

42200

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ELECTRODO DE ION ESPECIFICO (BROMO) :
MEDICIONES EN SOLUCIONES SALINAS .**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

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



MEXICO, D. F.

1989

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

Introducción.

1. Generalidades.

2. Método de muestreo.

3. Soluciones Salinas.

3.1 Agua dulce, agua de mar y agua hipersalina.

3.2 Composición química de aguas de ríos, lagunas y agua de mar.

4. Potenciometría.

4.1 Electrodo de referencia.

4.2 Electrodo para ion bromuro.

5. Parte Experimental.

5.1 Determinación de salinidad.

5.2 Determinación de bromuro por el método de Morris y Riley.

5.3 Determinación de bromuro con un electrodo de membrana de estado sólido para ion bromuro.

6. Resultados.

7. Discusión.

Conclusiones.

Bibliografía.

INTRODUCCION.

El aprovechamiento de los recursos químicos del océano se encuentran en sus inicios, debido a que es necesario procesar grandes cantidades de agua de mar para lograr obtenerlos en pequeñas proporciones lo que hace, hasta el momento, en la mayor parte de los casos incosteable su extracción. No obstante se obtienen, por tener una tecnología costeable en NaCl , MgCl_2 , KCl y KBr .

Las soluciones forman parte de todos los organismos vivientes y cubren la mayor parte de la superficie terrestre, es por ello importante conocer la composición de estas soluciones.

Uno de los objetivos del departamento de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (UNAM), es el estudio y aplicación de los métodos de análisis para llegar a establecer o para actualizar la determinación de los elementos existentes en aguas de ríos, lagos, lagunas y mar.

Esto forma parte de la tarea del oceanógrafo químico, basándose en Química Marina, la cual estudia la relación entre los componentes químicos del agua de mar con la abundancia de los organismos; el intercambio entre el océano y la atmósfera; los efectos de la eliminación de desechos al mar; los ciclos químicos y sedimentos marinos, obviamente apoyada en la Química. Todo esto nos ayuda a conocer el comportamiento de la vida marina y el aprovechamiento de nuestros recursos químicos.

Los electrodos para iones permiten la determinación específica y cuantitativa de un gran número de substancias. Estas determinaciones se efectúan de manera rápida y pueden llevarse a cabo en forma continua y automáticamente, por ello se usan en estudios químicos, medidas bioquímicas, investigación de los océanos y en el control industrial.

El primer electrodo de ion específico fué presentado por Frant y Ross (1966); es un monocristal, una membrana de estado sólido homogénea constituida por LaF_3 , que es un selector para el ion fluoruro.

El presente trabajo corresponde a un estudio realizado con un electrodo de membrana de estado sólido para ion bromuro, con el se realizarón estudios para poder determinar cuantitativamente el ion bromuro en soluciones salinas, que son muestras de agua colectadas de la Laguna de Términos (Edo. de Campeche).

GENERALIDADES.

El bromo es el único elemento no metálico líquido en condiciones normales de presión y temperatura, de color rojo oscuro y olor irritante, su valencia mas estable en sus sales -1 y -5. Se conocen dos isotopos muy estables, el ^{79}Br y ^{81}Br en proporciones iguales.

El bromo se encuentra repartido en la naturaleza, en proporciones relativamente bajas, no se encuentra libre y casi siempre aparece como bromuros inorgánicos. Se halla generalmente junto al cloro, aunque en concentraciones mucho menores. Los minerales esenciales de bromo pertenecen al grupo de la Cerargirita que es una serie isomorfa de halogenuros de plata, en la cual el cloruro, bromuro y yoduro de plata se pueden presentar mezclados en proporciones variables, como son Bromargirita, AgBr ; Embolita, $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl})$ y Yodembolita, $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. (Dana, 1982).

En el mar el bromo se presenta en forma de bromuros, con un promedio de 65 ppm. (partes por millón) esto representa el 99% del total de bromuro industrialmente obtenible, sin embargo para obtener una tonelada de bromo es necesario tratar de 15 mil a 20 mil toneladas de agua (15 a 20 Mg), aunque esta es la fuente de mayor importancia industrial en el mundo.

(Cifuentes, 1986). El bromo también se encuentra en yacimientos salinos, formando cristales mixtos de clorobromuro con carnalita.

Aproximadamente 2730 millones de toneladas métricas (2730 Tg) de sólidos disueltos, son vertidos al océano cada año por los ríos, esta tasa de flujo de sales en solución es responsable de los materiales disueltos hoy en día en el mar. Sin embargo la presencia de bromuro en el agua de mar, no se debe a las sales disueltas aportadas por los ríos, este se debe a el agua volcánica*. (Albatros, 1976).

Usos. El bromo se obtiene desde 1846 en EUA, en 1865 se introdujo su fabricación en Stassfurt, Alemania. (Ullmann, 1935).

Su producción aumentó al utilizar los bromuros alcalinos (KBr, NaBr) y el AgBr en la industria fotográfica, pero su desarrollo industrial es debido a la propiedad antidetonante que se da a las gasolinas.

Su uso se extiende como antiséptico, germicida y fungicida; disolvente, generalmente para grasas, ceras y resinas; ingrediente en los líquidos extintores de incendios; agente lacrimógeno; ingrediente en productos medicinales; líquido pesado en separaciones de sólidos por diferencia de densidad; intermediario en la síntesis de otros compuestos; etc.

* El agua volcánica es un producto de la actividad volcánica, mecanismo en el cual ciertas sustancias pueden ser adicionadas al agua de mar, por emanaciones volcánicas submarinas, donde la mayoría es agua predominantemente, pero pueden contener cantidades abundantes de HCl, H₂, H₂S, HF, CO, CH₄, NaCl, FeCl₂, KCl, MnCl₂ y pequeñas cantidades de S²⁻, Br⁻ y F⁻.

METODO DE MUESTREO.

Uno de los requisitos básicos en el estudio de agua de mar, ríos y lagunas es el desarrollo y adaptación de técnicas de muestreo, este es un paso importante porque una muestra no adecuada nos conduce a resultados poco confiables.

El método de muestreo tiene como objetivo coleccionar muestras representativas del sistema en cuestión, además de evitar la contaminación o alteración de la muestra durante el muestreo y cambios de composición en su transporte.

El muestreo puede comprender: muestras de agua, muestras de sedimentos o muestras biológicas, la selección del tipo de muestra depende de los intereses y necesidades del investigador.

Las muestras de agua pueden ser coleccionadas a diferentes profundidades, para lo cual se aplican dos métodos:

Método A: Por medio de una botella, llamada "muestreador", se baja abierta a la profundidad deseada y se cierra mediante una señal enviada desde la superficie denominada "mensajero".

Método B: Se baja una manguera a la profundidad requerida y se bombea a la superficie.

De estos dos métodos el más usado es el primero y aplicado en el presente trabajo; seleccionar el tipo de muestreador está en función de la naturaleza de los componentes a determinar, al elegirlo se toman en cuenta las siguientes consideraciones:

- el intercambio entre el agua circulante y la comprendida

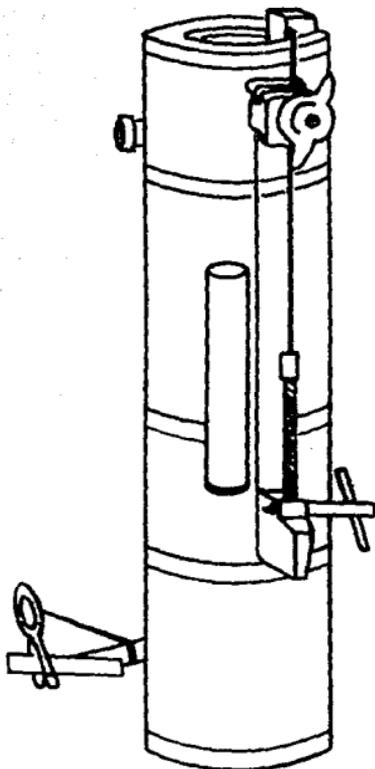
en el muestreador debe ser rápido y completo.

- el mecanismo de cerrado debe sellar completamente para asegurar que no hay intercambio de agua al subir la muestra.

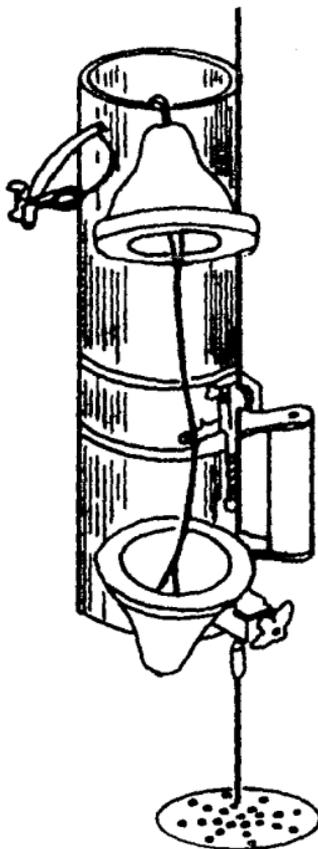
- el muestreador debe ser ligero y fácil de manejar.

Existen diversos tipos de muestreadores los cuales llevan el nombre de sus inventores: Knudsen, Van Dorn, Kenmenser, etc. El muestreador empleado fué el desarrollado por Van Dorn (Fig. 1) que son de los más usados actualmente debido a su simplicidad, características de flujo rápido y cerrado hermético. Consta de dos tapones de hule en forma de copa, unidos por una banda elástica, el cuerpo en forma cilíndrica de PVC, una placa metálica que funciona como lastre y un cable el cual sirve para bajarlo a la profundidad deseada.

Uso del muestreador Van Dorn. Consiste en bajarlo abierto como se indica en la Fig. 1b, la banda elástica queda estirada por medio de las tapas con hilo nylon a un seguro, estas tapas se liberan cuando el muestreador se encuentra a la profundidad deseada, con el mensajero (una pequeña pesa de plomo) que rompe el seguro, la banda elástica jala las tapas y cierra el muestreador Fig. 1a, con ello se impide el paso del agua al ser subida. El proceso se repite como tantas muestras se desee, la capacidad del muestreador Van Dorn (Riley, 1975) usado fué de tres litros pero los hay para mayores volúmenes de agua. Al muestrear se debe anotar la siguiente información: fecha, hora, localización, profundidad, tipo de muestra y nombre del investigador o técnico.



a: CERRADA



b: ABIERTA

FIG. 1.-BOTELLA VAN DORN.

SOLUCIONES SALINAS.

En el mar se pueden encontrar prácticamente todos los elementos químicos, aunque la mayoría de ellos en muy pequeñas proporciones (Tabla 1).

En cambio las sales, principalmente cloruros, sulfatos y carbonatos, constituyen los componentes fundamentales del agua de mar hasta el punto de poder decir que básicamente el mar es una solución acuosa de sales, de la cual destaca el cloruro de sodio por su cantidad.

El término "salinidad" fué adoptado por los oceanógrafos para definir el contenido de sólidos disueltos en el agua de mar, al nombrar "solución salina" se hace referencia a muestras de agua colectadas con determinada salinidad.

En la expedición de "Challenger" (1884) fueron colectadas 77 muestras de los océanos Atlántico, Pacífico e Indico, analizadas por Dittmar, donde se encuentra que hay una relación constante entre los iones más abundantes del agua de mar (Tabla 2). De aquí se partió para tener una definición práctica para salinidad.

Primero, alrededor de 1900, el International Council for the Exploration of Sea (ICES) bajo la dirección del Profesor Martin Knudsen establece la siguiente definición de salinidad: "salinidad es el contenido total de material sólido, expresado en gramos, contenido en un kilogramo de agua de mar, cuando

todo el carbonato ha sido convertido en óxido, los bromuros y yoduros reemplazados por cloruros y toda la materia orgánica completamente oxidada". (Grasshof, 1982).

El símbolo que se usa es "S".

La complejidad de esta definición refleja las dificultades que la comisión experimentó para determinar la salinidad, sin hacer mención del tiempo de calentamiento y la temperatura (72 horas a 480°C), por lo que sería prácticamente imposible realizar los cientos de determinaciones que se requieren en una campaña oceanográfica.

Después, con fines mas prácticos la salinidad se calculaba midiendo la clorinidad (contenido de halógenos en 328.5 g de agua de mar), aprovechando la relación lineal que existe entre la salinidad y el contenido de halógenos en el agua de mar, por medio de la siguiente ecuación:

$$S = 1.80655 Cl$$

donde: S es la salinidad, Cl la clorinidad y sus valores se dan en partes por mil (g/kg).

Finalmente, este método se sustituyo por métodos basados en mediciones físicas, como el índice de refracción y principalmente por la conductividad eléctrica, método que tiene la ventaja de ser más preciso, rápido y de uso apropiado en barcos oceanográficos.

En la actualidad la UNESCO, ICES, SCOR y IAPSO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación de la Ciencia y la Cultura; International Council for the Exploration of Sea; Scientific Commission for Oceanic Research; International Association for the Physical Sciences of the Ocean, respectivamente), han determinado la medición de salinidad por medio de instrumentos de CTD (conductividad, temperatura y profundidad).

TABLA 1. CONCENTRACION DE LOS ELEMENTOS MAS IMPORTANTES
CONTENIDOS EN EL AGUA DE MAR.

| Elemento | t por km ³ * | Elemento | t por km ³ |
|--------------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| cloro | 14,135,391.78 | aluminio | 7.42 |
| sodio | 7,817,898.25 | molibdeno | 7.42 |
| magnesio | 1,010,798.96 | selenio | 3.00 |
| azufre | 663,336.82 | estaño | 2.21 |
| calcio | 300,080.94 | cobre | 2.21 |
| potasio | 284,287.21 | arsenio | 2.21 |
| <u>bromo</u> | <u>48,328.82</u> | uranio | 2.21 |
| carbono | 20,847.73 | níquel | 1.42 |
| estroncio | 6,001.62 | vanadio | 1.42 |
| boro | 3,632.56 | manganeso | 1.42 |
| silicio | 2,211.12 | titanio | 0.79 |
| flúor | 947.62 | antimonio | 0.31 |
| argón | 442.22 | cobalto | 0.31 |
| nitrógeno | 379.05 | cesio | 0.31 |
| litio | 126.35 | cerio | 0.31 |
| rubidio | 90.02 | itrio | 0.15 |
| fósforo | 52.12 | plata | 0.15 |
| yodo | 44.22 | lantano | 0.15 |
| bario | 22.11 | criptón | 0.15 |
| indio | 14.84 | neón | 0.08 |
| cinc | 7.42 | cadmio | 0.08 |
| hierro | 7.42 | xenón | 0.08 |

*t por km³ = tonelada por kilometro cubico. (Albatros, 1977).

**TABLA 2. IONES MAYORES EN AGUA DE MAR, CON
 SUS CONCENTRACIONES A UNA SALINIDAD DE 35.**

| ION | S = 35 |
|--------------------|--------|
| Cl^- | 19.354 |
| SO_4^{2-} | 2.712 |
| Br^- | 0.0673 |
| F^- | 0.0013 |
| Na^+ | 10.77 |
| Mg^{2+} | 1.290 |
| Ca^{2+} | 0.4121 |
| K^+ | 0.399 |
| Sr^{2+} | 0.079 |

Los iones mayores son elementos presentes
 en aguas oceánicas con concentraciones ma
 yores de una parte por millón.

AGUA DULCE, AGUA DE MAR Y AGUA HIPERSALINA.

Existen varias clasificaciones en base a la salinidad para los distintos tipos de agua (río, laguna y mar), la más general es dividirla como se indica:

| Tipo de agua | Intervalo de S |
|------------------|----------------|
| agua dulce | menor de 5 |
| agua de mar | 5 a 42 |
| agua hipersalina | mayor de 42 |

Las aguas dulces están representadas por ríos y lagos, las aguas de lagunas y mares son consideradas como soluciones salinas y tienen $S > 5$. Las aguas hipersalinas cuya $S > 42$ son aguas principalmente de lagunas que durante el período de evaporación alcanzan salinidades bastante elevadas, como la Laguna de Apozahualco (Edo. de Guerrero) que durante el período de evaporación tienen una salinidad de 44 a 186. (Fernández et al, 1982).

Otra manera de clasificar los distintos tipos de agua es de acuerdo al siguiente esquema: (Ayala, 1963).

| Tipo de agua | Intervalo de S |
|--------------|----------------|
| oligohalina | 0.0 — 8.0 |
| mesohalina | 8.2 — 16.0 |
| polihalina | 16.1 — 30.0 |
| ultrahalina | mas de 30 |

La determinación de bromuro se realizó en el intervalo de salinidad de 6 a 36, denominandolas soluciones salinas y son aguas de la Laguna de Términos (Edo. de Campeche).

COMPOSICION QUIMICA DE AGUAS DE RIOS, LAGUNA Y AGUA DE MAR.

Un río, se define como "corriente de agua continua, más o menos caudalosa que va a desembocar a otro río, laguna o en el mar". (Albatros, 1977).

Una laguna costera definida por Lankford (1977) como "una zona costera de depresión de bajo del nivel del mar, que tiene una comunicación permanente o efímera con el mar, pero que esta protegida de este por algun tipo de barrera". Algunas veces estas lagunas se encuentran conectadas a ríos como es el caso de Laguna de Términos.

En diversos ríos se han determinado la entrada de sólidos totales, la cual varia de 70 a 200 ppm., la fracción equivalente de la mayoría de los ríos es similar. Esta fracción para los iones más abundantes de un río, laguna y agua de mar esta representada en la Tabla 3. (Vázquez, 1983).

Los cationes más abundantes para el río (promedio mundial) son Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ y para una laguna y agua de mar son Na^+ y Mg^{2+} . Los aniones más abundantes para río son HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} .

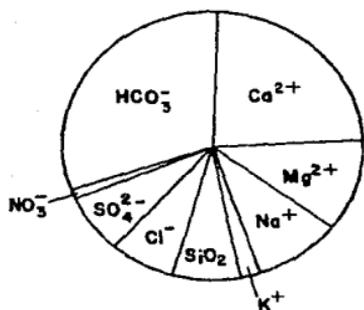
Una comparación de la fracción equivalente de los cationes más abundantes de río, laguna y agua de mar se dan en la Figura 2. Esta comparación demuestra que los iones más abundantes del río (HCO_3^- y Ca^{2+}) son diferentes a los de laguna y agua de mar (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y Mg^{2+}).

TABLA 3. FRACCION EQUIVALENTE DE LOS SOLUTOS
MAS ABUNDANTES DE RIO, LAGUNA Y AGUA DE MAR.

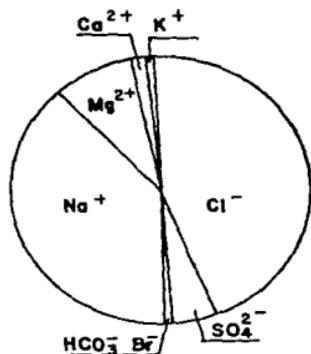
| SOLUTO | RIO _a | LAGUNA _b | AGUA DE MAR _c |
|------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| Na ⁺ | 17.25% | 77.33% | 77.27% |
| Mg ²⁺ | 20.54 | 17.84 | 17.57 |
| Ca ²⁺ | 45.64 | 3.36 | 3.39 |
| K ⁺ | 3.60 | 1.47 | 1.68 |
| Sr ²⁺ | --- | --- | 0.03 |
| Cl ⁻ | 13.41 | 90.34 | 90.08 |
| SO ₄ ²⁻ | 14.20 | 9.25 | 9.32 |
| HCO ₃ ⁻ | 57.89 | 0.27 | 0.32 |
| Br ⁻ | --- | <u>0.15</u> | <u>0.14</u> |
| B(OH) ₃ | --- | --- | 0.05 |
| CO ₃ ²⁻ | 0.24 | --- | 0.06 |
| B(OH) ₄ ⁻ | --- | --- | 0.01 |
| F ⁻ | --- | --- | 0.01 |
| NO ₃ ⁻ | 0.98 | --- | --- |
| Si(OH) ₄ | 12.98 | --- | --- |
| Si(OH) ₃ O ⁻ | 0.30 | --- | --- |

Datos consultados en: a: Livingstone, 1963,
b: Fernández et al, 1983; c: Millero, 1975.

RIO
(PROMEDIO MUNDIAL)



LAGUNA
(APOZAHUALCO)



AGUA DE MAR

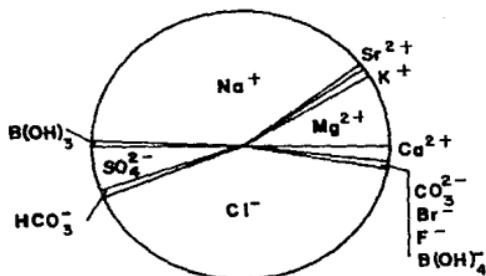


FIG. 2 FRACCIONES EQUIVALENTES DE CATIONES Y ANIONES MAS ABUNDANTES DE RIO, LAGUNA Y AGUA DE MAR.

POTENCIOMETRIA.

La química electroanalítica es una rama del análisis químico, su campo comprende una variedad de técnicas, las cuales se definen de acuerdo al tipo de mediciones que tienen lugar en una celda electroquímica y dependiendo de la variable a medir en esta celda, se clasificará el método electroquímico. Uno de estos métodos es la Potenciometría.

La celda electroquímica puede ser una "celda galvánica" cuando es capaz de convertir espontáneamente la energía química en energía eléctrica y abastecer esta a una fuente externa; o "celda electrolítica" cuando consume electricidad de una fuente externa.

El trabajo de Williard Gibbs (1948) proporcionó la fundación para la potenciometría, sin embargo la clave real fué el desarrollo de la ecuación de Nernst, la cual da una relación cuantitativa entre el potencial y la concentración de una especie electroactiva.

La potenciometría comprende dos métodos principales de análisis, "potenciometría directa" y un segundo método llamado "titulación potenciométrica" donde la medición del potencial sirve para localizar el punto de equivalencia para una titulación. (Skoog, 1983).

La potenciometría directa consiste en la medida de la actividad o concentración de una especie química, midiendo directamente el potencial con el que esta directamente relacionado,

mediante una función logarítmica llamada ecuación de Nernst.

El conocimiento del valor absoluto del potencial del sistema electroquímico es imposible, por lo tanto es necesario relacionarlo con un sistema de referencia, es la medida de diferencia de potenciales o fuerza electromotriz (FEM) de la celda electroquímica formada, la que se lleva a cabo en potenciometría directa.

La medición básica del sistema debe incluir un electrodo indicador el cual es capaz de monitoriar la concentración efectiva de la especie de interés y un electrodo de referencia el cual da una constante. Por medio de una calibración de un sistema apropiado del electrodo indicador, midiendo el potencial respecto a un electrodo de referencia en una o más soluciones estandar de la especie que se determina, los datos de calibración permiten calcular la concentración de la especie, mediante mediciones de potencial de las soluciones muestras.

Las mediciones potenciométricas están basadas en relaciones termodinámicas y más particularmente en la ecuación de Nernst. En trabajos electroanalíticos, es común separar la ecuación de Nernst para una celda electroquímica en dos ecuaciones, que corresponden a las hemiceldas (media celda), para prestar atención a los hechos que ocurren en un electrodo de la celda electroquímica y describir el proceso de oxidación o de reducción en la celda electroquímica en términos de una reacción llamada "media reacción", aunque dos electrodos son siempre esenciales para una celda electroquímica y es imposible operar

una media celda en ausencia de una segunda.

Estas medias reacciones son descritas como procesos de reducción:



La relación cuantitativa entre el potencial de la hemicelda y su concentración, constituye la ecuación de Nernst, esta expresión para la media reacción tiene la forma:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

donde: E es el potencial observado del electrodo; E°: el potencial que el electrodo tendrá bajo condiciones estandar (a=1); R: la constante universal de los gases; T: temperatura en grados Kelvin; n: el número de electrones que participan en la reacción del electrodo; F: la constante de Faraday y [Red] y [Ox] representan las concentraciones efectivas de las formas reducida y oxidada respectivamente del sistema implicado en la semireacción. Sustituyendo los logaritmos naturales por comunes e insertando los valores numéricos en vez de constantes a una temperatura de 25° C (298° K) la ecuación de Nernst se transforma en:

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

ELECTRODO DE REFERENCIA.

En varios métodos electroanalíticos como mediciones potenciométricas es conveniente que el potencial de un electrodo (media reacción) permanezca insensible a cambios en composición de la solución durante el análisis, un electrodo que cumple lo anterior es llamado "electrodo de referencia" que por definición, es un electrodo cuyo potencial es constante y conocido, con una variación despreciable del potencial de empalme líquido al cambiar la solución de prueba o calibración. Junto con el electrodo de referencia se emplea un electrodo indicador, cuya respuesta depende de cambios en el medio ambiente de la solución.

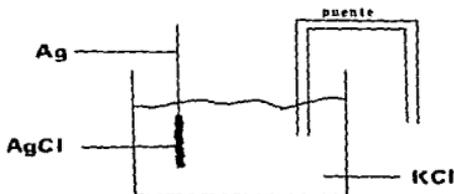
El electrodo de hidrógeno es el primer electrodo de referencia usado para definir y aceptar internacionalmente una escala de potenciales estándar en soluciones acuosas. Por convención el potencial de un electrodo medido con respecto al electrodo de hidrógeno estándar (EHS) (donde H^+ y H_2 están con una actividad de la unidad) está definido como el potencial del electrodo de la media reacción.

Un estudio extensivo de electrodos de referencia ha sido editada en una monografía completa por Ives and Jazz (1961), Bates (1973) y Covington (1969), quienes proporcionan una información detallada sobre la preparación y uso de electrodos de referencia.

El electrodo de referencia empleado en el presente trabajo es denominado comercialmente electrodo de referencia de simple

unión, el cual es un electrodo de Ag-AgCl.

El electrodo de referencia Ag-AgCl, consiste de una placa metálica (slambre de plata, varilla o gasa de platino cubierta con plata) recubierta con una capa de AgCl y sumergida en una solución de cloruro de concentración conocida.



Electrodo de Referencia Ag-AgCl

Esto da la construcción general del electrodo Ag-AgCl, en su forma comercial, se presenta en diversos aspectos físicos. En la Figura 3 puede observarse el electrodo Ag-AgCl empleado, el cual tiene una longitud de 12.5 cm., diámetro del cuerpo de 1.3 cm., diámetro del gorro de 1.6 cm. Consta de una hemisférica interna de referencia que es Ag-AgCl, el electrolito de puente salino (agregado por el orificio de llenado) que es una solución conteniendo iones Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- y esta saturada con Ag^+ , y una membrana en forma de cono por donde fluye muy lentamente el electrolito del puente salino y se establece el contacto con los otros componentes de la celda electroquímica.

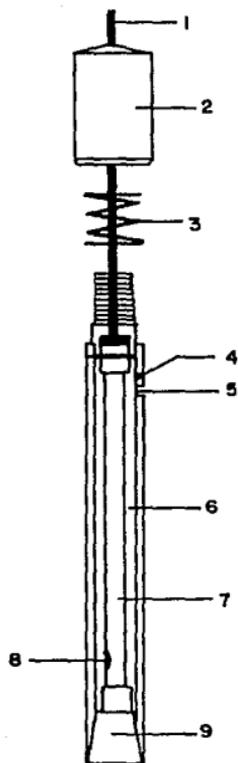


Fig. 3. ELECTRODO DE REFERENCIA Ag-AgCl. 1: Cable. 2: Gorro o capuchon. 3: Resorte. 4: Orificio de ventilación. 5: Orificio de llenado. 6: Camara de solución de llenado. 7: Cuerpo del electrodo. 8: Elemento de referencia Ag-AgCl. 9: Cono interior, membrana a través de la cual fluye el electrolito del puente salino.

ELECTRODO PARA ION BROMURO.

El estudio electroanalítico esta centrado sobre el electrodo, considerado como un registro en el electrolito, fundamentalmente un electrodo es la unión entre un conductor iónico y un conductor electrónico. (Plambeck, 1982). Los electrodos de ion especifico son medias celdas electroquímicas, donde una diferencia de potencial de un ion particular en solución, aparece através de la interfase electrodo/electrolito. El uso de estos electrodos ha sido revisado por Buck (1972, 74, 76, 78).

En general el termino electrodo de ion especifico por Lakshmi narayanaiah (1976) es aplicado solamente a electrodos que miden "potenciales de membrana" los cuales son correspondientes a las concentraciones (más correctamente actividades). Dependiendo del material de construcción de la membrana se pueden distinguir entre electrodos de membrana cristalina y no cristalina. El primero puede ser dividido en homogéneo y heterogéneo, los cuales son también conocidos como "electrodos de membrana de estado sólido" (EMES). Los EMES Homogéneos estan formados por un cristal de una substancia muy insoluble que puede ser cristal simple, presionado o grano fundido, y corresponde al tipo de electrodo con el que se trabajo. Los EMES Heterogéneos la membrana se forma cuando una substancia activa (o mezcla de ellas), se incorpora a un material inerte (goma de silicona, PVC, etc.). (Camman, 1979).

La membrana de los EMES es un material cristalino sólido,

este cristal puede estar en forma de disco. Kolthoff y Sanders (1937) mostrarón que un disco de cloruro de plata fundido puede ser usado como un cristal de ion s-nsitivo en la construcción de un electrodo. Este material usado como membrana resulta ser sensible a sistemas fuertemente redox.

Cuando el sulfuro de plata es adicionado a los haluros de plata, se obtiene el correspondiente electrodo de membrana de estado sólido para haluro, tales electrodos no se ven afectados por sistemas fuertemente redox. Debido a la gran comprensibilidad del sulfuro de plata, lo hace un material básico para haluros de plata, la mezcla es comprimida a alta presión y temperatura. (Sawyer and Roberst, 1974).

El electrodo de membrana de estado sólido para ion bromuro contiene una membrana formada por $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$, de manera general, la diferencia de potencial que se mide entre el electrodo para bromuro y el electrodo de referencia, esta expresada por:

$$E = E' + S \log a_{\text{Ag}^+} \quad (1)$$

donde: E es el potencial de la celda electroquímica; E': el potencial de la celda electroquímica bajo condiciones estandar ($a_{\text{Ag}^+}=1$); S: $2.3 \text{ RT}/\text{F}$, factor de Nernst, (59.19 mv. a 25°C); a_{Ag^+} : actividad del ion plata.

La actividad del ion plata en la capa de la membrana será proporcional a la de bromuro y ésta, a su vez, proporcional a la de bromuro de la solución.

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{ps}}{a_{\text{Br}^-}} \quad (2)$$

$$E = E' + S \log \frac{K_{ps}}{a_{\text{Br}^-}} \quad (3)$$

$$E = E' + S \log K_{ps} - S \log a_{\text{Br}^-} \quad (4)$$

$$E'' = E' + S \log K_{ps} \quad (5)$$

$$E = E'' - S \log a_{\text{Br}^-} \quad (6)$$

En general la disponibilidad comercial de los electrodos de membrana de estado sólido para ion bromuro consisten en un cuerpo del electrodo sintético (PVC, epoxy, polipropileno, etc.) y una membrana que es un cristal simple $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$. El electrodo utilizado se muestra en la Figura 4. Este electrodo desarrolla potenciales, los cuales son proporcionales al logaritmo de la actividad del ion bromuro (ecuación 6), a 25°C el electrodo exhibe un cambio de potencial de 59.16 mv. por un cambio de diez veces en actividad o concentración de ion bromuro. Cuando una curva de calibración Nernstiana, con una pendiente reproducible es obtenida, el electrodo esta funcionando normalmente y puede ser usado para medir la actividad o concentración de ion bromuro (ver Figura 5).

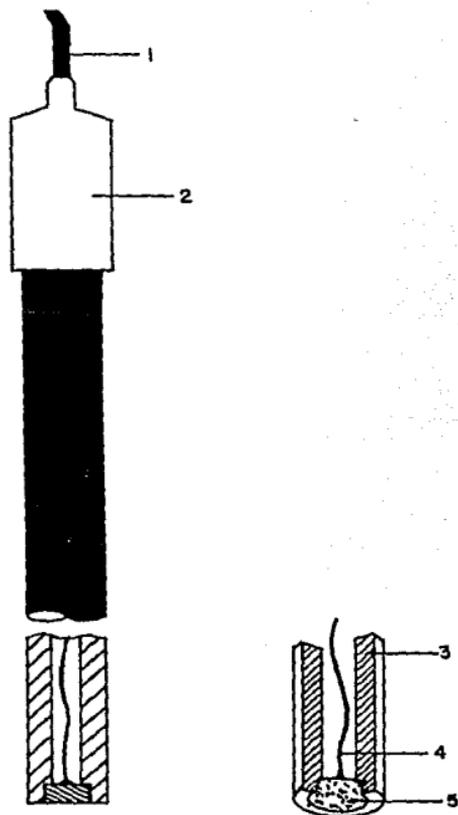


Fig. 4. ELECTRODO PARA ION BROMURO: 1: Cable. 2: Gorro o capuchon. 3: Cuerpo del electrodo, material epoxico. 4: Conexión electrica. 5: Area sensitiva del ion, membrana de estado sólido homogénea, bromuro de plata/sulfuro de plata.

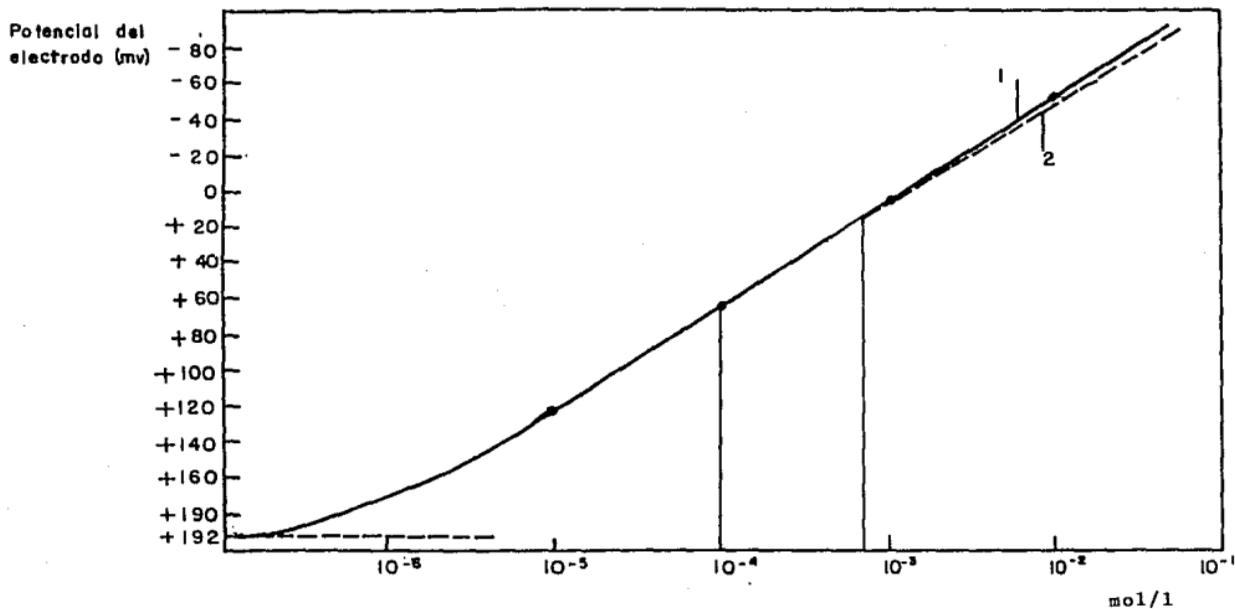


FIG. 5 Curva de calibración Nernstiana. 1: Actividad de ion bromuro ó 2: Concentración molar.

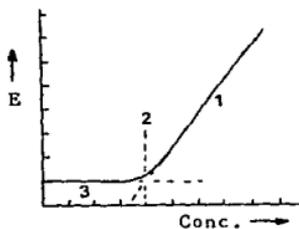
Efecto de temperatura. El potencial del electrodo es afectado por cambios de temperatura, por lo tanto, la muestra y estándares deben estar cercanos a la misma temperatura. La pendiente del electrodo para ion bromuro también varía con la temperatura como lo indica el factor $2.3 RT/F$ en la ecuación de Nerst (ver la siguiente Tabla 4).

Tabla 4. Efecto de temperatura.

| T C | 2.3 RT/F |
|-----|----------|
| 0 | 54.20 |
| 10 | 56.18 |
| 20 | 58.16 |
| 25 | 59.16 |
| 30 | 60.15 |

Valores de $2.3 RT/F$ en milivolts para diferentes temperaturas.

Límite de Detección. Este es usualmente dado como el límite sobre el cual la concentración del ion principal puede ser medido como respuesta Nernstiana desde el electrodo. Este límite esta impuesto por el electrodo, y esta dado por el punto de intersección de la horizontal y porción Nernstiana, del potencial logarítmico de la curva de respuesta de concentración como se muestra en la siguiente gráfica:



Detección del límite para EMES. 1: Región Nernstiana. 2: Límite de detección. 3: Región horizontal.

PARTE EXPERIMENTAL.

La Laguna de Términos es una laguna costera, se encuentra situada al suroeste del Golfo de México, en el estado de Campeche, esta separada del mar por la Isla del Carmen y presenta dos bocas de comunicación. (Figura 6).

En la Laguna de Términos desembocan los ríos Candelaria, Chumpan y Palizada quienes entre otras cosas abaten la salinidad de la laguna, aunque la salinidad también depende de la evaporación y precipitación, todo esto puede actuar para alterar la concentración de los elementos del agua.

Se colectaron 48 muestras de agua de la Laguna de Términos, cada muestra colectada fué vaciada a frascos de plástico (3 l), selladas con papel parafilm "M" y transportadas al laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM.

DETERMINACION DE SALINIDAD.

La determinación de salinidad se realizó con un salinómetro Beckman (Figura 7), calibrado con agua de mar estandar de Copenhague. Los valores de relación de conductividad y su temperatura de cada muestra obtenidos fueron corregidos a 15°C mediante la ecuación propuesta por Cox et al, 1967.

$$R_{15} = R_t + [10^{-5} R_t (R_t - 1)(t - 15^\circ\text{C})] [96.7 - 72.0 R_t + 37.3 R_t^2 - (0.63 + 0.021 R_t^2) (t - 15^\circ\text{C})]$$

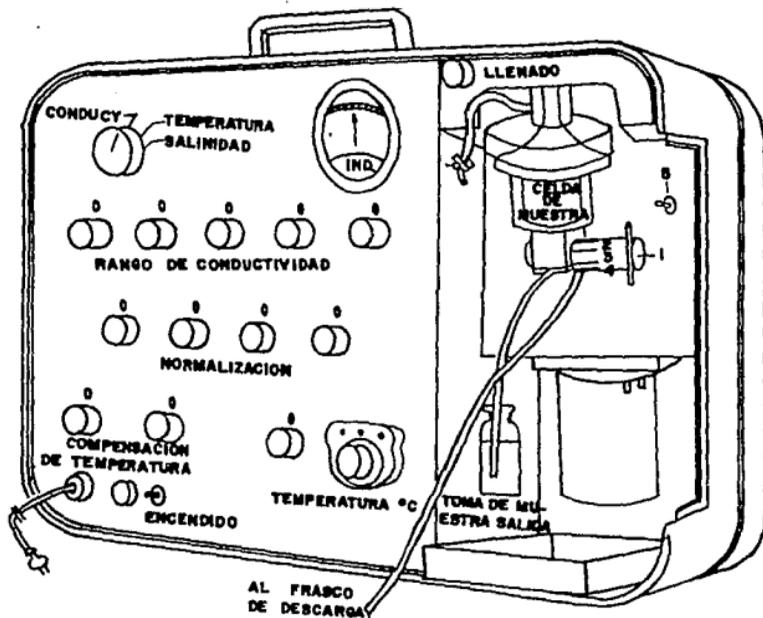


FIG. 7 . SALINOMETRO BECKMAN. 1: LLAVE DE DOS VIAS. 2: LLENADO. 3: CERRADO. 4: DESCARGA
5: BOTON PARA ENCENDIDO DE AGITADO.

Las salinidades fueron determinadas en función de la relación desarrollada por Millero et al, 1976.

$$S = 27.25861 R_{15} + 19.06186 R_{15}^2 - 27.23835 R_{15}^3 + \\ 27.09961 R_{15}^4 - 14.19791 R_{15}^5 + 3.01619 R_{15}^6$$

DETERMINACION DE BROMURO POR EL METODO DE MORRIS Y RILEY.

El bromo fué descubierto por Balard (1826) en salmueras de agua de mar, pero fué hasta el trabajo de Dittmar (1884) con muestras colectadas en la Expedición Challenger, que la determinación para bromuro en agua de mar se establecio, dando paso a trabajos posteriores (Tabla 5).

En el método de Morris y Riley (1966), la concentración de bromuros se determina de la siguiente manera: el ion bromuro es oxidado a ion bromato por medio de hipoclorito en una solución buffer de pH = 6 (fosfato dihidrogeno de sodio). La solución es calentada a punto de ebullición para efectuar la oxidación, el exceso de hipoclorito es reducido con formiato de sodio. El bromato formado en la oxidación se hace reaccionar con el ion yoduro (del KI adicionado y 2-3 gotas de molibdato de amonio) en medio ácido, el yodo liberado se titula con tiosulfato de sodio. Cada muestra fué analizada por triplicado.

Reacción:

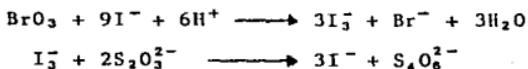


TABLA 5. PRINCIPALES DETERMINACIONES DE BROMURO EN AGUA DE MAR.

| Referencia | Oceáno o Mar etc. | Br ⁻ (g/kg) para S=35 |
|--------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Berglund (1885) | Norte | 0.0638-0.0665 |
| | Atlántico | 0.0652-0.0660 |
| | <u>Golfo de México</u> | <u>0.0660</u> |
| | Mediterraneo | 0.0663 |
| | Adriatico | 0.0660 |
| Makind (1898) | Atlántico | 0.0628 |
| Winkler (1916) | Adriatico | 0.0670 |
| Cameron (1922) | Departure Bay | 0.0693 |
| Vasil'ev (1937) | Japon | 0.0643 |
| Ratmanoff (1937) | Bering | 0.0668 |
| Miyake | Oeste del Pacífico | 0.0640 |
| Thompson y Korpi (1942) | N.E. del Pacífico | 0.0673 |
| | Antártico | 0.0667 |
| | Bering | 0.0670 |
| Matida y Yamauchi (1951) | Japon | 0.0670 |
| Haslam y Gibson (1950) | Costas Británicas | 0.0667 |

DETERMINACION DE BROMURO CON UN ELECTRODO DE MEMBRANA DE ESTADO SOLIDO PARA ION BROMURO.

Una curva de calibración de concentración para la celda electroquímica formada por el electrodo para ion bromuro y el electrodo de referencia Ag-AgCl se obtuvo, por medio de soluciones estandar y trazando el valor de la FEM medida de la celda contra la concentración.

Para efectuar la calibración se tomaron 50 mililitros (ml.) de solución estandar a diferentes concentraciones de bromuro, colocando en una celda (de vidrio) la solución estandar para registrar el valor de la FEM.

Establecida la curva de calibración de concentración se procedió a determinar el bromuro en las muestras, para ello 50 ml de solución salina se colocaron en una celda de vidrio. Esta celda contiene una chaqueta por donde fluye agua a 25°C, para mantener una temperatura constante y no ser afectada la FEM por cambios de temperatura. Previamente estandares y muestras se mantuvieron a 25°C. Se introducen los dos electrodos y la solución salina es agitada magnéticamente. Los dos electrodos son dejados por aproximadamente tres minutos para alcanzar el equilibrio y la lectura se registra en los siguientes tres minutos, con intervalo de cada treinta segundos, tomándose el promedio de lectura. (este promedio vario en 0.1 mv.).

En cada análisis efectuado los electrodos fueron enjuagados con agua destilada y solución salina por analizar para evitar la contaminación de la muestra. (Vease Figura 8).

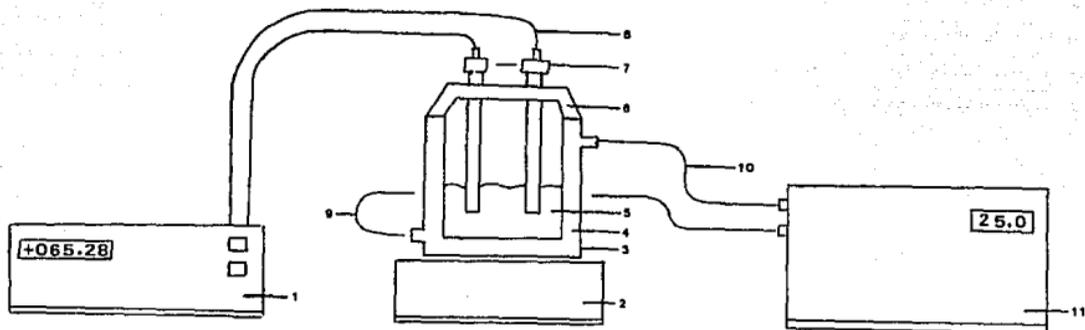


Fig. 8. Esquema empleado para explicar la determinación potenciométrica de bromo. 1: Potenciómetro. 2: Agitador magnético. 3: Celda electroquímica. 4: Chqueta. 5: Solución salina. 6: Tapa de la celda electroquímica. 7: Electrodo. 8: Cable. 9: Manguera, salida de agua. 10: Manguera, entrada de agua. 11: Baño de circulación de agua para controlar la temperatura.

TABLA 6. RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE BROMURO EN SOLUCIONES SALINAS POR DIVERSOS METODOS.

| Muestra | Salinidad | Conc. Teórica en agua de mar | Método de Electrodo para Br ⁻ | Analisis: Morris y Riley | △ _a | △ _b | △ _c |
|---------|-----------|------------------------------|--|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| No | g/kg | g/kg | g/kg | g/kg | mg/l | mg/l | mg/l |
| 1 | 6.84 | 0.01313 | 0.01158 | 0.01657 | 1.5 | 3.4 | 4.9 |
| 2 | 7.73 | 0.01484 | 0.01054 | - - - - | 4.3 | -- | -- |
| 3 | 7.76 | 0.01490 | 0.01069 | 0.01040 | 4.2 | 4.5 | 0.3 |
| 4 | 7.96 | 0.01528 | 0.01078 | - - - - | 4.5 | -- | -- |
| 5 | 8.95 | 0.01718 | 0.01072 | - - - - | 6.5 | -- | -- |
| 6 | 9.17 | 0.01761 | 0.01077 | - - - - | 6.8 | -- | -- |
| 7 | 17.54 | 0.03368 | 0.02475 | 0.02984 | 8.9 | 3.8 | 5.0 |
| 8 | 17.64 | 0.03388 | 0.02508 | 0.02947 | 7.9 | 4.4 | 4.4 |
| 9 | 18.61 | 0.03574 | 0.02770 | 0.03415 | 8.0 | 1.6 | 2.6 |
| 10 | 18.73 | 0.03597 | 0.02831 | 0.03095 | 7.6 | 5.0 | 2.6 |
| 11 | 21.92 | 0.04210 | 0.03619 | - - - - | 5.9 | -- | -- |
| 12 | 22.05 | 0.04235 | 0.03794 | - - - - | 4.4 | -- | -- |
| 13 | 22.31 | 0.04285 | 0.03876 | - - - - | 4.1 | -- | -- |
| 14 | 22.45 | 0.04312 | 0.03887 | - - - - | 4.2 | -- | -- |
| 15 | 23.72 | 0.04556 | 0.04241 | - - - - | 3.1 | -- | -- |
| 16 | 23.88 | 0.04586 | 0.04214 | - - - - | 3.7 | -- | -- |
| 17 | 23.97 | 0.04600 | 0.04243 | - - - - | 3.5 | -- | -- |
| 18 | 24.38 | 0.04683 | 0.04335 | - - - - | 3.5 | -- | -- |
| 19 | 24.83 | 0.04769 | 0.04510 | - - - - | 2.6 | -- | -- |
| 20 | 24.86 | 0.04775 | 0.04510 | - - - - | 2.6 | -- | -- |

TABLA 6. RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE BROMURO EN SOLUCIONES SALINAS POR DIVERSOS METODOS. (CONTINUACION).

| Muestra | Salinidad | Conc. Teórica en agua de mar | Método de Electrodo para Br ⁻ | Análisis: Morris y Riley | △ _a | △ _b | △ _c |
|---------|-----------|------------------------------|--|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| No | g/kg | g/kg | g/kg | g/kg | mg/l | mg/l | mg/l |
| 21 | 24.90 | 0.04782 | 0.04210 | 0.04337 | 5.7 | 4.4 | 1.2 |
| 22 | 24.96 | 0.04794 | 0.04325 | 0.04448 | 4.6 | 3.4 | 1.1 |
| 23 | 25.00 | 0.04802 | 0.04327 | 0.04449 | 4.7 | 3.5 | 1.2 |
| 24 | 25.76 | 0.04948 | 0.04621 | - - - - | 3.2 | -- | -- |
| 25 | 26.54 | 0.05098 | 0.04773 | - - - - | 3.2 | -- | -- |
| 26 | 26.55 | 0.05099 | 0.04754 | - - - - | 3.4 | -- | -- |
| 27 | 26.57 | 0.05103 | 0.04698 | - - - - | 4.0 | -- | -- |
| 28 | 26.67 | 0.05122 | 0.04617 | 0.04612 | 5.0 | 5.0 | 0.05 |
| 29 | 26.72 | 0.05132 | 0.04696 | 0.04766 | 4.3 | 3.6 | 0.7 |
| 30 | 26.86 | 0.05159 | 0.04761 | 0.04929 | 4.0 | 2.3 | 1.6 |
| 31 | 27.05 | 0.05195 | 0.04846 | 0.04843 | 3.5 | 3.5 | 0.03 |
| 32 | 27.57 | 0.05295 | 0.04806 | 0.04869 | 4.8 | 4.2 | 0.6 |
| 33 | 28.04 | 0.05385 | 0.05078 | 0.05152 | 3.0 | 2.3 | 0.7 |
| 34 | 29.26 | 0.05620 | 0.05445 | - - - - | 1.7 | -- | -- |
| 35 | 29.36 | 0.05639 | 0.05184 | 0.05385 | 4.5 | 2.5 | 1.9 |
| 36 | 29.48 | 0.05662 | 0.05439 | - - - - | 2.2 | -- | -- |
| 37 | 29.87 | 0.05737 | 0.05293 | 0.05284 | 4.4 | 4.5 | 0.09 |
| 38 | 29.94 | 0.05751 | 0.05346 | 0.05468 | 4.0 | 2.8 | 1.2 |
| 39 | 30.13 | 0.05787 | 0.05417 | - - - - | 3.7 | -- | -- |
| 40 | 30.14 | 0.05789 | 0.05420 | - - - - | 3.7 | -- | -- |

TABLA 6. RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE BROMURO EN SOLUCIONES SALINAS POR DIVERSOS METODOS. (CONTINUACION).

| Muestra | Salinidad | Conc. Teórica en agua de mar | Método de Electrodo para Br ⁻ | Analisis: Morris y Riley | a | b | c |
|---------|-----------|------------------------------|--|--------------------------|------------|------------|------------|
| No. | g/kg | g/kg | g/kg | g/kg | mg/l | mg/l | mg/l |
| 41 | 30.68 | 0.05893 | 0.05653 | - - - - | 2.4 | -- | -- |
| 42 | 30.71 | 0.05899 | 0.05801 | - - - - | 1.0 | -- | -- |
| 43 | 34.02 | 0.06534 | 0.06408 | - - - - | 1.2 | -- | -- |
| 44 | 34.69 | 0.06663 | 0.06600 | - - - - | 0.6 | -- | -- |
| 45 | 35.97 | 0.06909 | 0.06729 | 0.06649 | 1.8 | 2.6 | 0.8 |
| 46 | 36.18 | 0.06949 | 0.06525 | 0.06474 | 4.2 | 4.7 | 0.5 |
| 47 | 36.79 | 0.07067 | 0.06902 | 0.06829 | 1.6 | 2.4 | 0.7 |
| 48 | 36.81 | 0.07071 | 0.06905 | 0.06813 | <u>1.6</u> | <u>2.5</u> | <u>0.9</u> |

3.9 ± 1.8 3.5 ± 0.1 1.7 ± 1.7

a: (Conc. Teórica en agua de mar) - (Electrodo para Br⁻).

b: (Conc. Teórica en agua de mar) - (Morris y Riley).

c: (Morris y Riley) - (Electrodo para Br⁻).

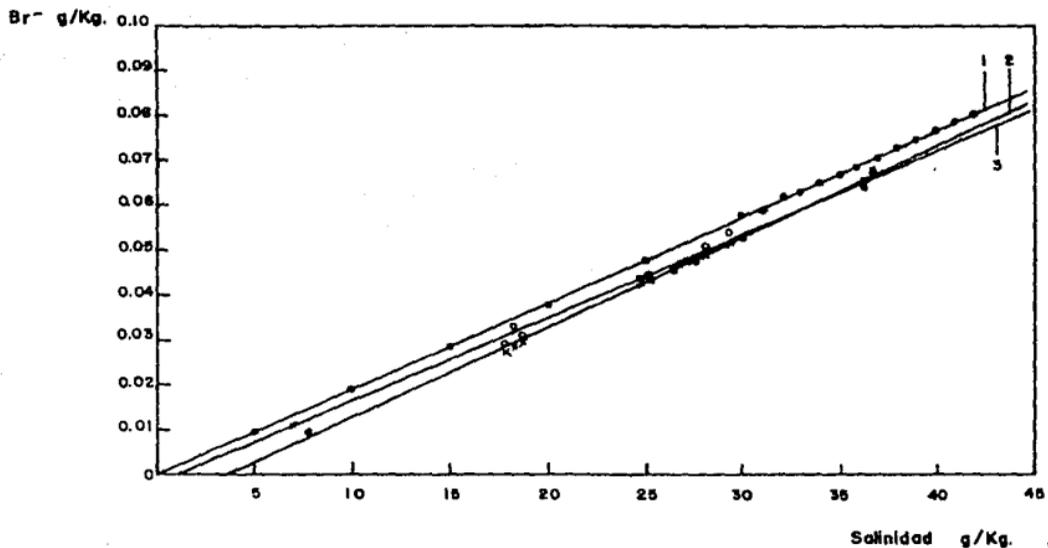


FIG. 9. REPRESENTACION GRAFICA DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA BROMURO
 1: CONCENTRACION PROMEDIO DE BROMURO EN AGUA DE MAR (●). 2: METODO DEL
 ELECTRODO PARA BROMURO (×). 3: METODO DE MORRIS Y RILEY. (○).

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

DISCUSION.

Los resultados obtenidos en la determinación de bromuro se representan en la Tabla 6, en la Figura 9 se muestran graficados estos valores obtenidos, por el método de Morris y Riley (o) y del Electrodo para bromuro (*), ambos métodos se comparan con los valores teóricos promedio (•) de bromuro en agua de mar.

El contenido de halógenos en el agua de mar guarda una relación lineal con respecto a la salinidad, las expresiones de estas líneas rectas, respecto al ion bromuro son las siguientes

a): concentración teórica:

$$y = mx + b \quad (r^2 = 0.999; \text{error estandar} = 2.353 \times 10^{-3}).$$

b): método de Morris y Riley:

$$y = mx + b \quad (r^2 = 0.996; \text{error estandar} = 1.877 \times 10^{-3}).$$

c): electrodo para ion bromuro

$$y = mx + b \quad (r^2 = 0.996; \text{error estandar} = 2.028 \times 10^{-3}).$$

Estas tres expresiones se ajustan a una línea recta; el error estandar de los métodos analíticos es teórica. A salinidades mayores de 40, existe un cambio de pendiente (Figura 9) debido probablemente a que empieza la precipitación de CaCO_3 en las muestras de agua de mar. Es necesario desarrollar experimentos a mayores salinidades ($S > 45$) para comprobar este cambio de pendiente.

El intervalo de concentración de las muestras analizadas fué entre 10^{-3} y 10^{-4} M, las cuales se encuentran dentro del

límite de detección del electrodo. (Figura 5).

La concentración del ion bromuro obtenida con el electrodo varia en 3.9 ± 1.8 ppm. respecto a la concentración teórica y la analizada por el método de Morris y Riley varia en 3.5 ± 0.1 ppm.

Los dos métodos empleados difieren entre si en 1.7 ± 1.7 ppm. estas diferencias son debidas a: la composición química de cada muestra, y la concentración teórica es diferente a la natural.

CONCLUSIONES.

El mar es una fuente de recursos químicos de importancia por lo que se debe aprovechar de manera racional, y esta se logrará a medida que se incrementen las investigaciones científicas y se ayude a enriquecer la tecnología, desarrollando nuevos métodos, a fin de utilizar estos recursos químicos con mayor efectividad.

El análisis cuantitativo de bromuro en agua de mar mediante el método de Morris y Riley es empleado desde 1966, siendo muy preciso pero de procedimiento laborioso, esto nos conduce a un aumento de trabajo, cuando se realiza una campaña oceanográfica, que en mínimo son colectadas cien muestras, en las cuales se analizan más de un componente. Es por ello que en el presente trabajo se ha tratado de realizar la determinación de este ion bromuro por métodos instrumentales y poder efectuar un análisis práctico y automatizado de menor tiempo y costo.

Los resultados obtenidos mediante el método instrumental se asemejan más a los obtenidos por el método de Morris y Riley en el intervalo de salinidad de 25 - 36 y es donde se presenta la menor variación entre estos dos métodos (0.89 ± 0.66 ppm.), para poder establecer este intervalo es necesario desarrollar mayores experimentos para comprobar este comportamiento.

BIBLIOGRAFIA.

- ALBATROS., 1977. Enciclopedia del mar. Compañía Internacional Editora, S.A. Barcelona. 1.
- AYALA, A., 1963. Sistemática y distribución de los foraminíferos de la Laguna de Términos, Campeche, México. Bol. Inst. Geol. Univ. Nal. Autón. México. 67 [3] 1-30.
- BATES, R.G., 1973. Determination of pH. Chap. 10 2nd ed. Wiley-Interscience, N.Y.
- BERGLUND, E., 1885. Über den bromgehalt des meerwasser. Ber dt. Chem. Ges. 18 2888-2890.
- BUCK, R.P., 1972. Ion selective electrodes, potentiometry, and potentiometric titrations. Anal. Chem. 44 270R.
- BUCK, R.P., 1974. Ion selective electrodes, potentiometry, and potentiometric titrations. Anal. Chem. 46 28R.
- BUCK, R.P., 1976. Ion selective electrodes. Anal. Chem. 48 23R
- BUCK, R.P., 1978. Ion selective electrodes. Anal. Chem. 50 17R
- CAMMANN, K., 1979. Working whit ion-selective electrodes. Abeteilug fur Analytische Chemie, Universitat Ulm. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- CAMERON, A.T., 1922. Anote on relative chlorine, bromine, and iodine contet in water of Straits of Georgia, British Columbia. Contr. Can. Biol. Fish. 1 75-80.
- CIFUENTE, J., Torres, G.M. y Frías, M.M., 1986. El océano y sus recursos. Primera edición. Fondo de Cultura Económica. México. 145-160.
- COVINGTON, A.K., 1969. "Reference electrodes" in ion selective electrodes. Durst. R.A. Chap. 4 Ed. Nacional Bureau of Standards Special Publication. 314, U.S. Govt. Printing Office, Washington D.C.

- COX, R.A., Culkin, F. and Riley, J.P., 1967. The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water. *Deep Sea Research*. 14 203.
- CREMER, M.Z., 1906. *Biol.* 47 562.
- DANA, E.S., 1982. *Tratado de Mineralogia*. 4ed. Wiley John and Sons. 505.
- FERNANDEZ, H., Vázquez, F. and Millero, F.J., 1982. The density and composition of hypersaline water of a Mexican lagoon. *Limnol. Oceanogr.* 27 [2] 315-321.
- FRANT, M.S. and Ross, J.W., 1966. *Science*. 156 1378.
- FRANT, M.S., 1968. U.S. Patent. 3,431,182.
- GIBBS, W., 1948. *Collected Works of J. Willard Gibbs*. Yale University Press, New Haven, Conn.
- GRASSHOFF, K. 1982. *Methods of sea water analysis*. Verlag-Chemil 31-35.
- HABER, F. and Clemeniziewcza, Z., 1909. *Z. Phys. Chem.* 67 386.
- HASLAM, J. and Gibson, R.O., 1950. The analytical chemistry of bromine manufacture. *Analyst. Lond.* 75 357-370.
- IVES, D.J. and Jaz, G.J., 1961. *Reference electrodes*. Chap.11 Ed. Academic Press, New York.
- KOLTHOFF, J.M. and Sanders, H.L. 1937. *J. Am. Chem. Soc.* 59 419
- KOLTHOFF, I.M. and Elving P.J. *Treatise on Analytical Chemistry* Vol.1, Parte I, Chap. 11-14 and 16. Wiley Interscience N.Y.
- LAKSHMINARAYANAIHAH, N. 1976. *Membrane Electrodes*. Academic Press New York.
- LANKFORD, R.R., 1977. Coastal Lagoons of México their origin and classification. *Estuarine Processes*. In Wiley M. Ed. 2 Acad.
- LINGANE, J.J., 1958. *Electroanalytical Chemistry*. 2ed. Wiley-Interscience, N.Y.

- LIVINGSTONE, D.A., 1963. Chemical composition of river and lakes
In Fleisher, M., Ed. Data of Geochemistry 6 Ed., U.S.
Geol. Survey, Prof. Paper Govt. Printing Office Washinton,
D.C. 61.
- MAKIN, C.J.S., 1898. On the composition of the Atlantic Ocean.
News. Lond. 77 155-156, 171-172.
- MATIDA, Y. and Yamauchi, N., 1951. On the distribution of
bromine in ocean. Contr. Fish. Stn. Japan [139] 5.
- MILLERO, F.J., 1975. The physical chemistry of natural water.
In Mark, H. and Mattson, J., EDS. Water Quality. New
York, Marcel Dekker.
- MILLERO, F.J., González, A. and Ward, G.K., 1976. The density
of sea water solutions at one atmosphere as function of
temperature and salinity. Jour. Marine Research. 34 61.
- MIYAKE, Y., 1939. Chemical studies of the Western Pacific
Ocean. The chemical composition of the oceanic salt.
Bull. Chem. Soc. Japan. 14 29-35.
- MORRIS, A.W. and Riley, J.P., 1966. The bromide, chlorinity
and sulphate, chlorinity ratio in sea water. Deep. Sea
Research 13 699-705.
- PLAMBECK, J.A., 1982. Electroanalytical Chemistry, Basic Prin-
ciples and applications Wiley-Interscience Publication
New York.
- RATMANOFF, G.E., 1937. On the hydrology of Bering and Chuksee
Sea, U.S.S.R. Hydrolog. Publ. 10 173.
- RILEY, J.P. and Skirrow, G., 1975. Chemical Oceanography.
Vol. 3. Chap. 19. Analytical Chemical of Sea Water.
199-205 Ed. Academic Press London.
- SAWYER, D.T. and Roberst, J.L., 1974. Experimental Electroche-
mistry for Chemist. Wiley-Intersciencia Publication N.Y.

SKOOG, D.A. y West, D.M., 1983. Analisis Instrumental. Cap. 18
Métodos Potenciométricos. 451-486. 1ra. ed. Nueva Editori-
al Interamericana. México.

VASIL'EV, V.V., 1937. Bromine content in the japanase sea.
J. Appl. Chem. U.S.S.R. 10 1296-1301.

VAZQUEZ, G.F., 1983. La Fisicoquímica de la Laguna de Mandinga
el río Jamapa y su zona de mezcla. Ver., México. Inst. de
Ciencias del Mar y Limnología (UNAM). México.

WINKER, L.W., 1916. The bromine-ion content of sea water.
Z. Angew. Chem. 29 68.