

Iridio: Una opción para medir el potencial redox

Iridium: An option for measurement of the redox potential

Lorena M. Ríos-Mendoza^{1,2*}

J. Vinicio Macías-Zamora²

Alberto R. Zirino-Weiss³

¹ Facultad de Ciencias Marinas

² Instituto de Investigaciones Oceanológicas

Universidad Autónoma de Baja California

Apartado postal 453

Ensenada, CP 22800, Baja California, México

*E-mail: lrios@uabc.mx

³ Naval Command

Control and Ocean Surveillance Center

RDT&E Div., Code D361

San Diego, CA 92152, USA

Recibido en octubre de 2001; aceptado en diciembre de 2002

Resumen

Se presentan los resultados relevantes en la búsqueda de un electrodo alternativo al platino para mediciones redox. Para estos ensayos se usó un grupo de cinco electrodos inorgánicos inertes (platino, grafito, carbón vitrificado, oro e iridio). Nuestros resultados, respaldados con cálculos de modelos termodinámicos, utilizando el programa MINEQL+ sugieren que, a diferencia de otros estudios, la pareja O_2/H_2O_2 es la que controla el potencial redox bajo las condiciones experimentales llevadas a cabo en este trabajo. En aguas bien aireadas ($P_{O_2} = 0.21$ atm) y con pH = 8, el valor del EH = 0.748 V y del pE en la superficie es de 12.67 ($pE = (F/2.3RT) EH = 12.67$). Sin embargo, en la práctica, el potencial medido experimentalmente, tanto por el electrodo de Pt como por el de Ir, es de entre +0.45 a +0.50 V. Adicionalmente, la presencia de H_2O_2 fue deducida a partir de nuestras mediciones y su concentración fué estimada en valores cercanos a 10^{-8} M, coincidiendo con valores reportados por otros autores para aguas naturales. Las mediciones a que se sometieron los electrodos de Pt y de Ir fueron: variaciones de O_2 manteniendo el pH constante y viceversa; mediciones de algunos pares redox comunes en agua natural pero medidos en agua de mar sintética (se incluyeron Fe^{2+}/Fe^{3+} , NO_3^-/NO_2^- y I_3^-/I^-); mediciones en medio natural en planicies lodosas de San Quintín, Baja California; y finalmente se hicieron mediciones de potencial redox en agua de mar natural sin filtrar y en agua de mar natural filtrada y oxidada mediante luz UV. Los resultados muestran que las respuesta más cercanas a las predichas por un modelo termodinámico se obtienen con el electrodo de Ir. El electrodo de Pt en general pareció responder de manera mas lenta que el Ir.

Palabras clave: potencial redox, iridio, electrodo redox, platino.

Abstract

Some relevant results are presented of research leading to an alternative redox electrode to platinum. Several different electrodes were subjected to experiments under controlled conditions, mainly in artificial seawater. Among those tested were platinum, graphite, glassy carbon, gold and iridium. Our results, when combined with those estimated by using a model based on the MINEQL+ program, suggest that the O_2/H_2O_2 redox couple is the one that controls the redox potential under these experimental conditions. In well-oxygenated waters ($P_{O_2} = 0.21$ atm) and pH = 8, the value calculated for EH = 0.748 V and the pE at the surface should read 12.67 ($pE = (F/2.3RT) EH = 12.67$). However, in practice, the redox potential experimentally measured was only between +0.45 and +0.50 V. Additionally, the presence of H_2O_2 was determined from our own measurements. Its concentration was estimated at about 10^{-8} M. This value is in good agreement with values measured and reported by other authors for surface waters under natural conditions. The four sets of measurements that were carried out were: measurements where the O_2 concentration of the solution was changed and the pH was kept constant (and vice versa); measurements of several redox couples (including Fe^{2+}/Fe^{3+} , NO_3^-/NO_2^- and I_3^-/I^-); measurements in mud flats at San Quintín, Baja California; and measurement of the redox potential in natural seawater and in filtered and UV seawater. Most measurements indicate that the electrode with a response closest to that predicted by thermodynamics is the Ir electrode. We also found that the reaction of Pt, when compared to Ir, appeared to be slow.

Key words: redox potential, iridium, redox electrode, platinum.

Introducción

Existen dos componentes fundamentales del medio ambiente natural, protones y electrones. La concentración o actividad de los protones en el sistema acuoso natural indica el grado de acidez o basicidad que posee un medio. Usualmente ésta se expresa en una escala de pH ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$), en cambio, el potencial redox ($\text{pE} = -\log a_{\text{e}^-}$) es solo una expresión de la tendencia de la reversibilidad del sistema redox a ser oxidado o reducido (Zobell, 1946; Sillén, 1952; Baas-Becking *et al.*, 1960; Bates, 1964; Thorstenson, 1984).

Los estudios del pE y el pH son básicos para la comprensión de los sistemas acuosos, ya que juntos reflejan la especiación de diferentes elementos que, a su vez, directa o indirectamente afectan los procesos químicos en el medio ambiente natural (Langmuir, 1997). En los sistemas oceánicos, los procesos biogeoquímicos se encuentran fuertemente influenciados por las reacciones redox, sin embargo, la mayoría de estas reacciones son de cinética muy lenta sin mediadores catalíticos y, en algunas ocasiones, no se llegan a obtener verdaderos equilibrios redox. Afortunadamente existen mediadores biológicos que tienden a crear un pseudo equilibrio que puede considerarse como próximo a un estado estacionario y, a partir de este, hacer aproximaciones de equilibrio que puedan ser utilizadas en los cálculos de especiación redox (Chester, 1990; Barcelona y Holm, 1991; Parsons, 1978).

En los sedimentos el potencial redox es el factor más importante que determina la estabilidad y la transformación bioquímica de la materia orgánica, así como la distribución, tipo y actividad fisiológica de las bacterias y otros microorganismos que se encuentran en los sedimentos (Teasdale *et al.*, 1998).

De la misma manera, dentro de las células la energía redox es transportada mediante la transferencia de electrones a través de moléculas llamadas acarreadoras de electrones, siendo los organismos fotosintéticos los que usan la energía solar para sintetizar moléculas que son termodinámicamente inestables y los organismos no-fotosintéticos tienden a transformar estos compuestos a formas estables mediante reacciones redox.

Existe un gran número de publicaciones sobre mediciones redox en sistemas acuosos naturales. Sin embargo, los valores obtenidos mediante estas mediciones no han sido fáciles de interpretar, y no se ha podido explicar si el pE medido caracteriza a todo el sistema redox (Mansfield, 1925; Morris y Stumm, 1967; Whitfield, 1969, 1974; Stumm, 1978; Champ *et al.*, 1979; Bricker, 1982; Peiffer *et al.*, 1992). Hacer entonces interpretaciones termodinámicas cuantitativas del pE equivaldría a conocer todos los pares redox efectivos al sensor y sus respectivas concentraciones, lo que resultaría totalmente impráctico.

Afortunadamente en ambientes acuosos naturales el número de pares redox que contribuyen al potencial redox es limitado y se le relaciona principalmente con $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO_2/CH_4 , así como algunas sustancias orgánicas complejas que pueden contribuir al

Introduction

Protons and electrons are two fundamental components of the natural environment. The concentration or activity of protons in a natural aqueous system indicates the degree of acidity or basicity of a medium. It is usually expressed in a pH scale ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$), whereas the redox potential ($\text{pE} = -\log a_{\text{e}^-}$) is only an expression of the reversibility of the redox system to be oxidized or reduced (Zobell, 1946; Sillén, 1952; Baas-Becking *et al.*, 1960; Bates, 1964; Thorstenson, 1984).

The studies of pE and pH are necessary to understand aqueous systems because, together, they indicate the speciation of different elements that in turn directly or indirectly affect the chemical processes in a natural environment (Langmuir, 1997). In oceanic systems, biogeochemical processes are strongly influenced by redox reactions; however, most of these reactions are of very slow kinetics without catalytic mediators and, in some cases, redox equilibrium is not attained. Fortunately, there are biological mediators for these reactions that tend to create a pseudo-equilibrium which can be considered close to a stationary state and, based on this, equilibrium approximations can be made to be used in the calculation of redox speciation (Chester, 1990; Barcelona and Holm, 1991; Parsons, 1978).

In sediments, redox potential is the most important factor that determines the stability and biochemical transformation of the organic matter, as well as distribution, type and physiological activity of the bacteria and other microorganisms found in the sediments (Teasdale *et al.*, 1998).

Likewise, in the cells, the redox energy is transported by the transfer of electrons through molecules called electron carriers. The photosynthetic organisms are the ones that use solar energy to synthesize molecules that are thermodynamically unstable and non-photosynthetic organisms tend to transform these compounds into stable forms by means of redox reactions.

There are many publications regarding redox measurements in natural aqueous systems. However, the values obtained have not been easy to interpret and it has not been possible to explain whether the pE measured characterizes all the redox system (Mansfield, 1925; Morris and Stumm, 1967; Whitfield, 1969, 1974; Stumm, 1978; Champ *et al.*, 1979; Bricker, 1982; Peiffer *et al.*, 1992). Hence, to make quantitative thermodynamic interpretations of pE would mean knowing all the redox pairs detected by the sensor and their respective concentrations, which would not be very practical.

In natural aquatic environments the number of redox pairs that contribute to the redox potential is limited and mainly related to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ and CO_2/CH_4 , as well as some complex organic substances that can contribute to the potential (Morris and Stumm, 1967; Pettine, 2000). It is clear that redox reactions in natural waters are not in equilibrium, so the measurements of redox potential made in the field and the theoretical ones based on the

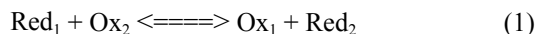
potencial (Morris y Stumm, 1967; Pettine, 2000). Es claro que las reacciones redox en aguas naturales no están en equilibrio, así que las mediciones del potencial redox que se realicen en el campo y las teóricas basadas en la termodinámica van a ser diferentes entre sí. Dependiendo de las condiciones fisico-químicas de los diferentes pares redox que empiezan a dominar el sistema se determina un potencial eléctrico que puede ser medido mediante un electrodo.

En la actualidad el electrodo de platino es el más utilizado para las mediciones de potencial redox. Este electrodo presenta adsorción de sustancias tanto electroactivas como no electroactivas. Este efecto influye en las características del intercambio de las especies redox disueltas evitando que actúe como un electrodo inerte (Morris y Stumm, 1967; Whitfield, 1969, 1974; Champ, 1979; Vershinin y Rozanov, 1983; Peiffer *et al.*, 1992). Este sensor, en sistemas bien aireados, actúa de manera análoga a la que se predice para un electrodo de Pt⁰/Pt-O (Whitfield, 1974), cuyo potencial es $E_H = 0.88 - 0.059 \text{ pH}$. Esto sugiere que el electrodo de platino se comporta como un electrodo de pH en aguas bien oxigenadas, por lo que no responde a los cambios de potencial redox en el sistema.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados relevantes en la búsqueda de un electrodo alternativo al platino para mediciones redox. Presentamos al iridio como un sensor redox reproducible para mediciones en soluciones salinas óxicas. Se mostrará que éste muestra una respuesta superior al electrodo de platino y a otros electrodos redox frecuentemente recomendados en la literatura. Entre sus características notables resalta el ser un electrodo inorgánico inerte y de rápida respuesta electroquímica a los cambios de potenciales redox que ocurren en el sistema.

Consideraciones teóricas para el cálculo del potencial redox

Las reacciones redox involucran un cambio neto en el estado de oxidación formal de los elementos involucrados en una reacción. Las especies reductoras son capaces de donar electrones y las especies oxidantes son capaces de aceptar electrones. Los electrones libres no pueden existir en soluciones acuosas por lo que toda oxidación debe ser acompañada de su correspondiente reducción y viceversa (Domenico y Schwartz, 1998).



donde Red y Ox, se refieren a las formas reducidas y oxidadas, respectivamente. La transferencia de electrones, induce cambios en la energía eléctrica, produciéndose una diferencia de potencial (E_{eq}) que se mide con un electrodo redox. La relación termodinámica entre el potencial redox y la composición de la solución se expresa mediante la ecuación de Nernst, usando un potencial estándar (E^0_{eq}).

$$E_{eq} = E^0_{eq} + 2.303 \text{ RT}/n_j \text{ F} \log [\text{Ox}_j]/[\text{Red}_j] \quad (2)$$

donde E_{eq} es el potencial de electrodo en volts, que es medido contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) comúnmente

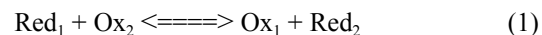
thermodynamics are going to be different. Depending on the physicochemical conditions of the different redox pairs that begin to dominate in the system, an electric potential is determined that can be measured with an electrode.

At present, the platinum electrode is the most used in the measurements of redox potential. This electrode presents adsorption of both electroactive and non-electroactive substances. This effect influences the characteristics of the exchange of the dissolved redox species and prevents it from acting as an inert electrode (Morris and Stumm, 1967; Whitfield, 1969, 1974; Champ, 1979; Vershinin and Rozanov, 1983; Peiffer *et al.*, 1992). This sensor, in well-aerated systems, acts in a similar way to that predicted for a Pt⁰/Pt-O electrode (Whitfield, 1974), whose potential is $E_H = 0.88 - 0.059 \text{ pH}$. This suggests that the platinum electrode behaves as a pH electrode in well-oxygenated waters and does not respond to the changes of redox potential in the system.

This study aims to present the relevant results in the search for an alternative electrode to platinum for redox measurements. Iridium is presented as a reproducible redox sensor for measurements in oxic saline solutions. We will show that it presents a better response than the platinum electrode and other redox electrodes frequently recommended in the literature. Among its characteristics, the most important are that it is an inert inorganic electrode and that it has a rapid electrochemical response to the changes of redox potential that occur in the system.

Theoretical considerations for the calculation of redox potential

Redox reactions involve a net change in the formal oxidation state of the elements involved in a reaction. The reducing species are capable of donating electrons and the oxidizing species are capable of accepting electrons. Free electrons cannot exist in aqueous solutions, so all oxidation must be accompanied by its corresponding reduction and vice versa (Domenico and Schwartz, 1998):



where Red and Ox refer to the reduced and oxidized forms, respectively. The transfer of electrons induces changes in the electric energy, producing a potential difference (E_{eq}) that is measured with a redox electrode. The thermodynamic relation between the redox potential and the composition of the solution is given by the Nernst equation, using a standard potential (E^0_{eq}):

$$E_{eq} = E^0_{eq} + 2.303 \text{ RT}/n_j \text{ F} \log [\text{Ox}_j]/[\text{Red}_j] \quad (2)$$

where E_{eq} is the electrode potential in volts, which is measured against the standard hydrogen electrode (SHE) commonly

denotado como EH; E_{eq}^0 es el potencial redox estándar de la reacción (volts); R es la constante de gases (1.987 cal/mol °K); T es la temperatura absoluta (°K); F es la constante de Faraday (9.649×10^4 C/mol); y n_j es el número de electrones. El valor de $2.303 RT/F$, a 25°C, es de 0.059V.

Considerando al electrón como un reactivo participante de la reacción (1), se define la actividad del mismo en equilibrio como (Sillén, 1967; Truesdell, 1968; Morel y Hering, 1993)

$$a_{e^-} = \{(1/K_j)([\text{Red}_i]/[\text{Ox}_i])^{(1/n_j)}\} \quad (3)$$

donde a_{e^-} es la actividad del electrón y K_j es la constante de equilibrio. Esta actividad del electrón usualmente se expresa en cualquiera de las dos escalas, ya sea de pE ó EH. Estas dos escalas se relacionan entre sí de la siguiente manera:

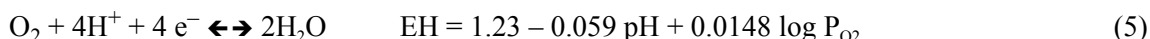
$$\text{pE} = -\log a_{e^-} = 1/n_j \log K_j + 1/n_j \log [\text{Ox}_i]/[\text{Red}_i] \quad (4)$$

$$\text{EH} = (2.3 RT/F) \text{pE} \dots (4a) \quad \text{ó} \quad \text{pE} = (F/2.3 RT) \text{EH} \dots (4b)$$

lo que significa que el pE puede describirse en términos de un potencial.

Baas-Becking *et al.* (1960) propusieron limitar la química de las aguas naturales en términos de pH y potencial redox por dos fronteras. El agua misma es oxidada por el oxígeno a altos pE y es reducida por el hidrógeno pE bajos. Sin embargo, las mediciones del EH en aguas naturales oxigenadas difieren de la frontera del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Esto, en parte puede reflejar la lentitud de la cinética en la oxidación del agua y la dificultad de medirla con un sensor redox (Breck, 1974; Williams, 1990).

Sato (1960) propone, de manera alternativa, que la pareja $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ es la que controla el potencial redox. Esta diferencia es importante y se explica como sigue: el potencial de oxidación al cual el O_2 es reducido a H_2O esta dado por la siguiente ecuación:



En aguas bien aireadas ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ atm) y con pH = 8, el valor del EH es 0.748 V y el pE en la superficie, de acuerdo con la ecuación (4b), es de 12.67:

$$\text{pE} = (F/2.3RT) \text{EH} = 12.67$$

Sin embargo, en la práctica, mediciones experimentales muestran que no se alcanza dicho potencial. El potencial medido experimentalmente es tan sólo de entre +0.45 a +0.50 V (Cooper, 1937; Breck, 1972; Pettine y Millero, 1990; Silver, 1991; Teasdale *et al.*, 1998). La explicación que se ofrece es la lentitud de la cinética para el rompimiento del enlace del O_2 en la formación del H_2O . La adquisición del segundo electrón del H_2O_2 por el H_2O es muy lenta (Breck, 1972; Morel y Hering, 1993). Sato y Mooney (1960) hicieron mediciones del

referred to as EH; E_{eq}^0 is the standard redox potential of the reaction (volts); R is the gas constant (1.987 cal/mol °K); T is the absolute temperature (°K); F is the Faraday constant (9.649×10^4 C/mol); and n_j is the number of electrons. The value of $2.303 RT/F$ is 0.059 V at 25°C.

Considering the electron as a participating reagent of reaction (1), its activity to equilibrium is defined as (Sillén, 1967; Truesdell, 1968; Morel and Hering, 1993):

$$a_{e^-} = \{(1/K_j)([\text{Red}_i]/[\text{Ox}_i])^{(1/n_j)}\} \quad (3)$$

where a_{e^-} is the electron's activity and K_j the equilibrium constant. This activity of the electron is usually expressed in either of the two scales, pE or EH. These two scales are related in the following manner:

$$\text{pE} = -\log a_{e^-} = 1/n_j \log K_j + 1/n_j \log [\text{Ox}_i]/[\text{Red}_i] \quad (4)$$

$$\text{EH} = (2.3 RT/F) \text{pE} \quad (4a) \quad \text{or} \quad \text{pE} = (F/2.3 RT) \text{EH} \quad (4b)$$

This means that pE can be described in terms of a potential.

Baas-Becking *et al.* (1960) proposed limiting the chemistry of natural waters in terms of pH and redox potential on two fronts. Water is oxidized by oxygen at a high pE and is reduced by hydrogen at a low pE. However, the measurements of EH in natural oxygenated waters differ from the limit of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. This can partly reflect the slow kinetics in the oxidation of the water and the difficulty of measuring it with a redox sensor (Breck, 1974; Williams, 1990).

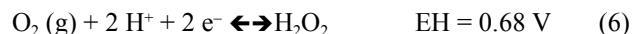
Alternatively, Sato (1960) proposes that the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ pair is the one that controls the redox potential. This difference is important and is explained as follows. The oxidation potential at which O_2 is reduced to H_2O is given by the following equation:

In well-oxygenated waters ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ atm) and with pH = 8, the EH value is 0.748 V and pE at the surface, according to equation (4b), is 12.67:

$$\text{pE} = (F/2.3RT) \text{EH} = 12.67$$

However, in practice, experimental measurements indicate that this potential is not attained. The experimentally measured potential is only between +0.45 and +0.50 V (Cooper, 1937; Breck, 1972; Pettine and Millero, 1990; Silver, 1991; Teasdale *et al.*, 1998). An explanation for this is the slow kinetics in the breaking of the link of O_2 in the formation of H_2O . The acquisition of the second electron of H_2O_2 by H_2O is very slow (Breck, 1972; Morel and Hering, 1993). Sato and Mooney (1960) measured the redox potential in water and proposed the

potencial redox en agua y propusieron el siguiente mecanismo de control del potencial redox en aguas oxigenadas;



Siguiendo el procedimiento anterior, y conociendo la $K_{\text{eq}} = 10^{23.5}$

$$K = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2 \text{pO}_2 = 10^{23.5} \quad (7)$$

Para $\text{pH} = 8 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-8} \text{ M}$

$$-\log [\text{e}^-] = \text{pE} = 7.4$$

$$\text{EH} = 7.4 * 0.059 = 0.44 \text{ V}$$

Este valor de potencial es más cercano al encontrado en aguas naturales. La concentración del H_2O_2 corresponde a los valores medios reportados en aguas naturales (Cooper y Zika, 1983; Petasne y Zika, 1997; Sarthou *et al.*, 1997).

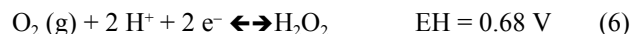
Metodología

Para las mediciones del potencial redox utilizamos inicialmente un grupo de cinco electrodos inorgánicos inertes: platino, grafito, carbón vitrificado, oro e iridio. Estas mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones controladas de laboratorio con la finalidad de obtener resultados redox reproducibles.

El diseño experimental consistió en realizar mediciones simultáneas de pH, O_2 y EH en agua de mar sintética amortiguada. El pH se midió con un electrodo de combinación marca Orion Modelo 81-02. El oxígeno, con un electrodo tipo Clark marca Orion Modelo 97-08. Para las mediciones del potencial redox (EH) se utilizó como electrodo de referencia un calomel comercial (calibrado en el laboratorio). Los electrodos redox utilizados fueron de Pt (electrodo marca Beckman), grafito, carbón vitrificado, Au (alambre de Au con 99.99% de pureza y 0.25 mm de diámetro, Aldrich®) e Ir (alambre de Ir con 99.8% de pureza y 0.5 mm de diámetro, Johnson Matthey®). Los electrodos de Au, Ir y grafito fueron diseñados en nuestro laboratorio.

Las variaciones de oxígeno en la solución se efectuaron mediante burbujeo de gas nitrógeno (grado industrial con una trampa para gas oxígeno, Oxiclear®, modelo DGP-250-R2) para desplazar el oxígeno de la solución. De manera opuesta, se burbujeó aire cuando se deseó aumentar la concentración de oxígeno. Los cambios de pH se hicieron mediante la adición de HCl o NaOH, según el caso. La preparación del agua de mar sintética con una salinidad de 35 ups y una fuerza iónica de 0.7225; se preparó de acuerdo con Dickson (1993). Todas las sustancias utilizadas fueron grado reactivo. Las mediciones de los potenciales se obtuvieron con dos potenciómetros marca Orion 720A y los resultados se grabaron en una computadora

following control mechanism of the redox potential in oxygenated waters:



Following the previous procedure and knowing $K_{\text{eq}} = 10^{23.5}$

$$K = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2 \text{pO}_2 = 10^{23.5} \quad (7)$$

For $\text{pH} = 8 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-8} \text{ M}$

$$-\log [\text{e}^-] = \text{pE} = 7.4$$

$$\text{EH} = 7.4 * 0.059 = 0.44 \text{ V}$$

This potential value is closer to that found for natural waters. The concentration of H_2O_2 corresponds to the average values reported for natural waters (Cooper and Zika, 1983; Petasne and Zika, 1997; Sarthou *et al.*, 1997).

Methodology

A group of five inert inorganic electrodes were initially used to measure the redox potential: platinum, graphite, glassy carbon, gold and iridium. These measurements were carried out under controlled laboratory conditions in order to obtain reproducible redox results.

The experimental design consisted of simultaneous measurements of pH, O_2 and EH in buffered artificial seawater. The pH was measured with a combination electrode (Orion, model 81-02) and oxygen with a Clark electrode (Orion, model 97-08). For the measurements of redox potential (EH), a commercial calomel (calibrated in the laboratory) was used as reference electrode. The redox electrodes used were Pt (Beckman), graphite, glassy carbon, Au (Au wire, 99.99% purity, 0.25 mm diameter, Aldrich®) and Ir (Ir wire, 99.8% purity, 0.5 mm diameter, Johnson Matthey®). The Au, Ir and graphite electrodes were designed in our laboratory.

The variations of oxygen in the solution were done by bubbling nitrogen gas (industrial grade with an oxygen trap, Oxiclear®, model DGP-250-R2) to remove the oxygen in the solution. When the concentration of oxygen needed to be increased, air was bubbled. The pH changes were made by adding HCl or NaOH, depending on the case. The artificial seawater was prepared according to Dickson (1993), with a salinity of 35 ups and ionic strength of 0.7225. All the substances used were reagent grade. The measurements of the potentials were obtained with two pH meters (Orion 720A) and the data were inputted to a personal computer every 30 seconds. The MINEQL+ computer program (Schecher and McAvoy, 1998) was used to calculate the thermodynamic pE in each experiment.

personal a cada 30 segundos. Asimismo, se usó el programa de computación MINEQL+ (Schecher y McAvoy, 1998) para calcular el pE termodinámico en cada experimento.

Se efectuaron cuatro tipos de experimentos diseñados para estudiar el comportamiento y la respuesta de los distintos electrodos bajo condiciones comparables en el laboratorio:

- (1) Se mantuvo constante el pH y se varió la concentración de oxígeno en la solución. Por otra parte, se realizaron otra serie de experimentos donde se mantuvo constante el oxígeno y se varió el pH mediante la adición controlada de HCl o NaOH, según fuera el caso.
- (2) Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de pares redox en agua de mar sintética amortiguada a pH ~8.1 (Dickson, 1993) para conocer la respuesta comparada de los electrodos de Ir y Pt. Esta respuesta fue, además, comparada con la que predice el modelo.
- (3) Se tomaron datos de pE en agua de mar, en la planicie lodosa de Bahía Falsa en San Quintín, durante un flujo y refluo de marea, con los electrodos de Ir y Pt (de manera independiente). También se monitoreo el pE con un CTD acoplado a un electrodo de Pt, además de pH y O_2 .
- (4) Finalmente, se analizaron muestras de agua de mar natural sin filtrar y filtrada através de un filtro de 1 μm y pasada por ultravioleta.

Las muestras fueron tomadas del laboratorio de acuicultura del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California (México).

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos después de las mediciones redox en una solución de agua de mar sintética amortiguada (pH ~8.1) con los diversos electrodos se muestran en la figura 1. Los cambios en la presión parcial de oxígeno deben reflejarse en el potencial redox dado que el pE es una función tanto de la presión parcial de oxígeno como del pH. Como se puede observar, las respuestas de los electrodos fueron muy diferentes. El electrodo de mejor respuesta potenciométrica, más cercana a lo que predice el modelo termodinámico, fue el de Ir.

Los electrodos de Au, carbón vitrificado y carbón grafito mostraron poca respuesta a los cambios de presión de oxígeno en la solución. Con base en los resultados obtenidos en esta parte experimental, se seleccionó el Ir como el mejor material para usarse como electrodo redox. Su respuesta electroquímica se compara con la del electrodo de Pt, dado que éste es el sensor redox más utilizado en la actualidad.

Es importante mencionar que el pE calculado se realizó con base en la hipótesis de que la pareja redox dominante en los sistemas marinos óxicos es la O_2/H_2O_2 , con una concentración

Four experiments designed to study the behaviour and response of the different electrodes under comparable laboratory conditions were conducted:

- (1) The pH was kept constant and the concentration of oxygen in the solution was changed. Another series of experiments was done in which the oxygen was kept constant and the pH was changed by adding HCl or NaOH, depending on the case.
- (2) Solutions were prepared at different concentrations of redox pairs in artificial seawater buffered to pH ~8.1 (Dickson, 1993), in order to compare the response of the Ir and Pt electrodes. This response was also compared to that predicted by the model.
- (3) pE data were obtained in seawater, in the mud flats at Bahía Falsa, in San Quintín (Baja California, Mexico), during an ebb and flow tide, with the Ir and Pt electrodes (independently). The pE was also monitored with a CTD attached to an electrode of Pt, along with pH and O_2 .
- (4) Samples were analyzed of unfiltered seawater and of filtered (1 μm) seawater exposed to UV.

The samples were obtained from the aquaculture laboratory of the Instituto de Investigaciones Oceanológicas of the Universidad Autónoma de Baja California (Mexico).

Results and discussion

The results obtained for the redox measurements in a buffered (pH ~8.1) artificial seawater solution, with the different electrodes, are shown in figure 1. The changes in the partial pressure of oxygen should be reflected in the redox potential, since pE is a function of both the partial oxygen pressure and pH. As can be seen, the response of the electrodes was very different. Iridium was the electrode that presented the best potentiometric response, closest to that predicted by the thermodynamic model.

The Au, glassy carbon and graphite electrodes showed little response to the changes of oxygen pressure in the solution. Based on the results obtained in this part of the experiment, Ir was chosen as the best material to be used as a redox electrode. Its electrochemical response is compared to that of Pt, which is the redox sensor most used at present.

It is important to note that the pE calculation was done based on the hypothesis that the dominant redox pair, in oxic marine systems, is O_2/H_2O_2 , with a hydrogen peroxide concentration of 10^{-8} M (Cooper and Zika, 1983; Petasne and Zika, 1997; Sarthou *et al.*, 1997). This peroxide value was chosen based on experimental results, in which an EH value ranging from 440 to 500 mV was obtained. The concentration of peroxide giving this EH value was then calculated. This value is consistent with other values measured in a natural

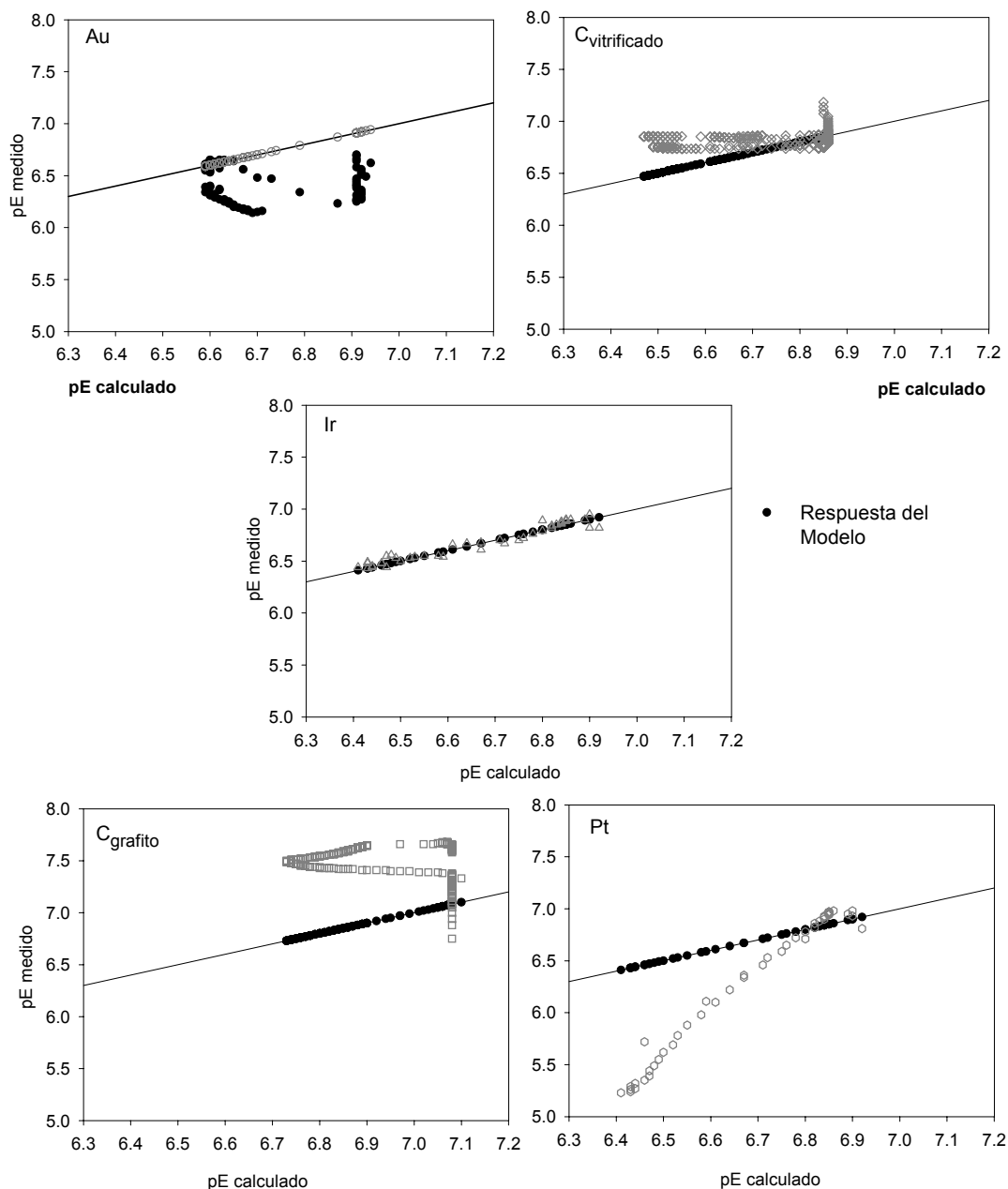


Figura 1. Valores del pE medido contra pE calculado (MINEQL+) para los diferentes sensores redox: oro, carbón vitrificado, iridio, carbón grafito y platino.

Figure 1. Values of measured pE versus calculated pE (MINEQL+) for the different redox sensors: gold, glassy carbon, iridium, graphite carbon and platinum.

del peróxido de hidrógeno de 10^{-8} M (Cooper y Zika, 1983; Petasne y Zika, 1997; Sarthou *et al.*, 1997). Se seleccionó este valor de peróxido con base en resultados experimentales en los que se obtuvo un valor de EH de alrededor de 440 a 500 mV. De aquí, se calculó la concentración de peróxido que permitiera ese valor de EH. Este valor coincide con valores medidos en el medio natural (Dryssen y Wedborg, 1980; Cooper y Zika, 1983).

Se ha visto que el H_2O_2 es un intermediario clave en los procesos redox que involucran al oxígeno en procesos químicos y biológicos. Debido a su naturaleza reactiva y a su

environment (Dryssen and Wedborg, 1980; Cooper and Zika, 1983).

H_2O_2 is a key intermediary in the redox processes that include oxygen in the chemical and biological processes. Peroxide has been recommended as a controlling redox pair of pE in the marine environment (Petasne and Zika, 1997) because of its reactivity and influence in many chemical processes. The $O_2 \rightleftharpoons H_2O_2 \rightleftharpoons O_2$ system presents mean lifetimes ranging from hours to days in the natural environment; therefore, this system can be considered a pseudo-equilibrium with sufficient capability to influence, in

influencia en numerosos procesos químicos, el peróxido se ha sugerido como pareja redox controladora del pE en el medio ambiente marino (Petasne y Zika, 1997). Se puede decir que el sistema $O_2 \rightleftharpoons H_2O_2 \rightleftharpoons O_2$ muestra tiempos de vida media que va desde horas hasta días en el medio natural. Por lo tanto, se puede considerar a este sistema como un pseudo-equilibrio con capacidad suficiente como para influenciar, en la presencia de metales como Mn(II), Fe(III), Pu(V) y As(III), entre otros, y dominar el sistema redox (Sato, 1960; Silver, 1991; Sarthou *et al.*, 1997; Petasne y Zika, 1997).

En la figura 2a, se muestra la respuesta, pE, de los electrodos de Ir y Pt, ante los cambios de la concentración de O_2 con respecto al tiempo manteniendo el pH constante. Se muestra también el comportamiento del pE que predice el modelo utilizando los cambios experimentales de O_2 y pH. La respuesta de ambos electrodos ante los cambios de oxígeno es diferente. El electrodo de Ir muestra una tendencia a seguir más de cerca los cambios redox influenciados por los cambios de oxígeno. La principal desventaja observada del electrodo de Pt es que fue menos sensible a los cambios de presión de oxígeno. Estas diferencias se pueden interpretar como una respuesta electroquímica más rápida del electrodo de Ir que la del electrodo de Pt. En otras palabras, si se le permite al electrodo de Pt continuar en contacto con la solución, en un tiempo relativamente largo alcanzará el valor predicho termodinámicamente.

En la figura 2b se graficaron las respuestas del pE calculado contra el pE medido, para cada electrodo, utilizando los valores mostrados en la figura 2a. Las pendientes obtenidas en cada curva (modelo = 1, Ir = 0.88 y Pt = 1.82) muestran que la respuesta electroquímica del electrodo de Ir se asemeja más al modelo termodinámico. Esta respuesta corresponde a una pendiente esperada con base en la ecuación de Nernst, en la que el intercambio de electrones sea de uno. En cambio, el electrodo de Pt presentó una pendiente superior a la esperada (respuesta super Nernstiana), que pudiera deberse a una cinética lenta del electrodo. Adicionalmente se puede mencionar que el electrodo de Ir presenta una mayor histéresis que la del de Pt.

En la figura 3a se observa la respuesta, pE, de los sensores Pt e Ir ante los cambios de pH con respecto al tiempo. Durante estas mediciones, la presión de oxígeno de la solución se mantuvo constante. En esta gráfica, el comportamiento de ambos electrodos a pHs básicos, responden de acuerdo a las predicciones de la termodinámica. Sin embargo, se debe recordar que el Pt responde como un sensor de pH. En la parte ácida, la respuesta del electrodo de Ir mostró ser más cercana a la predicha por el modelo.

En la figura 3b se presentan los datos mostrados de pE medidos contra el pH de los datos mostrados en la figura 3a. En ella se reconfirma que la respuesta electroquímica del electrodo de Ir posee una pendiente que obedece a la ecuación de Nernst de -59 mV, en cambio, el electrodo de Pt mostró una pendiente de -53.1 mV en el mismo experimento. De nuevo, el Ir mostró un comportamiento más cercano al termodinámico.

En la figura 3c se muestra el comportamiento del pE medido contra el calculado, para los datos de la figura 3a. Es de

the presence of metals such as Mn(II), Fe(III), Pu(V) and As(III), among others, and dominate the redox system (Sato, 1960; Silver, 1991; Sarthou *et al.*, 1997; Petasne and Zika, 1997).

Figure 2a shows the response, pE, of the Ir and Pt electrodes with the changes in the concentration of O_2 relative to time, keeping pH constant. The pE behaviour predicted by the model using the experimental changes of O_2 and pH is also shown. The response of both electrodes to the oxygen changes is different. The Ir electrode tends to follow more closely the redox changes influenced by the changes in oxygen. The main disadvantage of the Pt electrode was that it was less sensitive to the changes of oxygen pressure. These differences can be interpreted as a faster electrochemical response of the Ir electrode than that of the Pt electrode. In other words, if the Pt electrode is allowed to remain in contact with the solution, in a relatively long time it would reach the thermodynamically predicted value.

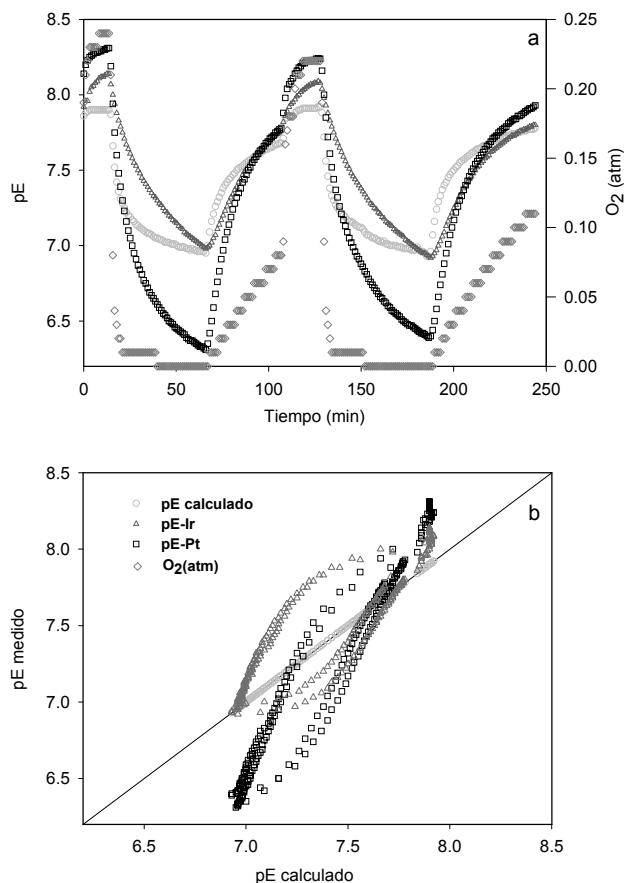


Figura 2. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de concentración de O_2 (atm) en agua de mar sintética amortiguada. (a) Cambios de pE con respecto al tiempo en función a los cambios de O_2 . (b) Relación del pE calculado contra el pE medido.

Figure 2. Electrochemical response of the Ir and Pt electrodes with changes of O_2 (atm) concentration in buffered artificial seawater. (a) Changes of pE relative to time, in terms of the O_2 changes. (b) Calculated pE versus measured pE relationship.

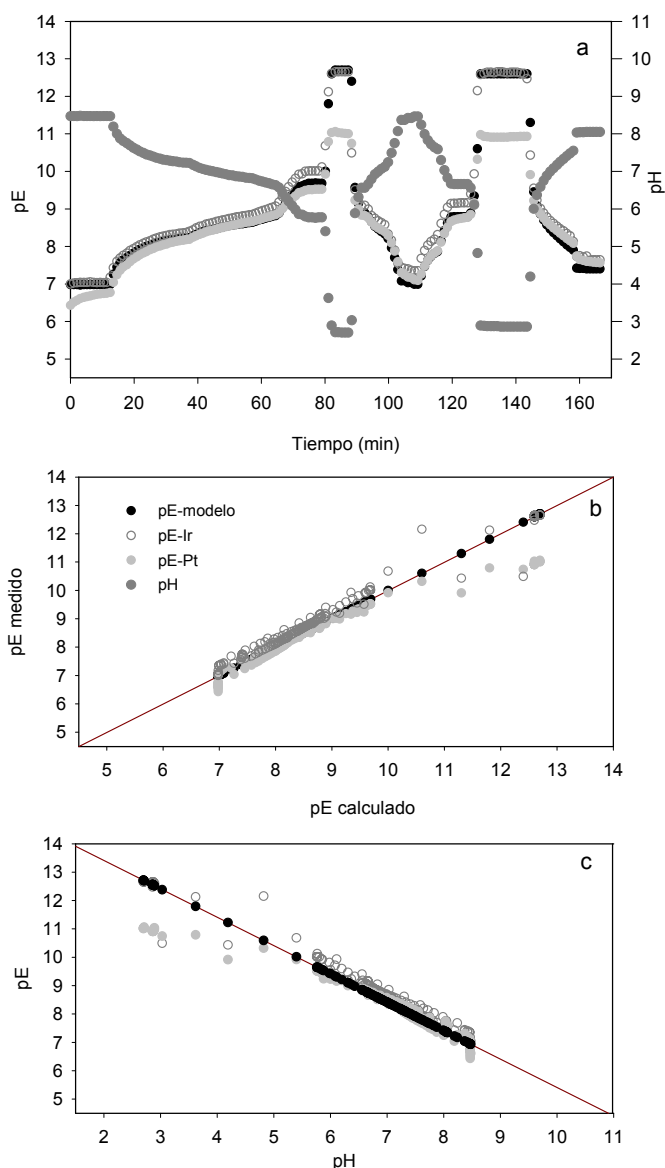


Figura 3. Respuesta electroquímica de los electrodos de Ir y Pt ante los cambios de pH en una solución de agua de mar sintética. (a) Cambios de pE de cada electrodo con relación al pH durante el transcurso del experimento. (b) Comportamiento del pE en función al pH. (c) Relación del pE calculado con el pE medido.

Figure 3. Electrochemical response of the Ir and Pt electrodes with the pH changes in an artificial seawater solution. (a) pE changes of each electrode relative to the pH during the experiment. (b) Behaviour of pE in terms of pH. (c) Calculated pE versus measured pE relationship.

nuevo evidente, en esta figura, que la respuesta del electrodo de Ir es mejor que la del de Pt.

Para comparar el comportamiento frente a pares redox en soluciones sencillas, se prepararon diferentes pares redox disueltos en una solución de agua de mar sintética amortiguada

The response of calculated pE versus measured pE is plotted in figure 2b for each electrode, using the values shown in figure 2a. The slopes obtained for each curve (model = 1, Ir = 0.88 and Pt = 1.82) indicate that the electrochemical response of the Ir electrode is more similar to the thermodynamic model. This response corresponds to an expected slope based on the Nernst equation, in which the electron exchange is one. The Pt electrode, however, presented a greater slope than expected (super Nernstian response), which could be due to the electrode's slow kinetics. In addition, the Ir electrode presents greater hysteresis than the Pt electrode.

The response, pE, of the Pt and Ir sensors to the changes of pH relative to time is shown in figure 3a. During these measurements, the oxygen pressure in the solution was constant. The behaviour of both electrodes at basic pH follows the thermodynamic predictions. However, it should be kept in mind that Pt responds as a pH sensor. In the acid part, the response of the Ir electrode was closer to that predicted by the model.

Figure 3b presents the behaviour of measured pE versus pH for the data shown in figure 3a. The electrochemical response of the Ir electrode has a slope of -59 mV that obeys the Nernst equation, whereas the Pt electrode had a slope of -53.1 mV in the same experiment. Once again, the behaviour of Ir was more similar to the thermodynamic one.

Figure 3c shows the behaviour of measured pE versus calculated pE for the data in figure 3a. It is once again evident that the response of the Ir electrode is better than that of the Pt electrode.

To compare the behaviour with redox pairs in simple solutions, different redox pairs dissolved in a solution of buffered artificial seawater ($\text{pH} \approx 8.1$) were prepared. Their redox potentials were measured independently. Measurements were also made of mixtures of these pairs as slightly more complex systems.

The results of this series of experiments are presented in table 1. The response of both electrodes is relatively different from that predicted by the model and only resembles that predicted in those cases where pE is similar to that shown by the buffered artificial seawater ($\text{pE} \approx 6.8$). However, the slight difference between both electrodes is not clear. Among the possible causes that could be responsible for this behaviour are those mentioned by Grente *et al.* (1992), such as that the system does not have sufficient redox capacity to be detected by the sensors. Another possible cause is that the measurements were done in a relatively short period of time and the electrodes may require more time to attain equilibrium. This would indicate that their responses are relatively slow.

The results obtained in the measurement of pE in natural water and artificial seawater are given in table 2. As can be seen, there is a difference of approximately three units of pE between both electrodes. The readings obtained were very stable during the measurements, indicating that the system was well balanced and, therefore, has high redox capacity.

Tabla 1. Resultados de pE medidos y calculados para diferentes pares redox disueltos en agua de mar sintética. Tiempo de equilibrio = 30 minutos.**Table 1.** Results of measured and calculated pE for different redox pairs dissolved in artificial seawater. Equilibrium time = 30 minutes.

Pares redox en agua de mar sintética	pH	pE-Calculado	pE-Ir	pE-Pt
I_3^-/I^- ($10^{-2}/10^{-1}$ M)	8.20	7.36	9.99	9.99
NO_3^-/NO_2^- ($10^{-5}/10^{-6}$ M) + Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-5} M)	8.21	5.77	6.26	6.81
NO_3^-/NO_2^- (10^{-3} M) + Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-3} M)	8.18	5.56	6.64	6.68
NO_3^-/NO_2^- ($10^{-5}/10^{-6}$ M)	8.18	6.31	6.60	6.72
Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-5} M)	8.24	5.22	6.69	6.72
NO_3^-/NO_2^- (10^{-3} M)	8.22	5.75	6.65	6.76
Fe^{2+}/Fe^{3+} (10^{-3} M)	8.12	4.35	6.45	6.55
Na_2S (10^{-4} M)	8.12	4.55	2.51	0.99

(pH $\approx$ 8.1). En ella, se midieron sus potenciales redox de manera independiente. Adicionalmente, se efectuaron mediciones de mezclas de estos pares como sistemas un poco más complejos.

En la tabla 1 se muestran los resultados de esta serie de experimentos. En ellos se observa que la respuesta de ambos electrodos es relativamente alejada de lo que predice el modelo, y sólo se acerca a lo predicho en aquellos casos en que el pE es cercano al que muestra el agua de mar sintética amortiguada (pE $\approx$ 6.8). Sin embargo, la poca diferencia entre ambos electrodos no es clara. Entre las posibles causas a las que pueda deberse este comportamiento se encuentran aquellas que mencionan Grente *et al.* (1992), entre ellas, que el sistema no posea suficiente capacidad redox para ser detectada por los sensores. Otra causa posible es la de que las mediciones se efectuaron en un tiempo relativamente corto y, posiblemente, los electrodos requirieran de mayor tiempo para alcanzar el equilibrio. Esto significaría que sus respuestas sean relativamente lentas.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de la medición del pE en agua de mar natural y agua de mar sintética. En ella se observa una diferencia de aproximadamente tres unidades de pE entre ambos electrodos. Las lecturas que se obtuvieron fueron muy estables durante las mediciones, lo que nos indica que el sistema se encontraba bien equilibrado y, por lo tanto, posee una alta capacidad redox.

It is important to mention that the model used to calculate pE is a simple model of artificial seawater, which does not take into account either the presence of organic matter or that of other important components of a natural aqueous system. Therefore, the comparison with the value of calculated pE given in the table does not show which of the two electrodes is closer to the real value of pE.

Another of the characteristics shown by the values of the table is that both electrodes were relatively insensitive to the presence or absence of organic matter, since the values obtained did not fluctuate greatly.

If we thought in decreasing order of the reducing reactions of the natural marine system and wrote the corresponding pH and pE equations, excluding the O_2/H_2O redox pair since we have shown that this potential (pE = 12) is not attained in nature, the next pair is N_2/NO_3^- , for which a pE of more than 10 is predicted using normal concentrations for local waters. A third pair is $Mn(II)/Mn(IV)$, with a pE also greater than 10. Finally, there is the NO_3^-/NO_2^- pair, with a pE of 6.6 (Langmuir, 1997). This could explain the response of the Ir and Pt electrodes in a natural environment. The response of Ir suggests the presence of H_2O_2 and NO_3^- .

The results obtained for the measurements of pE in the mud flats at Bahía Falsa (San Quintín, Baja California) are presented in figure 4. The independent results of the Ir and Pt electrodes are given, as well as the redox electrode (Pt) of the

Tabla 2. Mediciones de pE en agua de mar sintética, natural (sin filtrar) y natural filtrada ($1 \mu m$) y pasada por luz ultravioleta.**Table 2.** Measurements of pE in artificial seawater, natural unfiltered seawater and natural filtered ($1 \mu m$) seawater exposed to UV.

Agua de mar	PH	pE- Ir	pE-Pt	pE-Calculado*
Sintética	7.89	6.69	7.29	6.89
Natural (sin filtrar)	7.68	5.28	8.91	7.5
Natural filtrada ($1 \mu m$)/UV	7.60	5.28	8.93	7.5

* Calculado usando un modelo sencillo de agua de mar sintética.

Es importante hacer notar que el modelo utilizado para calcular el pE es un modelo sencillo de agua de mar sintética, que no toma en cuenta ni la presencia de la materia orgánica ni la de otros componentes importantes del sistema acuoso natural. Por esta razón, la comparación con el valor de pE calculado que se presenta en la tabla no permite decidir cuál de los dos electrodos se asemeja más al valor verdadero de pE.

Otra de las características que muestran los valores de la tabla es la de que ambos electrodos fueron relativamente insensibles a la presencia o ausencia de materia orgánica, ya que los valores obtenidos no fluctuaron mucho.

Si pensáramos en el orden decreciente de las reacciones de reducción del sistema marino natural y escribiéramos las correspondientes ecuaciones de pH–pE excluyendo el par redox O_2/H_2O , dado que hemos mostrado que este potencial ($pE = 12$) no se alcanza en la naturaleza, el siguiente par es N_2/NO_3^- , para el que se predice un pE mayor a 10 utilizando concentraciones normales para aguas locales. Un tercer par es el $Mn(II)/Mn(IV)$, con un pE igualmente mayor a 10. Finalmente se pensaría en la pareja NO_3^-/NO_2^- , par redox que responde a un pE de 6.6 (Langmuir, 1997). Esto pudiera explicar la respuesta de los electrodos de Ir y Pt en un medio ambiente natural. La respuesta del Ir sugiere la presencia de H_2O_2 y NO_3^- .

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos en las mediciones del pE en la planicie lodosa de Bahía Falsa (San Quintín, Baja California). Se presentan los resultados independientes de los electrodos de Ir y Pt, junto con el electrodo redox (Pt) del CTD, todos ellos en función del tiempo.

Primeramente se puede observar que el electrodo de Pt del CTD no mostró mucha variación con respecto al tiempo, a pesar de los grandes cambios de oxígeno. En cambio, los electrodos independientes de Pt e Ir sí mostraron una clara tendencia a responder a las fluctuaciones de oxígeno en el medio. Esto es, dado que la tendencia del medio fue a disminuir su contenido de oxígeno, los electrodos independientes respondieron midiendo pEs bajos. Cuando esta respuesta es comparada con la calculada utilizando un modelo sencillo de agua de mar, se observa que el Ir presenta una respuesta más cercana y más estable que la del Pt independiente.

Comparativamente, el Ir mostró una respuesta electroquímica relativamente más rápida que la del Pt.

Conclusiones

El iridio funciona como un sensor redox de rápida respuesta electroquímica, reproducible y confiable. Ante los cambios de oxígeno, el Pt mostró una respuesta electroquímica más lenta que el Ir. Ante cambios de pH, ambos electrodos funcionaron bien a pHs básicos, en cambio, a pHs ácidos la respuesta del Ir es más rápida que la mostrada por el Pt.

La pareja dominante en este sistema acuoso óxico, tanto en ambientes naturales como en los experimentos de laboratorio, es O_2/H_2O_2 , ya que las concentraciones de otros pares redox, en la solución, es tan baja que éstos no muestran la suficiente

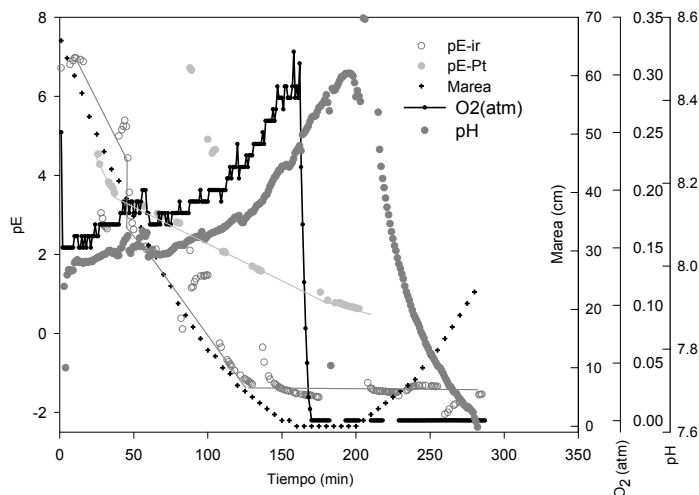


Figura 4. Potencial redox medido en una planicie lodosa en Bahía de San Quintín (Baja California, México) con los electrodos de Ir y Pt.

Figure 4. Redox potential measured in a mud flat at San Quintín Bay (Baja California, Mexico) with the Ir and Pt electrodes.

CTD, all in terms of time. The Pt electrode of the CTD did not present much variation with respect to time despite the great changes in oxygen, whereas the independent electrodes of Pt and Ir did show a clear tendency in responding to the fluctuations of oxygen in the medium. Given that the medium tended to decrease the oxygen content, the independent electrodes responded by presenting low pE. When this response is compared to that calculated using a simple seawater model, the response of Ir is closer and more stable than that of the independent Pt.

Comparatively, the electrochemical response of Ir was relatively faster than that of Pt.

Conclusions

Iridium acts as a redox sensor of fast electrochemical response, reproducible and reliable. With the changes in oxygen, the electrochemical response of platinum was slower than that of iridium. With the pH changes, both electrodes functioned well at basic pH, but at acidic pH, the response of iridium was faster than that of platinum.

The dominant pair in this oxic aqueous system, in both natural environments and laboratory experiments, is O_2/H_2O_2 , since the concentrations of other redox pairs in the solution is so low that they do not show sufficient redox capacity to be shown or identified by the redox sensors.

Continuous measurements with this type of solution are evidently necessary, as are further studies regarding the kinetics of these reactions.

English translation by Christine Harris.

capacidad redox como para ser mostrada o identificada por los sensores redox.

Es evidente la necesidad de realizar mediciones continuas con este tipo de soluciones, así como estudiar más de cerca la cinética de estas reacciones.

Referencias

- Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D. (1960). Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J. Geol.*, 68(3): 243–284.
- Barcelona, M.J. and Holm, T.R. (1991). Oxidation-reduction Capacities of Aquifer Solids. *Environ. Sci. Technol.*, 25(9): 1565–1572.
- Bates, R.G. (1964). Determination of pH. Theory and Practice. John Wiley, New York.
- Breck, W.G. (1972). Redox potentials by equilibration. *J. Mar. Res.*, 30(1): 121–139.
- Breck, W.G. (1974). Redox levels in the Sea. In: E.D. Goldberg (ed.), *The Sea*. Vol. 5. Wiley-Interscience, New York, pp. 153–179.
- Bricker, O.P. (1982). Redox potential: Its measurement and importance in water systems. *Wat. Anal.*, Vol 1.
- Champ, D.R., Gulens, J. and Jackson, R.E. (1979). Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth. Sci.*, 16: 12–23.
- Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London.
- Cooper, L.H.N. (1937). Oxidation-reduction potential in sea water. *J. Mar. Biol. Ass. UK*, 22: 167–176.
- Cooper, W.J. and Zika, R.G. (1983). Photochemical fotation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 220: 711–712.
- Dickson, A.G. (1993). pH buffer for sea water media based on the total hydrogen in concentration scale. *Deep Sea Res.*, 40: 107–118.
- Domenico, P.A. and Schwartz (1998). *Physical and Chemical Hydrogeology*. John-Wiley.
- Dryssen, D. and Wedborg, M. (1980). Chemical speciation in estuarine waters. In: E. Olausson and I. Cato (eds.), *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley.
- Grente, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A.C. and Wikberg, P. (1992). Redox potential and redox reaction in deep groundwater systems. *Chem. Geol.*, 98: 131–150.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey.
- Mansfield, C. (1925). Recent studies on reversible oxidation-reduction in organic systems. *Chem. Rev.*, 2: 127–178.
- Morel, F.M.M. and Hering, J.G. (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience.
- Morris, J.C. and Stumm, W. (1967). Redox equilibria and measurement of potentials in the aquatic environment. *Advan. Chem. Ser.*, 67: 270–285.
- Parsons, R. (1978). The kinetics of redox processes in aqueous solutions. *Thalassia Jugoslavica*, 14(1/2): 193–195.
- Peiffer, S., Klemm, O., Pecher, K. and Hollerung, R. (1992). Redox measurements in aqueous solutions: A theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetic. *J. Contam. Hydrol.*, 10: 1–18.
- Pettasne, R.G. and Zika, R.G. (1997). Hydrogen peroxide lifetimes in south Florida coastal and offshore waters. *Mar. Chem.*, 56: 215–225.
- Pettine, M. and Millero, F.J. (1990). Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.*, 35(3): 730–736.
- Pettine, M. (2000). Redox processes of chromium in sea water. In: A. Gianguzza, E. Pelizzatti and S. Sammartano (eds.), *Chemical Processes in Marine Environments*. Springer, New York, pp. 281–296.
- Sarthou, G., Jeandel, C., Brisset, L., Amouroux, D., Besson, T. and Donard, O.F.X. (1997). Fe and H₂O₂ distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 147(1–4): 83–92.
- Sato, M. (1960). Oxidation of sulfide ore bodies. 1. Geochemical environments in terms of the Eh and pH. *Econ. Geol.*, 55: 928–961.
- Sato, M. and Mooney, H.M. (1960). The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, V. XXV (1): 226–249.
- Schecher, W.D. and McAvoy, D.C. (1998). *MINEQL+. A Chemical Equilibrium Modeling System. User's Manual*. Environmental Research Software, Hallowell, Maine.
- Sillén, L.G. (1952). Redox diagrams. *J. Chem. Educ.*, 29: 600–608.
- Sillén, L.G. (1967). Master variables and activity scales. *Advan. Chem. Ser.*, 67: 45–55.
- Silver, G.L. (1991). Environmental plutonium: What is the redox potential of seawater? *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 155(3): 177–181.
- Stumm, W. (1978). What is the pe of the sea? *Thalassia Jugoslavica*, 14(1/2): 197–208.
- Teasdale, P.R., Minett, A.I., Dixon, K., Lewis, T.W. and Batley, G.E. (1998). Practical improvements for redox potential (EH) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterising sediment *in situ*. *Anal. Chim. Acta*, 367: 201–213.
- Thorstenson, D.C. (1984). The concept of electron activity and its relation to redox potenciales in aqueous geochemical systems. *US Geol. Surv. Open-File Rep.* 84-072.
- Truesdell, A.H. (1968). The advantage of using pE rather than Eh in redox equilibrium calculations. *J. Geol. Educ.*, 16:17–20.
- Vershinin, A.V. and Rozanov, A.G. (1983). The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. *Mar. Chem.*, 14: 1–15.
- Whitfield, M. (1969). Eh as an operational parameter in estuarine studies. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 547–558.
- Whitfield, M. (1974). Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 19: 857–865.
- Williams, P.A. (1990). *Oxide Zone Geochemistry*. Ellis-Horwood.
- Zobell, C.E. (1946). Studies on redox potential of marine sediments. *Am. Assoc. Pretrol. Geol.*, 30(4): 447–513.