






Influencia de la fuerza iónica sobre el desempeño de electrodos combinados de vidrio para determinar el pH

Influence of ionic strength on the performance of glass electrodes for pH determination

E. E. Vilchis-Barrera ^{a,*}, R. G. Martínez-Pérez ^b, A. J. García-Mendoza ^b, J. A. Baeza-Reyes ^c
 J. A. Sánchez-Cabeza ^a

^a Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. U.A. Universidad Nacional Autónoma de México. Mazatlán, 82040 Sinaloa. México.

^b Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México. Teoloyucan Km 2.5. San Sebastián Xhala. 54714 Cuautitlán Izcalli. México.

^c Facultad de Química. Departamento de Química Analítica. Universidad Nacional Autónoma de México. 04510. CDMX. México.

Resumen

Se estudió el impacto de la salinidad, expresada en términos de fuerza iónica ($I_c = [\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$), sobre el valor del pH obtenido con diferentes electrodos combinados de vidrio comerciales que fueron calibrados con disoluciones amortiguadoras. Primero, se prepararon tres disoluciones amortiguadoras de calibrado con $I_c = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ y, posteriormente, seis con $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ impuesta con $\text{NaCl}_{(s)}$, con el objetivo de emular el efecto de una matriz marina. Éstas fueron tituladas potenciométricamente y los registros de pH como función de volumen de titulante fueron analizadas mediante un método exacto que emplea un ajuste polinomial de tipo no lineal sin segmentación, generado a partir del balance de electroneutralidad único para cada uno de los ensayos. De los ajustes se obtuvo la concentración molar efectiva de las especies ácido-base que conforman cada disolución amortiguadora, su valor de pK_a , el valor del pH exacto de estos amortiguadores bajo condiciones de salinidad elevada, así como el valor del pK_w del disolvente.

Palabras Clave: potencimetría, fuerza iónica, electroquímica, agua de mar, acidificación marina.

Abstract

We studied the impact of salinity, expressed in terms of ionic strength ($I_c = [\text{mol m}^{-3}]$), on the pH value from different commercial combined glass electrodes calibrated by using buffer solutions. Three calibration buffer solutions, with $I_c = 100 \text{ mol m}^{-3}$ and six with $I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}$ imposed by $\text{NaCl}_{(s)}$, were prepared to emulate the effect of a marine matrix. These solutions were potentiometrically titrated, and the pH as a function of the titrant volume records were analyzed by an exact method using a non-linear polynomial adjustment without segmentation generated from the single electroneutrality balance for each test. From the fits, the effective molar concentration of the acid-base species of each buffer solution, its pK_a value, the accurate pH value of the buffers under high salinity conditions, and the solvent pK_w value were obtained.

Keywords: potentiometry, ionic strength, electrochemistry, sea water, ocean acidification.

1. Introducción

La determinación del pH en ecosistemas marinos permite hacer inferencias sobre el sistema de carbonatos en agua de mar. Por ejemplo, los incrementos del $\text{CO}_{2(g)}$ absorbido por los océanos están asociados a un aumento en la acidez marina, que tiene consecuencias negativas principalmente para los organismos con estructuras calcáreas y la cadena trófica que de ellos depende. Actualmente, es posible la determinación

indirecta del pH en cuerpos marinos mediante espectroscopía UV-Vis, usando indicadores químicos ácido-base en muestras de agua de mar (Clayton & Byrne, 1993); sin embargo, la naturaleza del método imposibilita su aplicación *in situ*. No suele ser viable la determinación potenciométrica del pH en campo debido a que la lectura no representa fielmente los niveles de acidez a causa del efecto de la fuerza iónica del agua de mar que presenta un valor promedio de

*Autor para la correspondencia: elivilchis.95@gmail.com

Correo electrónico: elivilchis.95@gmail.com (Esperanza Elizabeth Vilchis-Barrera) ricard.mtz.p@gmail.com (Ricardo Galdino Martínez-Pérez), arturogm@unam.mx (Arturo de Jesús García-Mendoza), baeza@unam.mx (José Alejandro Baeza-Reyes), jasanchez@cmarl.unam.mx (Joan Albert Sánchez-Cabeza).

$I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. (Millero, 1995). Es común que las disoluciones amortiguadoras de tipo comercial no indiquen correctamente el valor del pH que podrían tener ante diferentes condiciones de salinidad, por lo que el calibrado de un electrodo de vidrio con ellas y su posterior uso en matrices salinas llevaría a determinaciones del pH incorrectas. En este trabajo se propone desarrollar una metodología para determinar potenciométricamente el pH *in situ* usando sondas comerciales, calibradas con disoluciones amortiguadoras que contemplan el efecto de la salinidad propia de los cuerpos marinos y que corrige el efecto de los valores del pH de las disoluciones amortiguadoras por acción del abatimiento de los coeficientes de actividad.

2. Procedimiento experimental

Se determinó la eficiencia electromotriz de nueve electrodos de vidrio comerciales empleando, tres disoluciones amortiguadoras comerciales a $I_c = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ y seis disoluciones amortiguadoras preparadas en el laboratorio a $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ impuesta con $\text{NaCl}_{(s)}$ con el objetivo de emular el efecto de una matriz de agua de mar. Posteriormente, se realizó el control de cada disolución amortiguadora a $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ mediante valoraciones por titulación volumétrica con monitoreo potenciométrico siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 1. La temperatura de trabajo se controló a 25°C con ayuda de un recirculador.

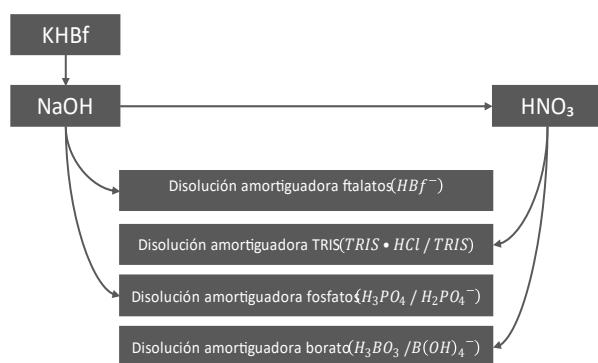


Figura 1: Esquema del seguimiento de las titulaciones volumétricas. Las flechas indican qué reactivo se empleó para controlar cada caso. Por ejemplo, la disolución del agente titulante NaOH fue controlada con $\text{KHBf}_{(s)}$ sólido de

2.1. Reactivos

Cloruro de sodio, $\text{NaCl}_{(s)}$ (para imponer la fuerza iónica); hidróxido de sodio, $\text{NaOH}_{(s)}$ (como patrón secundario); biftalato de potasio, $\text{KHBf}_{(s)}$ (como patrón primario y para la disolución amortiguadora de ftalatos); ácido fosfórico, H_3PO_4 , y dihidrogenofosfato de sodio monohidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, para la elaboración de la disolución amortiguadora de fosfatos; tris(hidroximetil)aminometano, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ (en lo sucesivo TRIS) y clorhidrato de tris(hidroximetil)aminometano, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2\cdot\text{Cl}$ (en lo sucesivo TRIS·HCl) para la elaboración de la disolución amortiguadora de TRIS; ácido bórico y tetraborato de sodio decahidratado, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, para la elaboración de la disolución amortiguadora de boratos; agua desionizada con $R=18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, para las preparación de las

disoluciones y el lavado del material. Tres disoluciones amortiguadoras comerciales: J.T.Baker®. Buffer solution (Biphthalate), pH 4 (color coded red), J.T.Baker. Buffer solution (Phosphate), pH 7 (color coded yellow) y J.T.Baker. Buffer solution (Borate), pH 10 (color coded blue).

2.2. Equipo

Se empleó un potenciómetro marca ThermoScientific® Orion Dual Star. Para la contención de las disoluciones se usaron celdas de vidrio de un volumen de 20 mL y para el control de la temperatura se utilizó un recirculador de agua marca PolyScience - Temperature Controller 9105.

Se evaluó una serie de electrodos comerciales (marca Conductronic® pH10, Corning® 476044, Corning® 476456, Hamilton Banaduz AG® Modelo CH-7402 (en lo sucesivo CH-7402), Hanna Instruments® Modelo HI-1043P (en lo sucesivo HI-1043P), Hanna Instruments® Modelo HI-1333B (en lo sucesivo HI-1333B); Hanna Instruments® Modelo HI-2031B (en lo sucesivo HI-2031B), Mettler Toledo® DG 115-5C, (en lo sucesivo DG 115-5C) y Red Lemon® PenType.

2.3. Tratamiento de datos

La eficiencia electromotriz para cada electrodo se obtuvo a partir de la curva de calibración ΔE vs. pH. Estas variables se relacionan por una ecuación de tipo Nikolsky (McQuarrie, 1997) en donde es posible despejar el porcentaje de eficiencia electromotriz de la celda, $\beta\%$ (Figura 2).

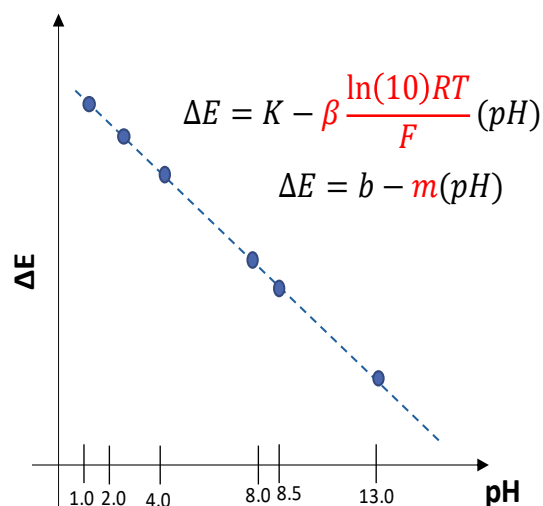


Figura 2: Registro típico de la curva de calibración para la evaluación de la eficiencia de los electrodos.

La ecuación de Nikolsky se obtuvo a partir de las ecuaciones de las curvas de calibración obtenidas para cada una de las sondas.

$$\Delta E = b - m(pH) \quad (1)$$

$$\Delta E = K - \beta \frac{\ln(10)RT}{F} (pH) \quad (2)$$

$$\beta = \frac{m}{\left(\frac{\ln(10)RT}{F}\right)} \quad (3)$$

La Ecuación 1 se obtiene al realizar la regresión lineal de las curvas de calibrado y al reescribirla en términos electroquímicos se obtiene la Ecuación 2, en donde K es una constante asociada a la unión líquida del electrodo, el potencial del electrodo de referencia y el potencial estándar del electrodo indicador; F es la constante de Faraday ($96485.3415 \text{ C mol}^{-1}$), R es la constante universal de los gases ($8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura en Kelvin y β es la eficiencia electromotriz. Su despeje se expresa en la Ecuación 3.

Las curvas de valoración titulométrica con monitoreo potenciométrico (Baeza, 2010), realizadas a temperatura controlada de 25°C , fueron analizadas mediante un ajuste polinomial de tipo no lineal y sin segmentación (Brown, 2001), a partir del balance de electroneutralidad único para cada ensayo. De los ajustes se obtuvo, la concentración molar efectiva de las especies ácido-base que conforman cada disolución amortiguadora, su valor de pK_a , el valor del pH exacto de estos amortiguadores bajo condiciones de salinidad elevada, así como el valor del pK_w del disolvente que está asociado a la amplitud de la escala de acidez del agua de mar.

3. Resultados y discusión

3.1 Calibración de electrodos de vidrio

En las Figuras 3 y 4 se presentan las curvas de calibración para condiciones de $I_c = 100 \text{ mol m}^{-3}$ y $I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}$, respectivamente (típicamente reportados por autores (Millero, 2016) como 0.10 mol L^{-1} y 0.72 mol L^{-1} , respectivamente). Las sondas presentan una respuesta lineal y una eficiencia mayor del 90% para los diferentes valores de fuerza iónica. En las Tablas 1 y 2 se presentan los valores de β (%) y r^2 para cada sonda.

En las disoluciones de fuerza iónica baja, $I_c = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, el valor de la fuerza iónica quedó impuesta por los componentes particulares de las disoluciones amortiguadoras comerciales de marca J.T.Baker® empleadas; mientras que fuerza iónica elevada, se utilizó $\text{NaCl}_{(s)}$ para imponer el valor de esta propiedad debido a que esta sal no presenta propiedades ácido-base y es un componente mayoritario entre los solutos presentes en el agua de mar (Millero, 2016).

Según las curvas de calibración a fuerza iónica baja, $I_c = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 3), todos los electrodos presentan sensibilidades semejantes. Considerando que la construcción interna de los electrodos de referencia interna es similar, es justificable que las ordenadas al origen tiendan a un punto en común. Sin embargo, las ligeras diferencias observadas entre ellos se pueden atribuir a los potenciales de unión líquida, los cuales no son necesariamente los mismos de un electrodo a otro puesto que diferentes modelos emplean diferentes tipos de uniones líquidas. Los electrodos Conductronic® pH10, Corning® 476044, Corning® 476456, Hanna Instruments® HI-2031B, Hanna Instruments® HI-1333B, Hanna Instruments® HI - 1043P, Hamilton Banaduz AG® CH-7402, presentan uniones líquidas de cerámica con una impedancia de 200Ω a $2.7 \text{ k}\Omega$ (Inzelt et al., 2013) y en consecuencia estas

sondas presentan un potencial de unión líquida mayor. Así, en las Figuras 3 y 4, los valores de las ordenadas al origen de las curvas de calibración correspondientes a estos electrodos fueron mayores. En cambio, los electrodos Mettler Toledo® DG 115 – 5C y Red Lemon® PenType tienen una unión líquida de vidrio esmerilado con una impedancia de 5-100 $\text{k}\Omega$ (Inzelt et al., 2013). Se observó que los valores de ordenada al origen de éstos fueron menores debido a que el potencial de unión líquida también lo es.

En general, se aprecia que las sensibilidades son similares (Figura 4). Sin embargo, los valores de las ordenadas al origen cambiaron con respecto a la primera curva de calibración y presentan diferencias sutiles entre ellas. Por ejemplo, para el electrodo Hamilton Banaduz AG® Modelo CH – 7402, presentó la mayor diferencia pues la ordenada de origen a $I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}$ fue 12.4 mV menor a la obtenida a una $I_c = 100 \text{ mol m}^{-3}$. Estas diferencias pueden deberse a que es menos abrupta la caída de potencial entre las dos fases en el sistema (separadas por la unión líquida presente en el electrodo de referencia que conforma cada sistema combinado) cuando la fuerza iónica de la disolución amortiguadora es elevada. Se recuerda que la disolución interna de llenado de los electrodos de referencia está compuesta por $\text{KCl}_{(sat)}$ y su empleo determina los valores de las constantes asociadas al sistema $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^- - \text{e}^-$. Las curvas de calibración se presentan con barras de error típicas ($\leq 5\%$). Por ejemplo, en la Figura 3, el valor de diferencia de potencial obtenido con la sonda Mettler Toledo® para la disolución amortiguadora de $\text{pH}=10$, fue de -197.0 mV con una desviación típica para las barras de error de $\pm 9.9 \text{ mV}$ y apenas perceptibles de manera gráfica.

Se sugiere que la sonda comercial Mettler Toledo® DG 115 – 5C brinda valores de pH más apegados a la realidad en medios altamente salinos (como lo es el agua de mar), con base en el desempeño de su calibración y los valores de $\beta(\%)$ y r^2 , que resultaron ser lo más altos en el conjunto.

3.2 Control de las disoluciones amortiguadoras a $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

En la Figura 5 se presenta, en color azul, la curva de valoración por titulación volumétrica con monitoreo potenciométrico típica obtenida a partir de los datos experimentales para el control de la disolución amortiguadora de $\text{KHBf}_{(s)}$, en la que se empleó una disolución de NaOH como titulante. En color rojo se presenta la primera razón de cambio ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{v}$) utilizada para estimar el volumen del punto final de la valoración. Éste se utilizaría como valor semilla para la concentración del analito. Se utilizó este tratamiento para cada una de las valoraciones titulométricas.

Función tipo Gunnar Gran y función no lineal

Para el tratamiento matemático utilizando funciones tipo Gunnar Gran (Baeza, 2010) se utilizó la reacción operativa correspondiente a la operación analítica de titulación volumétrica de cada disolución amortiguadora, así como el análisis de las concentraciones representativas para antes y después del punto de equivalencia. Para la obtención del polinomio sin segmentación que describe el proceso de

titulación, se utilizó, además, el balance de electroneutralidad característico de cada operación analítica.

A manera de ejemplo se presenta el caso de la titulación del $\text{KHBf}_{(s)}$ con una disolución titulante de NaOH (ver Figura 6).

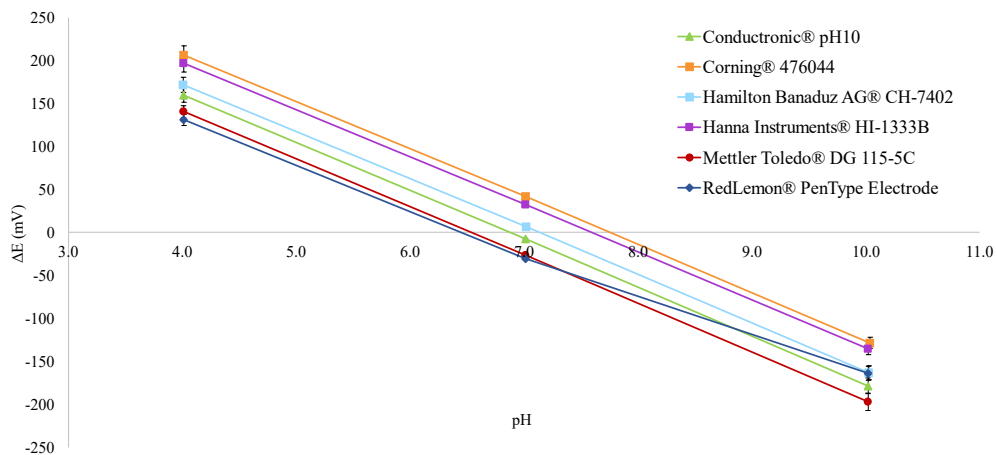


Figura 3: Curvas de calibración con barras de error al 5% $I_c = 100 \text{ mol m}^{-3}$ para, Conductronic® (verde), Corning® (naranja), CH-7402 (azul claro), HI - 1333B (morado), DG 115-5C (rojo) y Red Lemon® (azul fuerte).

Tabla 1: Eficiencia electromotriz a $I_c = 100 \text{ mol m}^{-3}$.

Electrodo	Parámetros	
	$\beta(\%)$	r^2
Conductronic®	95.963	0.99997
Corning®	95.184	0.99995
Hamilton Banaduz AG® CH-7402	95.500	0.99994
Mettler Toledo® DG 115-5C	95.894	0.99997
Hanna Instruments® HI 1332	94.424	0.99997
Red Lemon®	93.480	0.99930

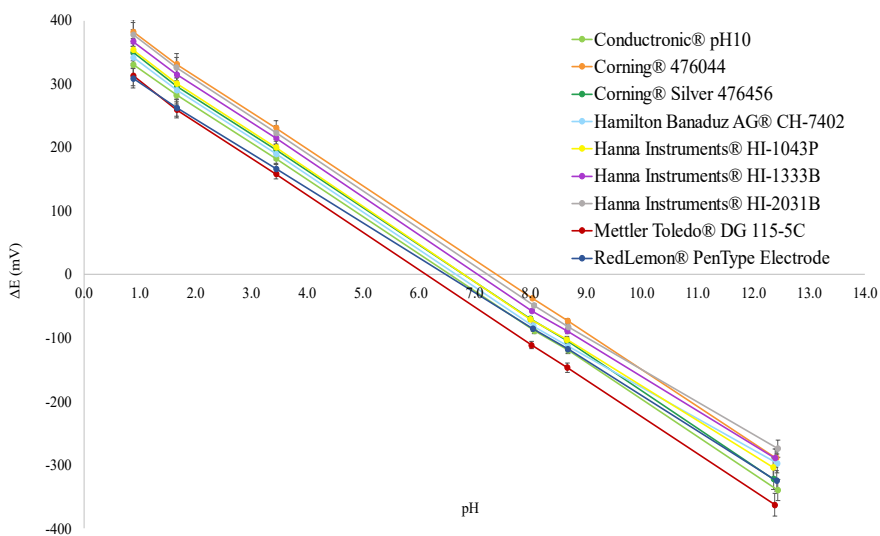


Figura 4: Curvas de calibración $I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}$ con barras de error al 5% para Conductronic® (verde), Corning® 476044 (naranja), Corning® 476456 (verde fuerte), CH-7402 (azul claro), HI-1043P (morado), HI-1333B (morado), HI-2031B (gris), DG 115-5C (rojo) y Red Lemon® (azul fuerte).

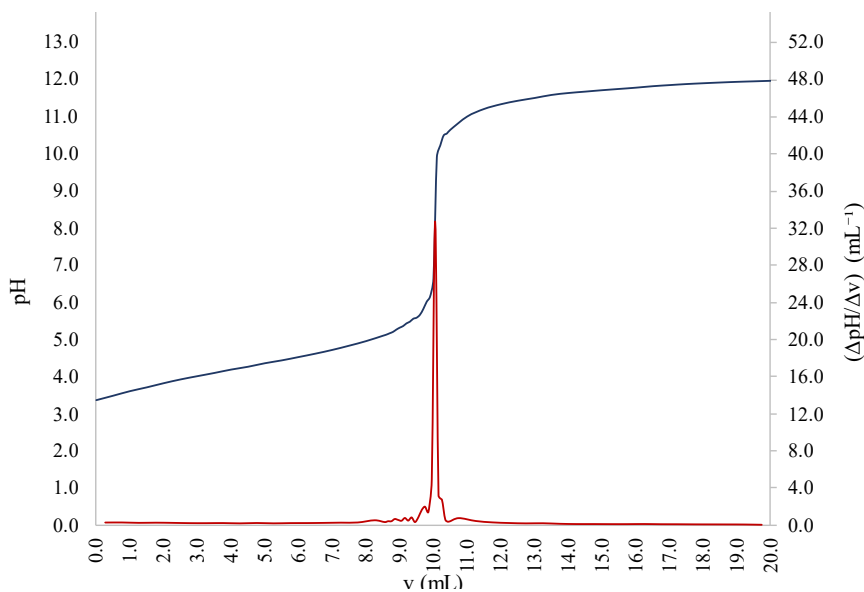


Figura 5: Curva de valoración típica para la titulación de una disolución de KHBf_6 empleando como titulante una disolución de NaOH (azul).

Tabla 2: Eficiencia electromotriz a $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

Instrumento	Parámetro	
	$\beta(\%)$	r^2
Hanna Instruments® HI 1332	96.994	0.99935
Conductronic®	98.483	0.99995
Corning®	98.498	0.99994
Hamilton Banaduz AG® CH-7402	95.196	0.99823
Mettler Toledo® DG 115-5C	98.985	0.99988
Hanna Instruments® HI-2031B	95.663	0.99877
Hanna Instruments® HI-1043P	97.059	0.99941
Corning Silver®	98.389	0.99988
Red Lemon®	92.768	0.99996

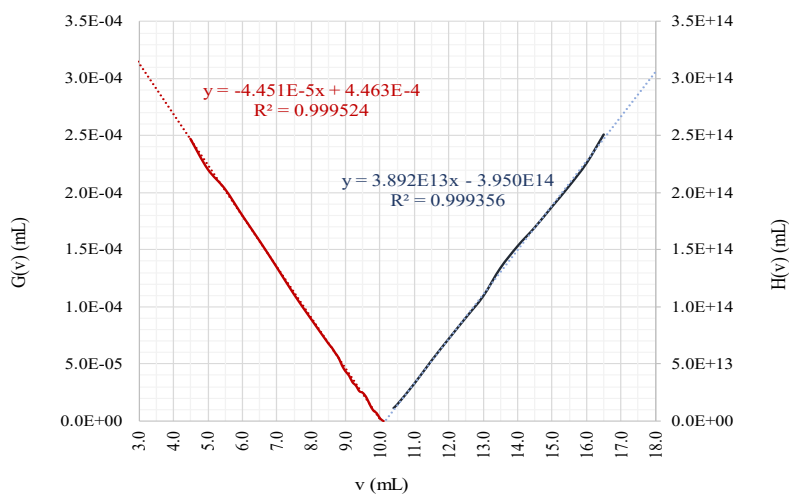
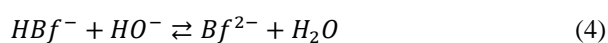


Figura 6: Funciones de tipo Gunnar Gran típicas, $H(v)$ (rojo) y $G(v)$ (azul), para la titulación de una disolución de KHBf_6 empleando como titulante una disolución de NaOH .

Se presenta en la Ecuación 4 la reacción operativa de la valoración titulométrica y el balance de electroneutralidad en la Ecuación 5.

Reacción operativa



Balance de electroneutralidad

$$\left(\begin{array}{l} [Na^+]_{NaCl} + [K^+] \\ + [Na^+]_{NaOH} + [H^+] \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} [HO^-] + 2[Bf^{2-}] \\ + [HBf^-] + [Cl^-] \end{array} \right) \quad (5)$$

Para las funciones tipo Gunnar Gran mostradas en la Ecuación 6 y en la Ecuación 7, toman en cuenta la constante de acidez del biftalato de potasio ($K_{HBf^-}^H$) y el K_w del agua, respectivamente, y se realizó el ajuste necesario para obtener expresiones que puedan ser presentadas por un arquetipo $y=mx+b$, donde x siempre corresponde al volumen agregado.

En el conjunto de rectas de la Figura 6 se ubica una abscisa al origen común para estas funciones que corresponde al valor del volumen a la equivalencia.

Funciones tipo Gunnar Gran

Antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v(10^{-pH}) = \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf^-}}{v_0 M_{KHBf^-}} \right) K_{HBf^-}^H}{c_{base}} - v K_{HBf^-}^H \quad (6)$$

Después del punto de equivalencia

$$H(v) = (v_0 + v)10^{pH} = v \frac{c_{base}}{K_w} - \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf^-}}{v_0 M_{KHBf^-}} \right)}{K_w} \quad (7)$$

Para obtener la función no lineal (8), se reescribieron las especies iónicas en términos de parámetros operacionales y de la fracción molar distributiva para el par ácido-base en cuestión.

Función no lineal (v_{fitted})

$$v_{fitted} = \frac{v_0 \left([HO^-] - [H^+] + 2 \left(\frac{m_{KHBf^-}}{v_0 M_{KHBf^-}} \right) \varphi_0 + \left(\frac{m_{KHBf^-}}{v_0 M_{KHBf^-}} \right) \varphi_1 - \frac{m_{KHBf^-}}{v_0 M_{KHBf^-}} \right)}{([H^+] - [HO^-] + c_{base})} \quad (8)$$

En la Figura 7 se observa el ajuste no lineal con la mejor bondad de ajuste y los cinturones de confianza del 95%. Los parámetros operacionales y las constantes aparentes encontradas por este método se resumen en la Tabla 3, en donde se presenta el valor del pH, la concentración de cada una de las especies presentes en cada disolución amortiguadora, los logaritmos de las constantes de disociación ($\log(K_{HiA}^{H+})$) y el pK_w del agua, así como sus valores de incertidumbre a un nivel de confianza del 95%.

De los métodos empleados para el control de las disoluciones, el método de ajuste no lineal usando un polinomio sin segmentación basado en el balance de electroneutralidad generó resultados más precisos que el

ajuste tipo Gunnar Gran, tanto para las concentraciones de las especies valoradas como para las constantes aparentes de los polisistemas en estudio. Se observó que a estos polinomios puede atribuírseles múltiples ensayos para obtener los valores de todos los parámetros operacionales del ensayo y el valor de las constantes vinculables tanto al sistema como al disolvente con sus respectivas incertidumbres asociadas. Además, con el calibrado de las sondas y el control realizado, se demostró que la incorrecta elección de la fuerza iónica de las disoluciones de calibrado podría provocar incertidumbres de hasta 0.105 unidades de pH en ambientes muy ácidos y de 0.490 unidades de pH en ambientes alcalinos.

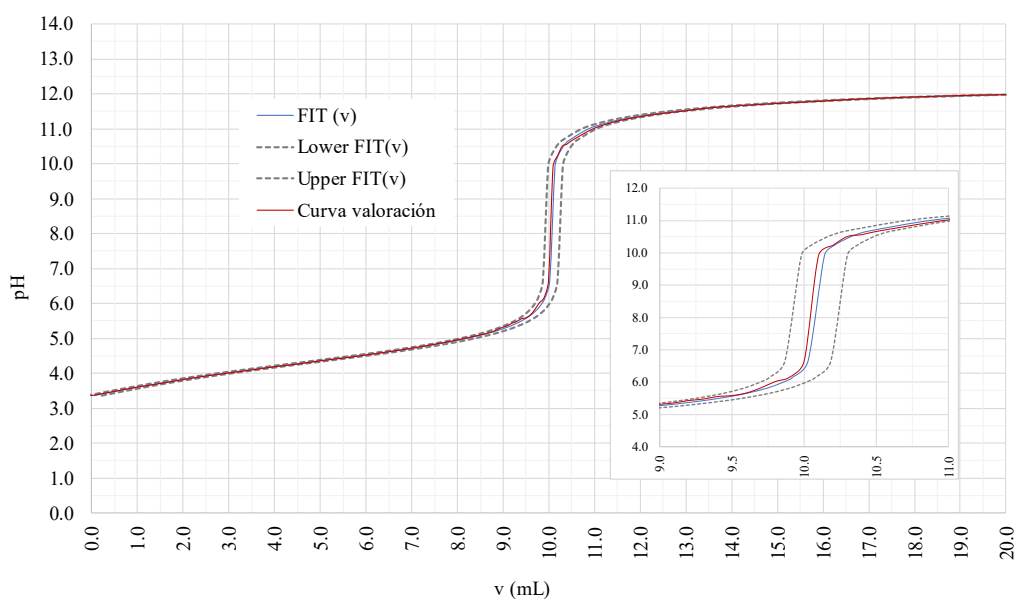
Los valores de las constantes obtenidas por el ajuste no lineal fueron comparados con datos obtenidos a partir de una revisión bibliográfica (Bandura, 2006). Realizando la corrección por efectos de la ionicidad de Debye-Huckel; considerando el efecto de la salinidad (expresada en términos de fuerza iónica) y el de la temperatura sobre los valores de las constantes aparentes (ver Figura 8). Esos valores corregidos fueron comparados contra los resultados generados por el ajuste de la función no lineal propuesto. Se observó que los efectos de la fuerza iónica sobre las constantes aparentes fueron exitosamente descritos y evidenciados al realizar la calibración y caracterización de los electrodos (Martínez, 2022). De esta forma se reportaron valores corregidos de estos parámetros tomando en cuenta el efecto de los coeficientes de actividad al valor de la fuerza iónica marina.

En este estudio se fijó la fuerza iónica con NaCl(s) porque es una sal que no presenta propiedades ácido-base, además de que el agua de mar artificial presenta componentes minoritarios en los que el catión sodio y el anión cloruro son iones comunes (Millero, 2016). El catión sodio (Na^+) es un ión común en varios compuestos minoritarios como el sulfato de sodio ($Na_2SO_4(s)$), el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3(s)$) y el fluoruro de sodio ($NaF(s)$); asumiendo que la suma de la concentración de los iones que conforman el agua de mar simulada es el 100%, la concentración del catión sodio aporta el 41.9 % al global de la concentración de todos los iones. Por otro lado, el anión cloruro (Cl^-) también es un ión común en varios componentes minoritarios tales como el cloruro de potasio ($KCl(s)$), cloruro de magnesio ($MgCl_2(s)$) y el cloruro de estroncio ($SrCl_2(s)$) y tiene un aporte del 48.8% de la concentración global de todos los iones. Así, el cloruro de sodio NaCl(s) aporta el 90.7%, de la concentración total de iones presentes en una disolución de agua de mar simulada y el valor global de la fuerza iónica no se puede ver afectado al modificar el pH (modificaciones que forzosamente se presentan en cualquier valoración por titulación volumétrica) y en consecuencia, el valor de la fuerza iónica de la disolución de calibrado.

Por lo tanto, es evidente la dificultad que se presentaría al llevar a cabo la calibración de los electrodos con una disolución la cual considere las especies minoritarias presentes en el agua de mar simulada, ya que por sus propiedades ácido-base, la especiación química en disolución va innatamente ligada a modificaciones en el pH.

Tabla 3: Parámetros para las disoluciones amortiguadoras a una $I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}$ mediante una función no lineal.

Disolución	Concentración (mol L^{-1})	pH	$pKw _{I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}}$		
NaOH (n= 57 puntos)	0.1046 ± 0.0025	13.02 ± 0.01	13.69 ± 0.25		
HNO ₃ (n= 53 puntos)	0.0934 ± 0.0036	1.03 ± 0.02	13.35 ± 0.21		
Disolución	Especie	Concentración (mol L^{-1})	$\log(K_{HiA}^{iH^+}) _{I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}}$	pH	$pKw _{I_c = 723 \text{ mol m}^{-3}}$
Disolución amortiguadora de ftalatos valorando con NaOH (n= 57 puntos)	HBf^-	0.1035 ± 0.0039	$\log(K_{HBf^-}^{H^+}) = 4.37 \pm 0.04$	5.53 ± 0.11	13.67 ± 0.19
			$\log(K_{H_2Bf^-}^{2H^+}) = 6.69 \pm 0.10$		
Disolución amortiguadora de TRIS valorando con HNO ₃ (n= 41 puntos)	$HTRIS^+$	0.0535 ± 0.0189	$\log(K_{HTRIS^+}^{H^+}) = 7.96 \pm 0.14$	7.97 ± 0.19	13.90 ± 0.11
	$TRIS$	0.0545 ± 0.0029			
Disolución amortiguadora de fosfatos valorando con NaOH (n= 53 puntos)	H_3PO_4	0.0542 ± 0.0084	$\log(K_{HPO_4^{2-}}^{H^+}) = 10.85 \pm 0.21$	1.75 ± 0.07	15.00 ± 0.00
	$H_2PO_4^-$	0.0490 ± 0.0002	$\log(K_{H_2PO_4^-}^{2H^+}) = 16.97 \pm 0.23$		
			$\log(K_{H_3PO_4}^{3H^+}) = 18.76 \pm 0.25$		
Disolución amortiguadora de boratos valorando con HNO ₃ (n= 53 puntos)	H_3BO_3	0.7854 ± 0.0880	$\log(K_{B(OH)_4^-}^{H_2O}) = 9.49 \pm 0.04$	9.49 ± 0.08	13.85 ± 0.00
	$B(OH)_4^-$	0.7934 ± 0.0950			

Figura 7: Gráfico típico obtenido para el ajuste no lineal para la titulación de una disolución de $KHBf_6$ empleando como titulante una disolución de NaOH. FIT(v) corresponde a la curva obtenida con la función no lineal; Lower FIT(v) y Upper FIT(v), a los cinturones de confianza al 95%.

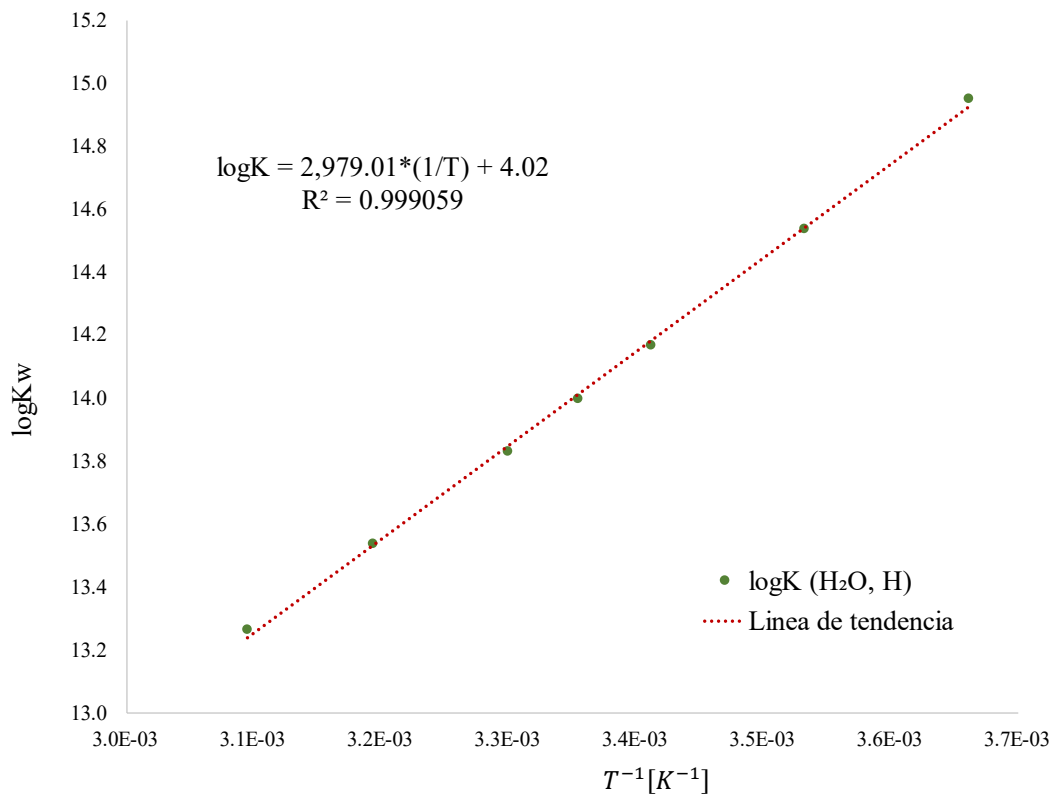


Figura 8: Ecuación de van't Hoff para el equilibrio $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$, para una $I_c = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $\log(K_w)$ como función de T^{-1} . Datos graficados como explican McQuarrie y Simon (1997).

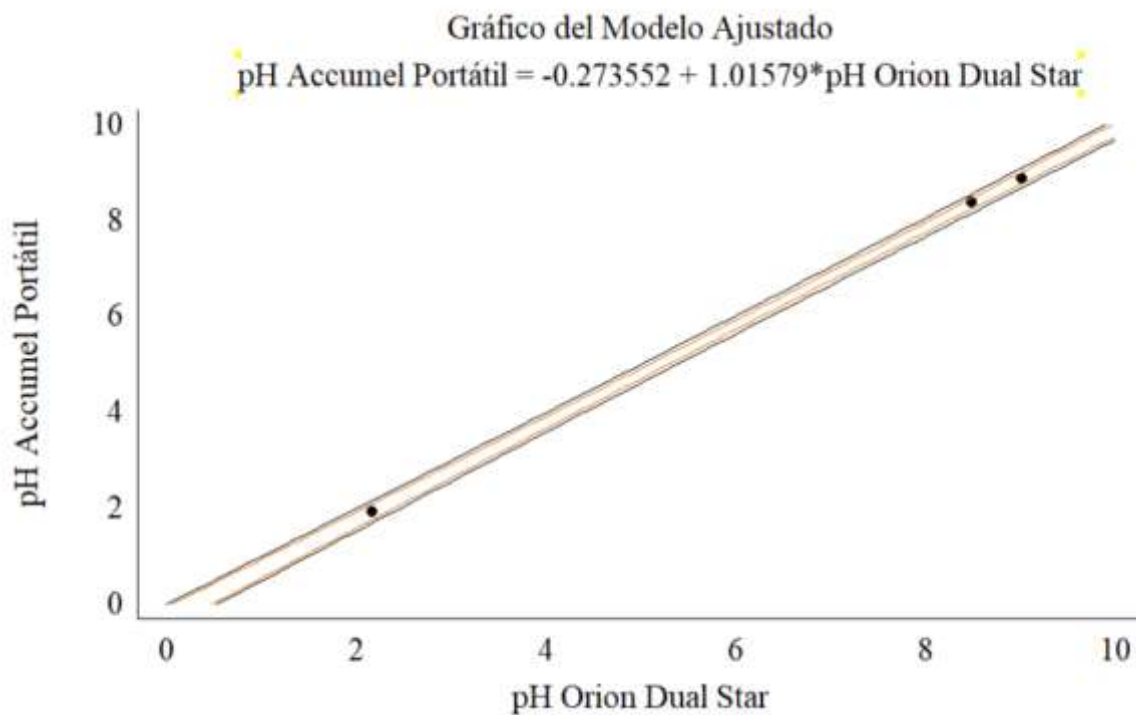


Figura 9: Gráfico del modelo lineal ajustado de la respuesta obtenida entre los dos potenciómetros comparados.

La problemática radica en que las modificaciones en el pH modificarán la especiación química de la disolución de calibrado, forzando a recalcular el valor de la fuerza iónica de acuerdo con la modificación en las especies en disolución y su concentración. Cabe resaltar que las cargas de los iones, en la ecuación de la fuerza iónica, van elevadas a su cuadrado; así, al modificar la especiación química el valor de la fuerza iónica será afectado.

Para mostrar que la utilidad de esta metodología no está limitada al trabajo en el laboratorio y puede extenderse a mediciones en campo, se empleó un potenciómetro Accumet® Portable AP61 pH Meter. Este equipo cuenta con baterías para su funcionamiento, se puede transportar, y es resistente a la humedad. Se comparó la respuesta obtenida usando tanto el potenciómetro ThermoScientific® como el Accumet® durante el proceso de calibración de un mismo electrodo y la posterior determinación del pH de tres disoluciones amortiguadoras comerciales. Las varianzas se compararon empleando el programa Statgraphics® Centurion, ajustándolos para un modelo lineal y describiendo la relación entre el pH determinado por el potenciómetro Accumet® Portable y el pH determinado por el potenciómetro ThermoScientific®. Estos resultados se muestran en la Figura 9. Se encontró que el estadístico r^2 indica que el modelo ajustado explica el 99.9994% de la variabilidad de los valores de pH obtenidos con el Accumet® Portable; el coeficiente de correlación es igual a 0.999997, confirmando una relación relativamente fuerte entre las

variables y, puesto que el valor-P en la tabla ANOVA (valor-P=0.0015) es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre la respuesta del pH obtenida con el Accumet® Portable y el ThermoScientific® con un nivel de confianza del 95.0%. A pesar de que el pH no sea exactamente idéntico al cambiar de potenciómetro, las determinaciones empleando el mismo protocolo de calibrado muestra una relación estadísticamente significativa.

Con la intención de proporcionar una guía adquisitiva, se presentan los costos de los electrodos empleados en el presente trabajo cotizados a partir de las páginas web de los fabricantes en septiembre de 2022. El objetivo de este ejercicio no es otro más que el de ofrecer un panorama para la elección o adquisición de una sonda ante un presupuesto definido. Para ello se realizó la comparación entre los valores obtenidos del porcentaje de eficiencia electromotriz, β (%), el r^2 y el precio de cada uno de los electrodos analizados (ver Figura 10).

Se observó una relación entre el costo-beneficio, \$MXN vs. β (%), para los electrodos y la respuesta del pH obtenida a valores elevados de fuerza iónica. Los electrodos de precios más elevados brindan una mejor respuesta a valores de fuerza iónica elevada. Esta tendencia también coincide con que los mejores resultados en el β (%) corresponden a las sondas en las que los fabricantes sugieren su uso en medios altamente salinos.

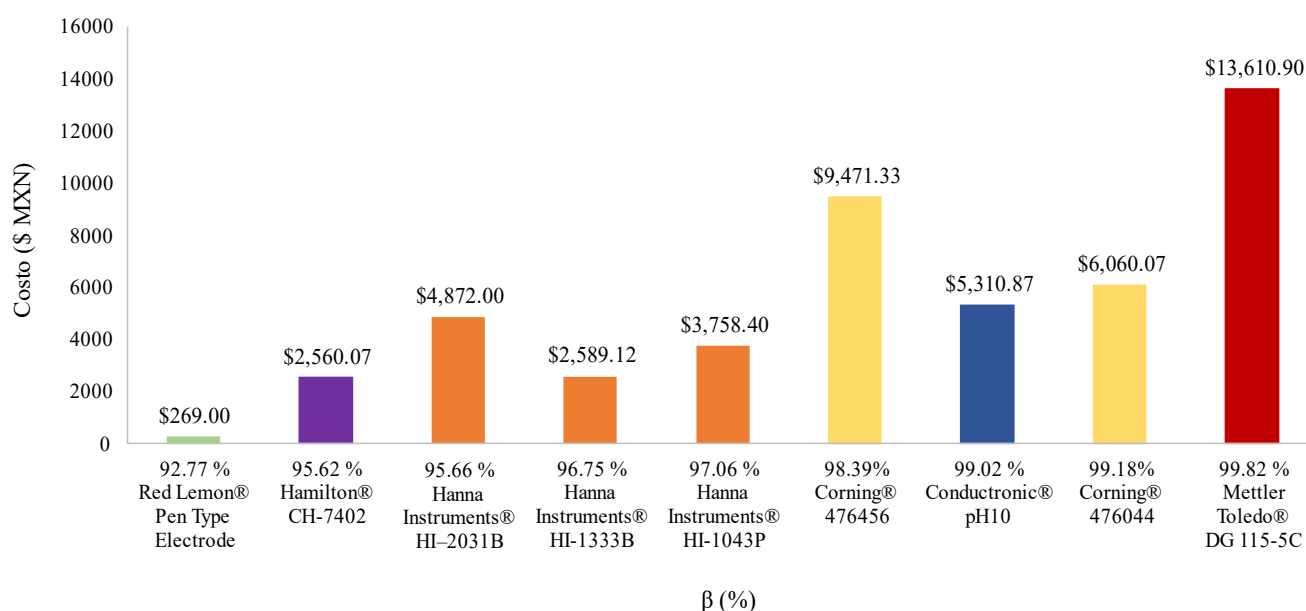


Figura 10: Relación costo-beneficio para las sondas empleadas (\$MXN vs. β %).

Los electrodos que se consideran adecuados para esta tarea resultaron ser el Conductronic® modelo pH10, Corning® modelo 476044, el Corning modelo 476456® y el Mettler Toledo® Modelo DG 115-5C. Aunque sus costos resultan ser los más elevados, presentan buenas correlaciones lineales y valores deseables de eficiencia

electromotriz, β (%), denotando su posible uso para determinar el pH en medios altamente salinos.

El protocolo propuesto es moldeable de acuerdo con las necesidades o requerimientos del experimentador, no necesariamente se debe de replicar al valor de fuerza iónica de $I_c = 723 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

4. Conclusiones

La determinación del pH en muestras de agua de mar con electrodos calibrados con disoluciones amortiguadoras estándar comerciales es errónea debido a las variaciones de los coeficientes de actividad de los iones presentes en disolución. En este trabajo se utilizaron disoluciones amortiguadoras caracterizadas a la fuerza iónica del agua de mar impuesta por NaCl.

Se evaluaron diferentes tipos y marcas de electrodos comerciales de pH para identificar los que proporcionen una respuesta eléctrica satisfactoria y estable bajo la salinidad característica del agua de mar. Es posible emplear cuatro electrodos en muestras altamente salinas:

Mettler Toledo® DG 115–5C ($\beta(\%)=98.985$, $r^2=0.99988$),
Corning ($\beta(\%)=98.498$, $r^2=0.99994$),
Conductronic ($\beta(\%)=98.483$, $r^2=0.99995$) y
Corning Silver ($\beta(\%)=98.389$, $r^2=0.99988$).

Elegir incorrectamente la fuerza iónica de las disoluciones de calibrado puede provocar errores típicos de hasta 0.105 unidades de pH en ambientes ácidos y 0.490 unidades de pH en ambientes alcalinos.

La metodología descrita permite corregir el pH medido en medios salinos y obtener valores más exactos del pH en agua de mar. Debido a su simplicidad, esto permitiría su uso para el estudio de los niveles de acidez en condiciones de campo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA202122 por el apoyo otorgado.

Referencias

- Baeza, A., (2010). *Química Analítica: Expresión gráfica de las reacciones químicas*. México, 9-12, 37-57.
ISBN: 968-7623-25-X
- Bandura, A.V., (2006). The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35, 15–30.
DOI: 10.1063/1.1928231.
- Brown, A. M., (2001). A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 65, 3, 191.
DOI:10.1016/S0169-2607(00)00124-3.
- Clayton, T. D., Byrne, R. H., (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40 (10), 2115-2129.
DOI: 10.1016/0967-0637(93)90048-8
- Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F., (2013). *Handbook of Reference Electrodes*. Springer, Heidelberg.
DOI: 10.1007/978-3-642-36188-3
- Martínez, R. G., (2022) Influencia de la salinidad, y otras perturbaciones químicas, durante la determinación de los niveles de acidez en muestras marinas reales y simuladas empleando un electrodo combinado de vidrio, UNAM, México.
- McQuarrie, D. A., Simon, J.D., (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books. Sausalito.
- Millero, F. J., (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4, 661–677.
DOI:10.1016/0016-7037(94)00354-o
- Millero, F., (2016). *Chemical Oceanography*, CRC Press, 59, 4, 66-68, 661–677.
DOI:10.1016/0016-7037(94)00354-o