

DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL EN AGUA DE MAR UTILIZANDO DISPENSADOR MANUAL. MÉTODO DE TITULACIÓN EN CELDA ABIERTA



REMARCO
REMARCO-AO-P-04
V.01

Octubre, 2021

Elaborado por:

Cesar A. Bernal – INVEMAR, Colombia
Miguel Gómez Batista– CEAC, Cuba
Joan Albert Sanchez-Cabeza – ICML-UNAM, México
Héctor Cartas Aguila – CEAC, Cuba
Jonathan Herrera Merlo – CIRA-UNAN, Nicaragua

Gerardo Ruíz-Rodríguez – LABTOX-UES,
El Salvador
Martín Hernández–Ayón – UABC, México

Edición: César A. Bernal - INVEMAR, Colombia

Comité Ejecutivo de REMARCO

Representante de Acidificación de Océanos

Cesar Augusto Bernal
Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras "José Benito Vives de Andrés" – INVEMAR
COLOMBIA

Representante de Contaminación Química

Ana Carolina Ruiz-Fernández
Universidad Nacional Autónoma de México – UNAM.
MÉXICO

Representante de Floraciones Algales

Benjamin Suarez Isla
Universidad de Chile (LABTOX-UCHILE).
CHILE

Representante de Microplásticos

Denise Delvalle Borrero
Universidad Tecnológica de Panamá
PANAMÁ

Representante de Comunicaciones

Laura Brenes Alfaro.
Centro de Investigación en Contaminación Ambiental – CICA.
COSTA RICA

EQUIPO IAEA

Project Management Officer RLA/7/025

Magali Zapata Cazier
Organismo Internacional de Energía Atómica - OIEA

Technical Officer RLA/7/025

Carlos Manuel Alonso Hernández
Organismo Internacional de Energía Atómica - OIEA

Imagen de portada: Montaje de alcalinidad total en agua de mar - INVEMAR.

Foto: Erix Granados.

Citar como:

Bernal C., Gómez M., Sanchez-Cabeza J.A., Cartas H., Herrera J., Ruiz G., & Hernández-Ayón M. (2021) Determinación de alcalinidad total en agua de mar utilizando dispensador manual. Método de titulación en celda abierta. Red de Investigación de Estresores Marinos - Costeros en Latinoamérica y El Caribe – REMARCO. Santa Marta, Colombia. 9 pp.
<https://remarco.org/manual-ao/>

REMARCO agradece al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) el soporte para la elaboración del presente documento, a través del proyecto de Cooperación Técnica RLA/7/025.

Este material no tiene fines de lucro. Se prohíbe su venta. Todos los derechos reservados. Se autoriza la reproducción y difusión del contenido de este producto para propósitos educativos u otros fines no comerciales, sin previa autorización escrita de los titulares de los derechos de autor, siempre que se especifique claramente la fuente.

TABLA DE CONTENIDO

1	OBJETIVO	4
2	ALCANCE.....	4
3	TÉRMINOS Y DEFINICIONES	4
4	FUNDAMENTO TEÓRICO	4
5	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	4
5.1	MATERIALES	4
5.2	REACTIVOS.....	5
5.3	EQUIPOS.....	5
6	DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES.....	5
6.1	ACONDICIONAMIENTO DEL SISTEMA Y MUESTRAS	5
6.2	PREPARACIÓN DE PLANTILLA.....	6
6.3	PESAJE DE MUESTRAS	6
6.4	ADICIÓN VOLUMEN INICIAL DE ÁCIDO Y DESGASIFICACIÓN	6
6.5	TITULACIÓN.....	7
6.6	CÁLCULO DE LA ALCALINIDAD TOTAL	8
7	CONTROL DE CALIDAD	8
8	MANEJO DE RESIDUOS	8
9	DOCUMENTOS DE REFERENCIA.....	8
10	ANEXOS	9

1 OBJETIVO

Describir el procedimiento para la determinación de Alcalinidad Total en agua de mar empleando el método de titulación manual en celda abierta.

2 ALCANCE

Este método es aplicable para la determinación de Alcalinidad Total empleando el método de titulación en celda abierta en muestras de aguas marina basado en GOA-ON, 2018. Los resultados son expresados en $\mu\text{mol Kg}^{-1}$ de agua de mar.

Las muestras de agua deben colectarse, preservarse y almacenarse de acuerdo con el procedimiento "Recolección y preservación de muestras para la medición de variables del sistema de CO₂ en aguas marino – costeras" REMARCO-AO-P-01 ubicado en <https://remarco.org/manual-ao/>

3 TÉRMINOS Y DEFINICIONES

CRM: Material de Referencia Certificado (*CRM* de sus siglas en inglés)

4 FUNDAMENTO TEÓRICO

La alcalinidad total de una muestra de agua de mar se define como el número de moles de iones de hidrógeno equivalente al exceso de aceptores de protones (bases formadas por ácidos débiles con una constante de disociación $K \leq 10^{-4.5}$ a 25 ° C y fuerza iónica cero) sobre donantes de protones (ácidos con $K > 10^{-4.5}$) en 1 kilogramo de muestra:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

Los corchetes representan las concentraciones totales de los constituyentes en solución, $[\text{H}^+]_F$ es la concentración libre de iones de hidrógeno y los puntos suspensivos representan especies menores de ácido o base que no están identificadas o están presentes en cantidades tan pequeñas que pueden ser despreciadas. Las concentraciones de NH₃ y HS⁻ son típicamente tan bajas que pueden ser despreciadas en aguas de mar abierto, pero pueden ser significativas en ambientes anóxicos (GOA-ON, 2018).

5 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

5.1 Materiales

- ✓ Vaso abierto de vidrio borosilicato de doble pared de 100 mL.
- ✓ Puntas para pipeta electrónica de 500.0 μL .

- ✓ Puntas para pipeta electrónica de 2.50 mL.
- ✓ Recipiente colector para el descarte de muestras tituladas.
- ✓ Recipiente colector de residuos provenientes del lavado de celda.
- ✓ Barra de agitación magnética de 2 cm.
- ✓ Papel libre de fibras (ejemplo los de marca “Kimwipes”).
- ✓ Papel industrial
- ✓ Guantes de nitrilo libres de talco.
- ✓ Frasco lavador.

5.2 Reactivos

- ✓ Material de Referencia Certificado para mediciones de CO₂ en agua de mar (SCRIPPS Institute, La Jolla, CA, co2crms@ucsd.edu).
- ✓ Agua desionizada (por ejemplo, agua procesada en Milli Q®).
- ✓ Agua de mar para acondicionamiento del sistema.
- ✓ Buffer pH 4.0
- ✓ Buffer pH 7.0
- ✓ Solución valorante certificada: HCl a concentración de 0.1 mol kg⁻¹ en matriz de NaCl (0.6 mol kg⁻¹) (Dickson’s lab, SCRIPPS Institute, La Jolla, CA, co2crms@ucsd.edu).

Nota 1: En caso de no contar con la solución certificada de HCl mol kg⁻¹ en matriz de NaCl, esta puede ser preparada acorde al anexo 1.

5.3 Equipos

- ✓ Pipeta repetidora electrónica capaz de dispensar 10 veces volúmenes de 50.0 µL y capaz de dispensar desde 0.50 a 1.30 mL con solo cambiar la punta (por ejemplo, HandyStep® electrónica Brand®).
- ✓ Medidor de pH resolución 0.1 mV o mejor, electrodo de pH con sonda de temperatura integrada (por ejemplo, electrodo Sentix 41 WTW).
- ✓ Computador portátil.
- ✓ Termocupla 0.1 °C o mejor, resistente a soluciones ácidas.
- ✓ Recirculador de agua de resolución 0.1 °C o mejor.
- ✓ Balanza de resolución 0.02 g o mejor.
- ✓ Agitador magnético.

6 DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES

6.1 Acondicionamiento del sistema y muestras

Realizar las siguientes etapas el día anterior a las mediciones de muestras.

- a. Sacar el electrodo de la solución de almacenamiento KCl 3 M.
- b. Lavar el electrodo con agua desionizada.
- c. Secar por contacto suave con un papel libre de fibras.
- d. Medir los mV de los buffer de pH 4.0 y 7.0 escala NBS.
- e. Lavar con agua desionizada y secar entre cada medición de buffer.
- f. Graficar mV vs pH y determinar la pendiente.
- g. Confirmar que la pendiente obtenida se encuentre en el rango 99.5 y 100.3%.

- h. Lavar el electrodo con agua desionizada.
- i. Sumergir el electrodo de pH en agua de mar.
- j. Colocar las muestras durante la noche anterior de las mediciones en el área de lectura de las muestras.

6.2 Preparación de plantilla

- a. Descargar la plantilla de Excel (GOA-ON, 2018 modificada) “Hoja de cálculo AT - Titulación manual en celda abierta” desde la página de REMARCO <https://remarco.org/manual-ao/>
- b. Duplicar la plantilla de Excel nombrándola con la identificación de la muestra, estándar o CRM y fecha.
- c. Dentro de la plantilla en la hoja “Gran” ingresar nombre del analista, fecha, identificación y salinidad de la muestra

Nota 2. La identificación del CRM debe ir acompañado del lote y número de botella.

6.3 Pesaje de muestras

- a. Tomar un volumen de muestra en una jeringa conectada a un tubo Tygon® y purgar 3 veces.
- b. Tomar un volumen superior a 50 mL de muestra, desconectar el tubo Tygon® y secar con papel la parte externa de la jeringa.
- c. Retraer el émbolo de la jeringa generando una burbuja de aire en la punta para evitar pérdida de gotas durante el pesaje.
- d. Colocar la jeringa con la muestra sobre la balanza y ajustar cero.
- e. Acercar la punta de la jeringa al fondo del vaso de doble pared y trasvasar 50 mL con cuidado. Evitar salpicaduras en las paredes.
- f. Retraer el émbolo de la jeringa generando una burbuja de aire en la punta para evitar pérdida de gotas durante el pesaje.
- g. Colocar la jeringa sobre la balanza y registrar la masa en la hoja “Gran” de la plantilla “Hoja de cálculo AT - Titulación manual en celda abierta”.

6.4 Adición volumen inicial de ácido y desgasificación

- a. Sacar el electrodo de pH del recipiente con agua de mar y lavar con agua desionizada.
- b. Secar muy bien el electrodo y sumergirlo en la muestra.
- c. Verificar que la parte externa del bulbo del electrodo o en el sensor de temperatura no tengan burbujas de aire.

Nota 3: Si el electrodo tiene burbujas sacar el electrodo y volver a introducirlo sin generar salpicaduras de muestra en las paredes. Si continúa con burbujas, golpear suavemente con el dedo el cuerpo del electrodo hasta que salgan las burbujas.

- d. Iniciar la agitación lentamente hasta llegar a la agitación predeterminada.

Nota 4: Las muestras y estándares deben ser agitadas a las mismas revoluciones por minuto. Esto va a depender de agitador magnético, las dimensiones del vaso de doble pared, volumen de muestra, tamaño y forma de la barra de agitación magnética. Bajo las condiciones dadas en este protocolo agotar a 750 rpm.

- e. Registrar la temperatura del ácido al inicio y final de la titulación.
- f. Ajustar la punta de 2.5 mL en la pipeta electrónica y llenar con HCl 0.1 mol kg⁻¹ en 0.6 mol kg⁻¹ de NaCl.

Nota 5: Verificar que en la punta de la pipeta electrónica no se presenten burbujas de aire. Si se presentan volver a rellenar hasta que la punta esté libre de burbujas.

- g. Adicionar con la pipeta electrónica un volumen de ácido inicial para llevar el pH entre 3.5 y 3.6.
- h. Para una masa de 50.0 g usar la Tabla 1 como una guía del volumen inicial de ácido.

Nota 6: Tener cuidado de no generar salpicaduras durante la adición y que todo el ácido caiga dentro de la muestra bajo agitación.

Tabla 1 Relación de volumen inicial de ácido para la titulación con respecto a la salinidad de la muestra para una masa de **50.0 g**.

Salinidad	Volumen inicial de ácido
36.0	1.30
35.0	1.30
34.0	1.25
33.0	1.20
32.0	1.20
30.0	1.10
28.0	1.05
26.0	1.00

Nota 7: Esta tabla es una guía y se obtuvo de múltiples titulaciones en muestras naturales, no aplica para muestras de ensayos experimentales.

- i. Mantener la muestra en agitación y registrar el valor máximo de mV reportado.
- j. Descartar el ácido sobrante en el recipiente de ácido

6.5 Titulación

- k. Colocar punta de pipeta de 500 µL y ajustar la pipeta electrónica para adicionar 50.0 µL (10 adiciones).
- l. Sin dejar disminuir los mV adicionar con la pipeta electrónica 50 µL de ácido y registrar el voltaje cuando se estabilice en la hoja "Gran" del Excel "Hoja de cálculo AT - Titulación manual en celda abierta".
- m. Continuar adicionando 50.0 µL y registrando hasta la última adición.

Nota 8: Durante la titulación dejar registro de la temperatura de medición de la muestra, la cual se debe mantener constante.

- n. Parar la agitación de la muestra.
- o. Retirar el electrodo de pH, lavar con agua desionizada e introducir en agua de mar hasta la próxima lectura.
- p. Retirar la barra de agitación con la ayuda de una varilla magnética.
- q. Lavar la barra de agitación con agua desionizada y secar.
- r. Descartar la muestra titulada en el recipiente de residuos con contenido de mercurio.
- s. Lavar el vaso doble pared a chorro con agua desionizada con ayuda de un frasco lavador.
- t. Secar inicialmente el vaso con papel industrial y terminar de secar con papel libre de fibras.

Nota 9: El lavado y secado de la celda debe ser riguroso para lograr obtener resultados confiables.

6.6 Cálculo de la alcalinidad total

- a. En la hoja Gran ingresar los valores solicitados en las celdas grises.
- b. Si todo se ingresa correctamente, en la celda L18 se obtiene una estimación inicial de la alcalinidad total, pero esta no es la alcalinidad final. Para el ajuste de mínimos cuadrados no lineales ir a la hoja NLLS.
- c. Haga clic en la hoja NLLS y toda la información que ingresó en la hoja Gran debe transferirse a la hoja NLLS. Sin embargo, el cálculo final requiere el uso del complemento “Solver”.
- d. Para hacer esto, hacer clic en la hoja “Datos” en los comandos de la hoja de Excel.
- e. Hacer clic en “Solver”. Esto abrirá una nueva ventana no cambie ninguno de los parámetros, simplemente presione “Aceptar”.
- f. El valor final debe darse en la celda M14.

7 CONTROL DE CALIDAD

Por cada lote de 10 muestras analizar un duplicado de muestra y un CRM. Aceptar diferencias entre los duplicados $< 4,0 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ y para los CRM una diferencia con el valor del certificado $< 4 \mu\text{mol Kg}^{-1}$.

8 MANEJO DE RESIDUOS

El presente método genera residuos ácidos con contenido de mercurio. Estos residuos se almacenan en recipientes adecuados protegidos de la corrosión (plástico o vidrio), rotulados según la clasificación interna de RESPEL del laboratorio y ubicarlos en el sitio de disposición temporal del laboratorio, para posteriormente entregarlos a una compañía especializada para su tratamiento.

Llevar el control de generación de residuos.

9 DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Global Ocean Acidification Observing Network (2018). *Determination of the Total Alkalinity of sea water with GOA-ON in a Box equipment*. 1st ed.

Dickson, A. G., Sabine, C. L. and Christian, J. R.: Guide to best practices for ocean CO₂ measurements, PICES Spec. Publ. 3, 3(8), 191, doi:10.1159/000331784, 2007.

Sánchez-Noguera, C. (2021) Recolección y preservación de muestras para la medición de variables del sistema de CO₂ en aguas marino - costeras. Red de Investigación de Estresores Marinos - Costeros en Latinoamérica y El Caribe – REMARCO. Santa Marta, Colombia. 15 pp.
<https://remarco.org/manual-ao/>

10 ANEXOS

10.1 Preparación solución titulante de ácido clorhídrico 0,1 N en matriz de NaCl 0,6 M.

El ácido debe ser HCl 0,1 N compuesto en una solución de NaCl 0,6 M para aproximar la fuerza iónica de las muestras que se titulan (GOA-ON, 2018).

10.1.1 Materiales y reactivos

- ✓ Solución HCl 0,1 N por 1 L (Ejemplo: 0,1 N Titripur® 1.09060.1000 Supelco).
- ✓ 35 g de NaCl grado reactivo (Ejemplo: S9888 sigma Aldrich).
- ✓ Barra de agitación magnética.
- ✓ Agitador magnético.

10.1.2 Desarrollo de actividades

- a. Colocar el recipiente de HCl 0,1 N (1 L) sobre el agitador magnético.
- b. Introducir una barra de agitación magnética en la solución de HCl.
- c. Agitar suavemente.
- d. Disolver completamente 35 g de NaCl en 1 L de solución de HCl 0,1 N.

10.2 Ajuste de la concentración de ácido HCl

La concentración de ácido es una variable de entrada muy sensible para la veracidad de la alcalinidad total. Una variación en la concentración de + 0,0005 mol Kg⁻¹ provoca una variación en el resultado de > 10 µmol Kg⁻¹. Por lo tanto, se debe estar muy seguro de la concentración del ácido en el momento del análisis. A continuación, se muestra una forma de determinarlo.

- a. Realizar una repetibilidad con agua de mar siguiendo los pasos en 6.2 -6.6 hasta obtener 3 mediciones sucesivas con una variación entre el dato mayor y menor < 4.0 µmol Kg⁻¹.
- b. Realizar medición de un CRM siguiendo los pasos en 6.2 -6.6.
- c. Ajustar la concentración de ácido con el valor reportado por el certificado del CRM (ver 6.6).
- d. Realizar medición del mismo lote y botella de CRM o un material de referencia preparado por el laboratorio como control. Si los recursos y disponibilidad de CRM lo permiten verificar la concentración de ácido analizando otra botella y lote de CRM siguiendo los pasos en 6.2 -6.6.
- e. Verificar que el resultado obtenido sea ± 4.0 µmol Kg⁻¹.