

Efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros utilizando como electrodo selectivo un electrodo de vidrio desechado

Delgado Gustavo*; Campos Díaz Arelia y Salazar Jairo

Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, León (UNAN-León)
Facultad de Ciencias y Tecnologías
Departamento de Química
Laboratorio de Análisis de Trazas de Metales Pesados (LATMP)
e-mail: alinka.avendano@gmail.com

Recibido: 01/04/16

Aceptado: 09/09/16

RESUMEN

El presente estudio pretende demostrar el efecto del ruido de voltímetros digitales en las determinaciones potenciométricas de cloruros, utilizando electrodos de vidrios desechados como indicadores selectivos de iones cloruros. Se elaboró un programa de simulación en Maple 18 que calcula el ruido en las mediciones de concentraciones de cloruros, considerando voltímetros con resoluciones de 1, 0.1 y .001 mV. En el programa se introdujo una desviación del volumen nominal del volumétrico utilizado en las adiciones de los estándares, con el fin de simular los errores sistemáticos de un volumétrico no calibrado. Se estimaron las diferencias mínimas de potencial que deben existir para poder diferenciar dos concentraciones sucesivas. Estos valores fueron de 19, 2.9 y 1.2 mV respectivamente para los voltímetros anteriores. Se simuló el modelo de calibración para una resolución de 1 mV, voltímetro disponible en el laboratorio, y se comparó con el modelo experimental obtenido con un electrodo de vidrio desechado. El método se aplicó a las determinaciones de cloruros en suero fisiológico y en una muestra de agua de consumo, haciendo uso de la calibración directa y la de adición patrón. Se evaluaron las incertidumbres aplicando dos métodos de cálculo: la propagación de las incertidumbres y la de simulación de Montecarlo, lo que condujo a recomendar el uso de un voltímetro con mejor resolución para obtener resultados con mayor precisión.

Palabras claves: determinación de cloruros con electrodos de vidrio desechados, incertidumbre en la determinación de cloruros.

Abstract

The present study aims to demonstrate the effect of digital voltmeter noise on potentiometric determinations of chlorides, using discarded glass electrodes as selective indicators of chloride ions. A simulation program was developed in Maple 18 that calculates the noise in the measurements of chloride concentrations, considering voltmeters with resolutions of 1, 0.1 and .001 mV. In the program, a deviation of the nominal volume of the volumetric used in the additions of the standards was introduced, in order to simulate the systematic errors of an uncalibrated volumetric. The minimum potential differences that must exist were estimated in order to differentiate two successive concentrations. These values were 19, 2.9 and 1.2 mV, respectively, for the previous voltmeters. The calibration model was simulated for a resolution of 1 mV, voltmeter available in the laboratory, and compared with the experimental model obtained with a discarded glass electrode. The method was applied to the chloride determinations in physiological saline and in a sample of drinking water, using direct calibration and standard addition. The uncertainties were evaluated applying two calculation methods: the propagation of the uncertainties and the simulation of Monte Carlo, which led to recommend the use of a voltmeter with better resolution to obtain results with greater precision.

Keywords: determination of chlorides with discarded glass electrodes, uncertainty in the determination of chlorides



INTRODUCCIÓN

La potenciometría con electrodos selectivos de iones (ESI), es una técnica que nació en Hungría a inicios de los años 60, utilizando electrodos de primera y segunda clase. Desde esa época hasta en la actualidad se han venido desarrollando nuevos diseños robustos y miniaturizados con mayor estabilidad y sensibilidad (Durst, 2012; Pataki, 1980). Esta técnica se caracteriza por su rapidez, exactitud y bajo costo para el análisis de especies iónicas en aguas, fluidos biológicos y otras matrices acuosas, de tal forma que se utilizan ampliamente en muchas áreas de las ciencias, entre los cuales se destacan la química clínica, control de los procesos industriales, monitoreo ambiental (Wang, 2011; Cammann, 1979).

Uno de los electrodos más sencillos utilizados como ESI para la determinación de cloruros ha sido el electrodo de segunda clase plata-cloruro de plata (Buck, 1978) y fácil de fabricar (Midgley, 1978). El proceso de medición puede hacerse por valoración potenciométrica (AWWA, 2005) o por potenciometría directa el cual consiste en medir el potencial como función de la concentración (Cammann, 1979); Midgley, 1978). Las determinaciones de cloruros por métodos clásicos son costosas y tardadas y poco sensibles. La cromatografía iónica es otra técnica con mayor sensibilidad, pero los costos son elevados. La exactitud de la medición de cloruros por potenciometría depende de las interferencias de especies iónicas contenidas en la matriz de la muestra y de la variación de la fuerza iónica. El método de adición patrón es apropiado para minimizar estos efectos (Midgley, 1978; Fisher Scientific, 2002). La fuerza iónica se estabiliza con un electrolito inerte. No obstante, algunos de los problemas que pueden afectar la exactitud son: el ruido en el sistema de medición de voltaje y una desviación significativa en el valor nominal del volumen a adicionar.

Actualmente en los laboratorios analíticos, utilizan electrodos de vidrio para la medición del pH en los diferentes ensayos. Estos electrodos tienen un elevado costo y cuando se rompen o se dañan irreversiblemente, se desechan. El presente trabajo pretende aprovechar el uso de estos electrodos desechados, previo estudio de simulación de las condiciones experimentales apropiadas para la determinación de cloruros en muestras acuosas.

Para ello, fue necesario simular el ruido de voltímetros digitales con diferentes sensibilidades disponibles en el comercio. Se evaluó la diferencia mínima de potencial necesaria para cuantificar dos concentraciones sucesivas de cloruro en solución. Se establecieron las condiciones para el potenciómetro disponible en el laboratorio (resolución 1 mV) y se simuló el modelo de calibración con 6 puntos. Estas condiciones fueron aplicadas al análisis de cloruros en suero fisiológico y en una muestra de agua de consumo humano, utilizando modelos de calibración con estándares puros y por adición patrón.

1. TEORÍA

La determinación de cloruros en una solución acuosa, utilizando el electrodo de plata-cloruro de plata como indicador selectivo, está basada en el equilibrio siguiente:



Si se toma el electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia se tiene la siguiente celda simplificada:



La diferencia de potencial de la celda (E_{celda}) depende solamente de la concentración de cloruros en solución, la que se expresa en función de las actividades de los iones cloruros a_{Cl^-} :

$$E_{\text{celda}} = K - \frac{RT}{F} \ln(10) \log(a_{\text{Cl}^-}) \quad (2)$$

Donde R es la constante de los gases, $8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T es la temperatura en K; F es la constante de Faraday, $96485.3 \text{ C mol}^{-1}$; la actividad de los iones cloruros se expresa como el producto entre el factor de actividad y la concentración de cloruros en mol/L: $a_i = \gamma_i C_i$.

Existen iones que interfieren en la determinación de cloruros. Esta interferencia está dada por la ecuación de Nikolsky-Eisenman (Cammann, 1979); Zosky, 2007).



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{Na} + \sum k_{Na-I}^{pot} a_I^{n/z_I})$$

Donde k_{Na-I}^{pot} es el coeficiente de selectividad potenciométrico, z_I es la carga del ion interferente. Los iones que interfieren con este electrodo son: Br^- , CN^- , $pH > 10 OH^-$, CO_3^{2-} . Las bajas concentraciones de estos iones en el agua de consumo humano no afectan significativamente las mediciones y por tanto, la ecuación (2) es válida para el presente trabajo.

Si se construye una curva de calibración del potencial de la celda en función del logaritmo negativo de las actividades del ion cloruro ($E=f(pCl)$), el intercepto depende del valor del potencial de referencia y la pendiente de la temperatura de la solución. Para 25 °C el valor de la pendiente es 59.16 mV. La determinación de cloruros a partir de la curva de calibración de estándares puros es ideal para muestras libres de interferencias de la matriz. En general, esta interferencia afecta la exactitud de los resultados y en estos casos se utiliza el método de adición patrón, el cual consiste en medir el potencial (E_1) de una solución muestra de volumen V_x y concentración C_x , luego se le adiciona un volumen determinado de la solución patrón (V_{std}) de concentración conocida C_{std} y se registra nuevamente el potencial (E_2).

Aplicando la ecuación (2) para cada caso se tiene:

$$E_1 = k' - \frac{RT}{F} \ln(10) \log(C_x) \quad (3)$$

$$E_2 = k' - \frac{RT}{F} \ln(10) \log\left(C_x + \frac{V_{std}C_{std}}{V_x + V_{std}}\right) \quad (4)$$

En la constante k' está incluida el factor de actividad.

A partir del sistema de ecuaciones (3) y (4) se puede calcular la concentración de cloruros en la solución muestra (C_x). Para diferenciar las mediciones de cloruros de las dos soluciones, se necesita la adición de un volumen mínimo de la solución patrón. Esto significa que debe haber una diferencia mínima de potencial ($E_1 - E_2$) para poder distinguir dos concentraciones sucesivas (C_1 y C_2), es decir el nivel de cuantización. Como regla general, esta diferencia mínima tiene un valor de 20 mV (Meier, 2000). Por tanto, la razón de las concentraciones (Q_C) está dada por la ecuación (5).

$$Q_C = 10^{\frac{E_1 - E_2}{S}} \quad (5)$$

Donde S es la pendiente de Nernst: $S = 1000 \frac{RT}{F} \ln(10)$.

La simulación numérica demuestra que el efecto de ruido en el porcentaje de concentración ($100 C_2/C_1$) depende de la resolución del instrumento de medición de voltaje y del error sistemático del volumétrico utilizado en la adición del estándar. En el presente estudio se elaboró el programa en MAPLE 18 que evalúa: a) el ruido para tres diferentes calidades de voltímetros digitales; b) la diferencia mínima de potencial a partir del valor promedio del ruido; c) el valor mínimo del volumen de la solución patrón que se debe adicionar a la solución muestra en el método de adición patrón; d) la simulación de 6 puntos del modelo de calibración con soluciones de patrones puros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Diseño del experimento

Para el diseño del experimento se utilizó una computadora equipada con MAPLE 18. Los parámetros que se tomaron en cuenta para la elaboración del programa de simulación fueron los siguientes: resolución de las respuestas de 3 voltímetros digitales (1, 0.1 0.01 mV), volumen de adición del estándar (0.4 mL) y la tolerancia del volumétrico utilizado (± 0.005 mL), desviación positiva del valor nominal del volumétrico (0.05 mL), volumen de muestra (50 mL) y tolerancia del volumétrico (± 0.05 mL), concentración de la solución muestra a ensayar (0.0001 mol/L), concentración de la solución patrón de cloruros (0.1 mol/L) y nitrato de potasio 0.1 mol/L como disolvente. Los valores de los potencial del electrodo de referencia ECS (241.5 mV) y el de reducción estándar del electrodo de plata-cloruro de plata ($E^0 = 222.3$ mV) (Bard, 2001).



2.2 Reactivos y patrones de referencia

Se preparó una solución de nitrato de potasio grado reactivo 0.1 mol/L. La solución patrón de cloruro sódico (0.1 mol/L) se preparó, pesando 5.8500 g del patrón de referencia de pureza >99.99% , deshidratando previamente la sal en un horno a temperatura de 125 ± 2 °C, diluyendo a 1 L con la solución de nitrato. Los reactivos y patrones de referencia utilizados fueron de la marca Fisher.

2.3 Equipos y materiales

El medidor de potencial utilizado fue de marca TACUSSEL LPH 230T. El electrodo indicador fue un electrodo de vidrio desechado, al cual se le eliminó la membrana, quedando solamente el alambre de plata revestido de cloruro de plata. El electrodo de referencia fue de calomel saturado marca TACUSSEL. Un termómetro digital marca TESTO 925. Pipeta graduada con capacidad de 1 mL (1/100) con tolerancia de ± 0.005 mL. Bureta utilizada con capacidad de 10 mL y tolerancia de ± 0.02 mL. Un balón de 50 mL con tolerancia de ± 0.05 mL. Los volumétricos son de marca Kimax clase A.

2.4 Procedimiento analítico

2.4.1 Preparación de calibradores y medición de potenciales

Se prepararon 6 niveles de concentración del estándar de cloruro, a partir de la solución patrón 0.10 mol/L en solución de nitrato sódico. El primer nivel se preparó tomando una alícuota de 0.25 mL de la solución patrón, utilizando una pipeta de 1 mL ($\text{tol}=\pm 0.005$ mL), se adicionó a 50 mL de nitrato potásico y se transfirió a una celda electroquímica, midiéndole su potencial con el potenciómetro o voltímetro digital. Luego se añadieron 0.30 mL de la solución madre, se agitó la solución y se midió nuevamente su potencial. El proceso se repite con la adición de los volúmenes siguientes: 0.67, 1.53, 3.78, 10.49 mL.

2.4.2 Determinación de la pureza del suero fisiológico

Se prepararon 5 muestras de suero de acuerdo al siguiente procedimiento: por cada solución muestra se tomó una alícuota de 2 mL del suero fisiológico y se diluyeron a 50 mL con solución de nitrato de potasio 0.1 mol/L. A cada muestra se le midió su potencial, evaluando la pureza del suero y haciendo uso del modelo de calibración construido con los calibradores.

2.4.3 Determinación de cloruros en agua por adición patrón

Se toma una alícuota de 50 mL de una muestra de agua y se le adicionan 0.5 g de nitrato de potasio, se agita y se mide su potencial. A esta solución se adicionan 0.35 mL de la solución patrón de cloruro (0.1 mol/L) y se mide su potencial. El proceso se repite hasta 5 veces. Luego, se preparan soluciones para la curva de calibración por adición de la solución patrón a la muestra de agua de acuerdo al siguiente procedimiento. A la solución de la muestra diluida preparada anteriormente, se le añade solución patrón y se le mide el potencial de tal forma que al final de cada adición se tenga las siguientes concentraciones en mol/L: 0.0031, 0.00069, 0.00196, 0.01028. A cada concentración se le midió su potencial. Se evaluó la pendiente aplicando el modelo de calibración apropiado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Simulación del ruido en la medición de potencial

El algoritmo utilizado está basado en las ecuaciones (3), (4) y (5). El valor de la concentración de cloruro (C_0) en la solución muestra de prueba se fijó en 0.0001 mol/L, considerando un valor mayor que la solubilidad del AgCl, ya que para una solución baja en cloruros es necesario considerar los iones provenientes de la solubilidad y, en estas condiciones, el potencial no es una función lineal del pCl (Midgley, 1978). La fuerza iónica se fija en 0.1. Comercialmente existen voltímetros digitales con resoluciones de 1 y 0.1 mV. Instrumentos de mayor precisión son más caros y muy difíciles de encontrarlos en el comercio. No obstante, en la simulación se considera un tercer voltímetro con resolución igual a 0.01 mV. Para poder evaluar los errores residuales del ruido, se considera como referencia un voltímetro hipotético con una resolución de 0.00001 mV. Es importante remarcar que el último dígito mostrado en la pantalla del instrumento es un dígito truncado (Kimothi, 2002) y no redondeado. Este hecho se toma en cuenta en la simulación. Así mismo, se toman en cuenta las distribuciones que caracterizan a la resolución de los voltímetros y la tolerancia de los volumétricos. Las adiciones de los volúmenes se fijan en incrementos de 0.4 mL en el intervalo que oscila entre 0.4 y 10 mL.

El esquema del siguiente programa (figura 1) es elaborado en MAPLE 18 y está basado en el programa base que ha sido elaborado en lenguaje BASIC (Meier, 2000).

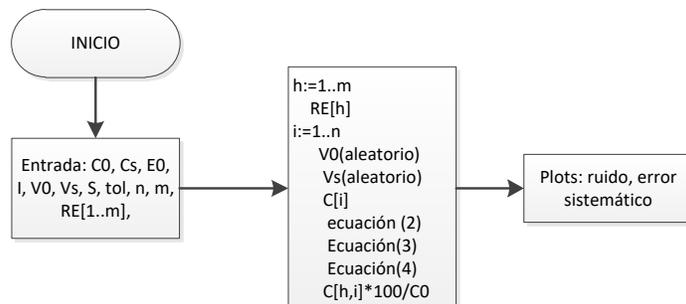


Figura 1. Esquema del programa de simulación del ruido aleatorio y el error sistemático de volúmenes de estándares adicionados a solución muestra de prueba.

El programa proporciona las gráficas del ruido para cada voltímetro, considerando una desviación positiva y negativa de la pipeta graduada utilizada en las adiciones del estándar de cloruro. Las gráficas obtenidas se presentan en la figura 2.

En la gráfica a) pueden verse el efecto aleatorio del ruido de cada instrumento y el error sistemático en el volumen de adición. Los puntos de color verde representan el error aleatorio del ruido en la medición del potencial para el voltímetro con resolución de 1 mV. Los de color rojo y azul representan los ruidos de instrumentos con resolución 0.1 y 0.01mV.

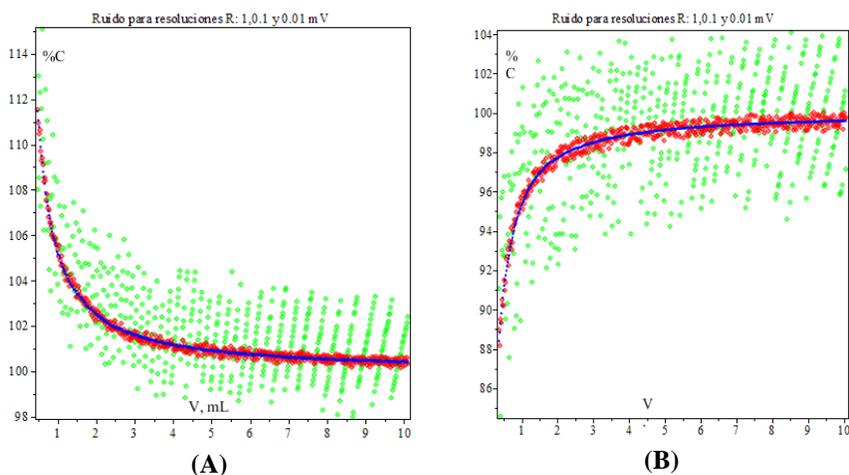


Figura 2. Ruido aleatorio y error sistemático expresado como porcentaje de concentración en función de volúmenes de estándar de cloruros adicionados. Los valores aleatorios de los potenciales son generados para 3 voltímetros digitales con resoluciones: a) 1 mV para los puntos verdes; b) 0.1 mV para los rojos; c) 0.01 mV para los azules. Gráficas: (A) desviación de 0.05 del valor nominal del volumétrico; (B) desviación negativa -0.05 del valor nominal.

Puede observarse claramente que el ruido es menor con voltímetros de mejor calidad. Por otro lado, el error sistemático del volumen de adición del estándar es muy significativo para pequeños volúmenes. Así, por ejemplo, para una adición mínima de 0.4 mL se tiene un error sistemático 17% y cuando se adicionan volúmenes mayores de 6 mL, el error sistemático es menor del 1%. Para minimizar el sesgo es importante calibrar los volumétricos antes de iniciar el análisis.

3.2. Cuantización y diferencia mínima de potencial

El poder diferenciar entre dos concentraciones sucesivas, dependerá del nivel de ruido del instrumento de medición de potencial o ruido de cuantización (Meier, 2000) y de la resolución del instrumento medidor del potencial. Esto significa que, para poder evaluar la diferencia mínima de potencial, es preciso evaluar la varianza residual del ruido que representa la razón de estas concentraciones, expresada como porcentaje.

Los errores residuales se calcularon considerando como referencia la resolución de un voltímetro digital hipotético de alta precisión (0.00001 mV), la que se puede llamar “casi infinita”. La gráfica de los errores para los tres voltímetros o potenciómetros se presenta en la figura 3.

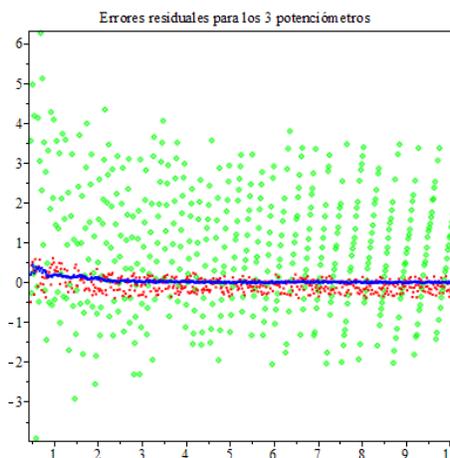


Figura 3. Errores residuales para las mediciones realizadas con los voltímetros digitales. Puntos verdes resolución de 1 mV, puntos rojos 0.1 mV y puntos azules 0.01 mV.

Puede observarse claramente que los errores residuales son menores para voltímetros de menor resolución. La desviación estándar residual se calculó aplicando la ecuación (6).

$$s_{res} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (cp_i - cp_{Ref})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Donde Cp_i es el porcentaje de concentración calculado con el valor de potencial del voltímetro de prueba y Cp_{ref} es el porcentaje de concentración calculado con el valor de potencial de voltímetro hipotético tomado como referencia. Los valores de s_{res} para cada voltímetro se observan en la tabla 1. Considerando el intervalo de cobertura en $\pm 3\sigma$ el valor del ruido se puede evaluar como la longitud de ese intervalo es decir $6s_{res}$. Si se toma en cuenta que para evaluar el valor mínimo (VM) de cuantificación de un analito [iupac] es 10 veces el valor del ruido, por tanto, se puede definir: $VM = 60s_{res}$. Dado que VM está en porcentaje, el valor de la concentración C_1 sucesiva a C_0 , debe ser: $C_1 = C_0(1 + VM/100)$. Aplicando la ecuación (5) y despejando ΔE se tiene la ecuación (7).

$$\Delta E_{min} = 59.16 \log(1 + 0.60 s_{res}) \quad (7)$$

Aplicando la ecuación (6) para los tres voltímetros digitales, los valores de ΔE_{min} para la medición de dos concentraciones sucesivas con los tres instrumentos, se pueden ver en la tabla 1.



Tabla 1. Valores de ΔE_{\min} para diferenciar dos concentraciones sucesivas de cloruros con 3 voltímetros digitales.

Voltímetro	Resolución (mV)	s_{res}	ΔE_{\min} (mV)
1	1	1.8	19
2	0.1	0.20	2.9
3	0.01	0.080	1.2

La “regla general” (Meier, 2000) que establece un valor de 20 mV como diferencia mínima de potencial entre dos concentraciones sucesivas, es coherente con el voltímetro que tiene una resolución igual a 1 mV. No obstante, esta regla no es válida cuando se utilizan instrumentos de precisiones diferentes, tal a como se observa en los voltímetros 2 y 3 de la tabla 1.

3.3. Simulación del modelo de calibración

Para simular los seis puntos del modelo de calibración, se necesita calcular los volúmenes que hay que adicionar para obtener concentraciones de cloruros en mol/L que cumplan con la diferencia de potencial igual a 20 mV. Inicialmente se tiene un volumen V de una solución de cloruros de concentración C_0 que representa el primer punto. El volumen de solución patrón v_0 de concentración C_s necesario para preparar la solución del primer punto, está dado por la ecuación (8).

$$v_0 = \frac{C_0 V}{C_s - C_0} \quad (8)$$

Las concentraciones de cloruros de los 5 puntos restantes se obtienen utilizando la ecuación (9).

$$C_i = C_{i-1} Q \quad (9)$$

Con $i=1 \dots 5$

Los volúmenes v_i de la solución patrón (C_s) que es necesario adicionar a la solución anterior para preparar las concentraciones C_i de los 5 puntos restantes de calibración se calculan utilizando la ecuación (10).

$$v_{i+1} = \frac{(V + \sum_0^5 v_i) C_i - C_s \sum_0^5 v_i}{C_s - C_i} \quad (10)$$

En la tabla 2 se presentan los volúmenes adicionados de una solución madre de estándar de cloruros en concentración $C_s=0.10$ mol/L para preparar las diferentes concentraciones C_i de la curva de calibración.

Tabla 2. Volúmenes v_i necesarios para preparar soluciones de cloruros para la curva de calibración.

i	0	1	2	3	4	5
v_i (mL)	0.25	0.30	0.67	1.53	3.78	10.49
C_i mol/L	0.0005	0.0011	0.0024	0.0052	0.0116	0.0254

Por cada nivel de concentración C_i se generan valores aleatorios de los logaritmos negativos de las concentraciones de cloruros y sus potenciales (pCl_i, E_i), con $i=1 \dots 6$. El proceso se repite hasta tener 100 valores aleatorios para cada nivel o punto del modelo de calibración ($pCl_{h,i}, E_{h,i}$), desde $h=1$ a 100. Los promedios de pCl_i y de E_i se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de pCl y E simulados.

i	1	2	3	4	5	6
pCl_i	3.3033	2.9590	2.6178	2.2813	1.9361	1.5942
E_i mV	167	149	128	108	88	68

El modelo de calibración promedio generado se presenta en la ecuación (11). Los valores de incertidumbre se obtienen de los 100 modelos generados por cada serie de puntos tomando la temperatura a 25 °C.

$$E = -(25.6 \pm 2.8) + (58.8 \pm 1.4)C \pm 0.6\% \quad (11)$$





El modelo de calibración experimental debería estar entre estos límites en el intervalo de concentraciones entre 0.0005 a 0.0254 mol/L.

3.4. Modelos de calibración experimental y aplicaciones

3.4.1. Calibración con calibradores puros

Los resultados de las lecturas de potencial medidas en las soluciones del estándar de cloruros a los 6 niveles de concentración se muestran en la tabla 4. Los potenciales fueron medidos en el voltímetro digital con resolución igual a 1 mV.

Tabla 4. Lecturas de potencial en 6 calibradores de cloruros.

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6
<i>C_i</i>	0.0005	0.0011	0.0024	0.0052	0.0113	0.0248
<i>pCl_i</i>	3.3010	2.9620	2.6231	2.2841	1.9451	1.6061
<i>E_i mV</i>	154	138	121	101	83	61

Los resultados de la regresión lineal simple se pueden observar en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados del análisis de regresión.

Parámetro	Símbolo	Valor
Intercepto	b_0	-24.76
Pendiente	b_1	54.79
Desviación estándar del intercepto	s_{b0}	3.5
Desviación estándar de la pendiente	s_{b1}	1.4
Coefficiente de determinación	r^2	0.9974
Varianza residual	$s^2_{x/y}$	3.905

El modelo de calibración experimental es el siguiente:

$$E = -(24.6 \pm 9.8) + (54.8 \pm 3.9)C \pm 2\% \quad (12)$$

Los resultados obtenidos por simulación (ecuación (9)) y experimentalmente (ecuación (10)) se pueden resumir en la tabla 6, donde pueden verse los intervalos de confianza (IC) y la longitud de estos intervalos (LIC) para los coeficientes de regresión y los del modelo. La precisión de los resultados de la simulación es mayor que la de los experimentales, lo cual puede verse a través de los valores LIC. No obstante, los valores de IC del intercepto y de la pendiente son congruentes y puede afirmarse que no hay diferencias.

Tabla 6. Intervalos de confianza (IC) y longitud de los intervalos (LIC) de los coeficientes de regresión y del modelo.

Resultados	Intercepto		Pendiente		Modelo	
	IC	LIC	IC	LIC	IC	LIC
Simulación	[-28.4, -22.8]	5.6	[57.4, 60.2]	2.8	[117, 119]	2
Experimental	[-15, -34.5]	19.6	[50.9, 58.7]	7.8	[108, 112]	4

Los resultados experimentales, están sujetos a muchos factores. Así, por ejemplo, si se mantiene contralada la temperatura, entre los factores que más influyen en la pendiente están la estructura y composición química de la superficie del electrodo. La sal de AgCl que reviste al electrodo de plata puede sufrir fotorreducción (Skoog, 2014) cuando se expone a la luz, solubilizando los iones cloruros, y la plata elemental puede mezclarse con el cloruro de plata. Esto cambia la naturaleza y estructura superficial del electrodo, provocando una posible pérdida de sensibilidad en las lecturas de potencial. Por tanto, cuando la variación en la pendiente es significativa, es necesario renovar la superficie por electrooxidación del electrodo de Ag en medio cloruro (Midgley, 1978). Por otro lado, el electrodo de calomel, utilizado como referencia, influye en el valor del intercepto del modelo de calibración. El ECS puede perder estabilidad en el valor de potencial si no se guarda en una solución saturada de KCl (Sawyer, 1974). Si se mantiene en seco, la pastilla de vidrio poroso (o frita que sirve de puente) puede bloquearse en forma irreversible por cristales de KCl, provocando inestabilidad en la medición del potencial. Con frecuencia se debe reemplazar la solución saturada de KCl, para evitar la deriva del potencial a causa del fenómeno de difusión entre la solución interna y externa durante el uso prolongado en los procesos de medición.

3.4.2. Aplicación a la determinación de la pureza en suero fisiológico

La composición del suero fisiológico es de 9 g/L de NaCl, lo que equivale a 0.1538 mol/L. Los valores de potencial en mV medidos en 5 muestras diluidas (1/25) son los siguientes: 96, 97, 98, 96, 97. Sustituyendo el promedio por E_x en el modelo de calibración (ecuación (10)), tomando en cuenta el factor de dilución (V_d/V_m) y la masa molar del cloruro de sodio F_{NaCl} (IUPAC, 2013) se tiene la ecuación (13) para calcular los gramos de NaCl por litro de suero.

$$C = 10^{\frac{-(E_x - E_s)}{b_1}} \left(\frac{V_d}{V_m} \right) F_{NaCl} \quad (13)$$

La evaluación de incertidumbre se realizó utilizando la ley de propagación de la incertidumbre de acuerdo a la guía GUM (Delgado, 2008; BIPM, 2008) y validando con el método numérico o simulación de Monte Carlo (SMC) (Delgado, 2002). Los resultados se resumen en la tabla 7. Donde se puede ver que la incertidumbre por el método clásico GUM es 2 veces menor que el calculado por el método numérico. Esto implica que los intervalos de cobertura (Linf, Lsup) son también menores.

Tabla 7. Incertidumbres e intervalos de coberturas por métodos GUM y SMC.

Método cálculo	C, mol/L	uC	Linf	Lsup	LIC
GUM *	8.8	0.82	7.2	10.5	3.3
SMC**	8.9	1.8	6.5	11.9	5.4

* Programa elaborado en HP-BASIC con calculadora HP-PRIME.

** Programa en elaborado en MAPLE 18.

Los valores de la longitud de los intervalos (LIC) no conservan la misma proporción que para las incertidumbres. En el método clásico el mesurando está basado en una distribución normal con un factor de cobertura de $k=2$ al 95.45% de nivel de confianza. Mientras que en el de SMC el mesurando tiene una distribución que puede diferir de la normal y por tanto puede ser asimétrica. Tal a como lo confirman los límites de cobertura mostrados en la tabla 12 y el histograma de la figura 4.

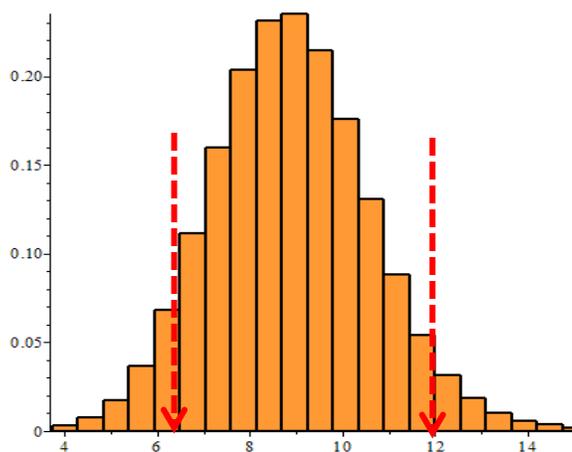


Figura 4. Histograma y límites de cobertura del contenido de cloro en suero fisiológico.

Es importante remarcar que el SMC está basado en un método probabilístico y los resultados son más realistas que el modelo GUM, el cual se fundamenta en la propagación de las incertidumbres utilizando la aproximación de la expansión de Taylor (BIPM, 2008; Delgado, 2002). Finalmente, se puede afirmar que el valor declarado en la etiqueta del suero no es diferente de los valores encontrados en la determinación potenciométrica. Todos estos resultados fueron obtenidos utilizando un equipo potenciométrico de resolución de 1 mV, y para obtener mejor calidad en la precisión de los resultados se debe utilizar un voltímetro con resolución 0.1 mV o en el mejor de los casos uno de 0.01 mV.

3.4.3. Determinación de cloruros por adición patrón en muestras de agua

Se sabe que en el agua de consumo humano de la ciudad de León contiene muchas especies iónicas en solución, entre los constituyentes mayoritarios se encuentran los bicarbonatos y otros iones que pueden interferir en la determinación de cloruros (Midgley, 1978). Por lo tanto, tal a como se había planteado anteriormente, es necesario aplicar el método de adición patrón para minimizar el efecto de matriz. El potencial medido en la muestra de agua fue de 100 mV, y al adicionarle 0.35 mL de estándar de cloruro 0.1 mol/L, el potencial fue de 82 mV. El proceso se llevó a cabo 5 veces y los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Potenciales medidos en mV en 5 alícuotas de una muestra de agua por adición patrón.

E_x , muestra	100	103	102	103	102
E_s , Muestra + estándar	83	86	84	84	85

Para calcular la concentración cloruros en mg/L en la muestra (C_x), se utilizó la ecuación (14).

$$C_x = \frac{10^3 F_{Cl} C_s v_s}{(V_x + v_s)(10^{\frac{E_x - E_s}{b_1}} - 1)} \quad (14)$$

Donde C_s es la concentración del estándar de cloruros (0.101 ± 0.002), v_s es la alícuota que se adiciona ($tol=0.005$ mL), E_x es el potencial promedio de la muestra de agua (102 mV con desviación estándar $s=1.2247$), E_s es el promedio de los potenciales de la muestra más el estándar añadido (84.4 mV con $s=1.1401$), b_1 es la pendiente experimental que se evaluó mediante el modelo de calibración con adición patrón, obteniéndose una pendiente de 53.4, con una desviación estándar de 1.5. Los resultados se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de las mediciones de potencial para diferentes concentraciones de cloruros en una muestra de agua de consumo.

C_i mol/L	0.00031	0.00069	0.00196	0.00449	0.01028
pCl	3.5033	3.1596	2.7076	2.3479	1.9881
E mV	123	101	79	62	40

La concentración de cloruros en la muestra de agua de grifo encontrada aplicando la ecuación (12) fue de 21.70 mg/L. La incertidumbre calculada por el método GUM fue de 1.77 y expresada como incertidumbre estándar relativa es 8.16%. Los resultados obtenidos con la simulación numérica fueron los siguientes 21.78 mg/L y una desviación estándar de 1.84, lo que representa una incertidumbre relativa de 8.5%. Puede verse claramente que no hay diferencias entre los dos métodos de cálculo. El histograma obtenido por SMC representado en la figura 5, muestra que la distribución se aproxima a la normal, lo que confirma que el método clásico para evaluar la incertidumbre es apropiado.

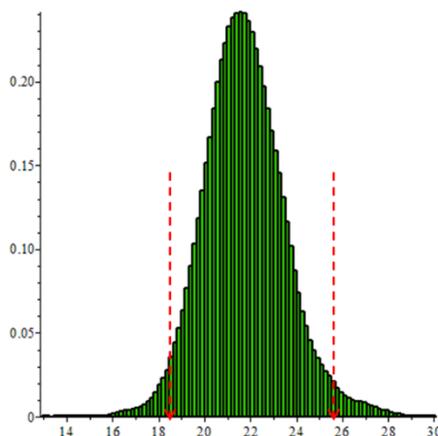


Figura 5. Histograma y límites de cobertura en la determinación de cloruros en agua de consumo humano.



La precisión de los resultados puede mejorarse sensiblemente con el uso de equipos de medición de voltaje con resoluciones más pequeñas. Dado que los límites de cloruros en una muestra de agua de consumo humano son hasta 250 mg/L (NOM, 2000), el voltímetro utilizado en este estudio fue suficiente. De esta manera se puede verificar que el agua analizada tomada del grifo en el centro de León cumple las normas de calidad.

4. CONCLUSIÓN

La simulación del ruido de voltímetros digitales de calidades diferentes, permitió establecer las condiciones experimentales para la determinación potenciométrica de cloruros en solución, utilizando un electrodo de plata revestido de cloruro de plata obtenido a partir de un electrodo de vidrio desechado. Los niveles de cuantización del ruido de cada voltímetro condujeron a la evaluación de la diferencia mínima de potencial para preparar los calibradores del modelo de calibración.

El voltímetro que se utilizó para el experimento tenía una resolución de 1 mV y la diferencia de potencial necesaria para preparar las concentraciones de las soluciones estándares con incrementos constante de pCl fue de 19 mV. Se generó aleatoriamente un modelo de calibración y se comparó con el modelo experimental, no habiendo diferencias entre los parámetros de regresión. Se obtuvieron dos modelos experimentales de calibración, uno construido a partir de estándares puros y el segundo por adición patrón.

Estos modelos fueron aplicados a la determinación de la pureza del suero fisiológico y a la determinación de cloruros en una muestra de agua de grifo tomada en el centro de la ciudad de León. En ambos casos se evaluaron las incertidumbres, aplicando la propagación de las incertidumbres y validando con la propagación de las distribuciones a través de la simulación de Montecarlo. Los resultados finales demuestran que la precisión máxima obtenida es cerca del 8 % (incertidumbre estándar relativa), y para obtener mejor precisión es necesario utilizar un voltímetro con resolución menor de 1 mV.





5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DURST, R.A., (2012), "Ion Selective Electrode. The Early Years", *Electroanalysis*, Vol. 24, 1, pag. 15–22.
2. PATAKI, L. ZAAP, E. (1980), *Basic Analytical Chemistry*, Akademiai Kiado, Budapest, pag. 321.
3. WANG, J., (2011), *Analytical Electrochemistry*, 2a edición, John Wiley, pag 140.
4. CAMMANN, K., (1979), *Working with ion selective electrodes*, Springer Verlag, Berlin, pag. 162.
5. BUCK, R.P., (1978), *Ions selective electrodes*, Anal. Chem., Vol. 50, 5, 17R-29R.
6. MIDGLEY D., TORRANCE K., (1978), *Potentiometric Water Analysis*, John Wiley & Sons, Londres, pag. 341.
7. Federation, W. E., & American Public Health Association. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
8. Fisher Scientific, (2002), "Chloride Half-Cell Ion Selective Electrodes", Instructions 256-192-001 Rev B.
9. Zosky C.G, (2007), "Handbook of Electrochemistry", Elsevier, Amsterdam, Pag. 273.
10. MEIER P y ZUND R, (2000), "Statistical Methods in Analytical Chemistry", John Wiley, N.Y. pag. 230.
11. BARD A y FULKNER L, (2001), "Electrochemistry methods: fundamentals and applications", 2a edición, NY, pag. 808.
12. KIMOTHI S.A., (2002), "The uncertainty of measurments", ASQ Quality Press, Wisconsin, pag. 59.
13. SKOOG D.A., WEST D., (2014), *Fundamentals of analytical chemistry*, Brooks/Cole, USA, pag. 279.
14. SAWYER D., (1974), *Experimental Electrochemistry experimental*, John Wiley, NY, pag. 172
15. IUPAC, (2013), *Atomics weights of the elements*, Pure Appl. Chem., Vol. 85, 5, 1047-1078.
16. DELGADO G. y NAGEL B., (2008), "Un experimento sencillo para evaluar la incertidumbre siguiendo la guía GUM ISO 1995 y utilizando el cálculo simbólico MAPLE 11.0", *Universitas UNAN-León*, Vol 1, 2, 19-26.
17. BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML (1995:2008). *Guide for to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*, ISO, Ginebra.
18. DELGADO G., (2002), "Metodología para la implementación del método adaptativo de Montecarlo en la evaluación de la incertidumbre de la medición", *Universitas UNAN-León*, Vol 3, 2, 22-32.
19. NOM-127–SSA1-1994, (2000), *Modificación a Norma Oficial Mexicana*. salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html. Acceso 21/11/14.