

O limite inferior, onde a reta acaba

Em concentração alta a resposta é linear em escala logarítmica. Ao descer, chega-se a uma faixa em que a curva se achata, porque a própria membrana libera uma quantidade residual do íon para a solução vizinha. Abaixo desse ponto o eletrodo continua respondendo, mas a relação deixa de ser nernstiana.

O limite de detecção de um ISE não é o menor valor que o instrumento exhibe: é o ponto em que a resposta deixa de ser linear. Trabalhar abaixo dele produz número que parece plausível e não é quantitativo. Verifique a faixa linear declarada do eletrodo antes de aceitar um resultado baixo.

Por que a calibração é por década

Como a resposta é logarítmica, o que define a reta são pontos separados por ordem de grandeza. Dois padrões que diferem por um fator 10 determinam a inclinação; dois padrões próximos entre si dão uma reta mal condicionada, muito sensível a pequeno erro de leitura.

Os padrões devem enquadrar a concentração esperada da amostra. Extrapolar a curva para fora da faixa calibrada é erro frequente e silencioso, porque nada no instrumento avisa.

Perguntas frequentes

Meu ISE de cálcio é mais instável que o de fluoreto. Por quê?

Porque o cálcio é divalente e entrega cerca de 29,6 mV por década, metade do monovalente. O mesmo ruído em milivolts vira o dobro de erro em concentração.

O resultado deu abaixo da faixa linear. Posso reportar?

Como valor quantitativo, não. Abaixo da faixa linear a resposta não é nernstiana. Reporte como menor que o limite da faixa linear, ou concentre a amostra.

Como sei se há interferente?

Comece pelos interferentes-chave declarados para aquele eletrodo. Uma checagem prática é medir uma adição conhecida do analito: se a recuperação estiver fora do esperado, há interferência ou problema de matriz.

Posso calibrar com padrões próximos, como 8 e 10 ppm?

Não é recomendável. A resposta é logarítmica, e pontos próximos produzem inclinação mal determinada. Use padrões separados por uma década.

Referências

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
2. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
3. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.
4. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 6. ed. Prentice Hall, 2000.

Hydrocore Analítica Ltda. · CNPJ 37.683.010/0001-89 · Rua Alice Alem Saadi, 111 - Sala 03, Ribeirão Preto/SP - CEP 14096-570

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-07-30. Emitido em 31/07/2026.

Documento **BIB-019F8C969D**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/eletrodo-ion-seletivo-principio-e-limites

Conteúdo sob licença Creative Commons BY-NC 4.0: uso livre para estudo e ensino, com citação da fonte. Uso comercial não autorizado.