

Inv. Pesq.	49 (4)	págs. 617-626	diciembre 1985
------------	--------	---------------	----------------

Un método preciso para la determinación de la alcalinidad, pH y carbono inorgánico total en agua de mar *

FIZ F. PÉREZ y F. FRAGA

Instituto de Investigaciones Pesqueras de Vigo.
Muelle de Bouzas, s/n. Vigo-8, España.

Palabras clave: pH, alcalinidad, ΣCO_2 , coeficiente de actividad de hidrogeniones, agua de mar.

Key words: pH, alkalinity, ΣCO_2 , activity coefficient of hydrogenions, seawater.

RESUMEN: Se propone una metodología precisa para la medida de pH en agua de mar, de forma que ésta pueda ser utilizada para medidas cuantitativas de alcalinidad y carbono inorgánico total. El método es de fácil estandarización, facilitando la comparación cuantitativa de los resultados, a la vez que se da una serie de ecuaciones polinómicas para resolver el cálculo de forma sencilla.

SUMMARY: A PRECISE METHOD TO DETERMINE THE ALKALINITY, pH AND TOTAL INORGANIC CARBON IN SEAWATER. — A new and precise method is proposed for pH measurements in seawater. This measurement can be then used for quantitative alkalinity and total inorganic carbon evaluations. The standardization is not difficult and the quantitative comparison of results becomes easy. Some polynomial equations are given, which simplify the calculation process.

INTRODUCCIÓN

Uno de los equilibrios más importantes que existen en el medio marino es el que se refiere al sistema de dióxido de carbono: rige la concentración de la mayor parte de los iones en agua de mar y controla precisamente el pH. Esta magnitud es de fácil medición, por lo que se realizan gran cantidad de medidas, pero en cambio es utilizada en pocos casos como variable cuantitativa.

Ahora bien, si se utiliza una metodología precisa para la medida de pH es posible utilizar ésta para poder determinar variables básicas del sistema de carbónico-bórico, tales como la alcalinidad y el carbono inorgánico total. Es muy importante el conocimiento de la variabilidad espacio-temporal del carbono inorgánico total como parámetro químico directamente implicado en los procesos marinos de fotosíntesis-respiración y sedimentación-descomposición y mezclas de masas de agua; además, conjuntamente con el carbono orgánico total, da cuenta del ciclo del carbono en agua de mar.

* Recibido el 4 de julio de 1985. Aceptado el 28 de octubre de 1985.

Trabajo subvencionado por el proyecto n° 0019-81CO3-00 de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica

El carbono inorgánico total se determina a partir de la alcalinidad y el pH de la muestra, una vez conocida la temperatura y la salinidad. La alcalinidad se puede determinar por valoración automática a un pH final de valoración fijo.

Tanto el carbono inorgánico total como la alcalinidad específica pueden ser utilizadas en el análisis de mezclas de distintos tipos de agua, así como para su diferenciación.

Para ello es necesario que las medidas de pH en agua de mar estén estandarizadas para poder eliminar errores debidos a potenciales residuales de unión líquida (WHITFIELD y JAGNER, 1981; PÉREZ y FRAGA, 1985), presentes en los electrodos de referencia. Por otro lado, la medida de pH tanto a bordo como en tierra es necesario efectuarla lo más rápidamente posible, debido a posibles variaciones de CO_2 por fenómenos biológicos, por lo que es necesario conocer la influencia de la temperatura en el pH, ya que la medida de éste se realizaría normalmente a diferentes temperaturas, que no serían iguales a las temperaturas *in situ*.

MATERIAL Y MÉTODOS

Unidades y símbolos

A	Alcalinidad total en microequivalentes/kilogramo de agua de mar.
A_N	Alcalinidad neutralizada en la valoración en microequivalentes/kg de agua de mar.
C_T	Carbono inorgánico total.
$f'_{H_{tot}}$	Coefficiente de actividad aparente de hidrogeniones totales.
M_{siv}	Masa de la muestra de agua de mar.
N_{ClH}	Normalidad de ácido clorhídrico.
pH_{15}	pH de agua de mar en la escala NBS referido a 15°C.
pH_i	pH(NBS) inicial de la valoración, o de la muestra a la temperatura de medida.
pH_f	pH(NBS) final de la valoración; o pH(NBS) de la muestra a otra temperatura de referencia distinta a la de medida.
S	Salinidad en gramos por kilogramo de agua de mar.
t	Temperatura en grados centígrados.
SW-SP	Agua de mar envejecida, filtrada y sin materia orgánica particulada.
SW-N	Agua de mar SW-SP, neutralizada y libre de CO_2 (pH \approx 6).
β_{pH}	Coefficiente de variación de pH con la temperatura.

Equipo y reactivos

Es necesario el uso de un pH-metro con sensibilidad de 0,001 unidades de pH, y que esté provisto de termocompensador. El electrodo de referencia de-

berá tener un buen flujo de electrólito, por lo que es recomendable utilizar, bien electrodo de referencia separado con unión líquida «glass sleeve» o bien en forma de electrodo combinado con puente salino de «ceramit frit». Todo el sistema de medida debe estar conectado de forma que se lleve un seguimiento de los electrodos.

Para la valoración de la alcalinidad es necesaria la utilización de un titulador automático que tenga una precisión en la bureta menor de 0,05 por ciento (normalmente de $5,000 \pm 0,001$).

Para la medida de la muestra a bordo son necesarias pipetas Knudsen calibradas por pesada previa, con un error menor de 0,01 % (si la bureta fuera de 5 cc y la normalidad del ClH de 0,13, la cantidad de muestra necesaria sería aproximadamente de 250 cc). La masa de muestra se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$M_{\text{mue}} = V_{\text{pipeta}} / (0,9757 - 7,25 \cdot 10^{-4} (S-35) + 2,50 \cdot 10^{-4} (t-20)) \quad (1)$$

válida para rangos de salinidad y temperatura de 20 ‰ a 50 ‰ y 10° a 30°C respectivamente. Si se realiza la titulación en el laboratorio, la muestra se pesa directamente en una balanza de sensibilidad de $\pm 0,01$ g.

Los reactivos utilizados son:

Tampón NBS 4,008 (ftalato monopotásico 0,05 m). Pesar 1,0212 gramos de reactivo previamente desecado y añadir 100 g de agua. Guardar en botella de vidrio pyrex.

Tampón NBS 7,413 ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0,008695 m y PO_4HNa_2 0,03043 m). Pesar 1,18330 g de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y 5,41623 g de $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y añadir 1000 g de agua. Los reactivos se desecan en desecador de silicagel. La disolución es estable, pero se debe mantener lo menos posible en contacto con el aire, por lo que se recomienda almacenar en la oscuridad en varios frascos de vidrio pyrex de 100 cc y con el mínimo aire.

Ácido clorhídrico 0,13 N: Se valora frente a bórax ($\text{B}_4\text{O}_7\text{Na} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) a pH final de valoración de $5,3 \pm 0,05$. Para ello se pesan exactamente muestras de aproximadamente 0,1 g de bórax (estabilizado en desecador con una disolución doblemente saturada en ClNa y sacarosa (KOLITOFF y SANDELL, 1937)) añadiéndose agua hasta unos 100 cc.

Agua de mar neutralizada y libre de CO_2 · SW-N. Añadir al agua de mar libre de nutrientes y materia particulada, ácido clorhídrico hasta pH = 4,44 y eliminar el CO_2 formado por burbujeo de aire durante un día. El pH del agua de mar resultante será próximo a 6.

Agua de mar subpatrón (SW-SP). Es conveniente disponer de agua de mar de salinidad conocida, lo más estable posible desde el punto de vista del sistema del CO_2 . Para ello se almacena la mayor cantidad posible (≈ 25 litros) y con mínima entrada de aire, agua de mar libre de nutrientes y sin materia particulada. Una vez que se ha consumido el 70 por ciento del volumen total almacenado es conveniente renovar todo el volumen.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

AJUSTE Y ESTANDARIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

El principal calibrado del electrodo se realiza con el tampón de fosfato 7,413 NBS. Luego se realizan medidas con tampón NBS 4,008 para comprobar de vez en cuando que la sensibilidad del electrodo es mayor del 99,0 por ciento, que es considerada como ideal. El pHmetro debe tener siempre su sensibilidad al 100 por ciento, aunque ésta sea algo menor. La diferencia no se debe al electrodo de vidrio, sino a diferentes p.r.u.l. (potencial residual de unión líquida) de los dos tampones. Si la sensibilidad es menor de 99 por ciento es que o el electrodo está viejo (intentar regenerar con ClH 0,1N) o el nivel de electrólito bajo.

Posteriormente se deben determinar los errores sistemáticos debidos a diferentes p.r.u.l. de los tampones NBS y el agua de mar. Estos errores existen siempre que se midan pH en medios iónicos salinos cuando los electrodos se ajustan con tampones diluidos. Como queremos determinar parámetros derivados del sistema del carbónico, y además las constantes de equilibrio (MEHRBACH *et al.*, 1973) utilizadas aquí para el cálculo de las ecuaciones, que se dan más adelante, están determinadas con electrodos igualmente ajustados y que presentan p.r.u.l. similares, podemos estimar los errores sistemáticos por medidas sencillas del f'_{Htot} y posterior comparación con los valores dados por MEHRBACH *et al.*, 1973. Estas medidas se deben realizar normalmente de forma mensual si el electrodo está en buenas condiciones y si se realizan medidas de pH esporádicas. En caso de medidas rutinarias en campañas oceanográficas se debe estimar el error debido al p.r.u.l. al principio, en la mitad y al final de las mismas.

Las determinaciones de f'_{Htot} se realizan por adición de ClH 0,13 N a unos 250 gramos de agua de mar neutralizada y libre de CO_2 (SW-SP) en bureta automática y medida de pH, de forma que entre pH 4,2 a 3 haya unos 10 pares de valores de V_{ClH} y pH. La pendiente del ajuste por mínimos cuadrados de la recta obtenida al representar la actividad aparente de hidrogeniones ($10^{-pH(NBS)}$) frente a la concentración de ácido en la muestra $-V_{ClH} \cdot N_{ClH} / (M_{sw} + V_{ClH})$ es f'_{Htot} . El incremento de pH que debemos realizar sobre las medidas de pH de las muestras vendrá dado por:

$$\Delta pH = \log f'_{Htot} + 0,0341 - 0,006003 \cdot S - 0,0010545 \cdot S/t - 0,04150 \cdot S^{1/2} - 6,386 \cdot S^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

donde S y t son la salinidad práctica y la temperatura centígrada respectivamente.

MEDIDA DEL PH

Para realizar las medidas de pH una vez ajustado el pHmetro es necesario que los electrodos se estabilicen en agua de mar durante más de 40 minutos. Para ello utilizaremos agua de mar SW-SP, y una vez estabilizada y registrada la medida de pH, se procede a la medida de las muestras. La estabilización de éstas se alcanza normalmente en 1 minuto, ya que de una muestra a otra no cambia prácticamente la concentración iónica. Al final se debe volver a medir el pH de SW-SP, para poder corregir, en caso necesario, la deriva del pHmetro.

Las medidas se realizan normalmente a distintas temperaturas para poder comparar los datos entre si; es necesario referir los pH a una misma temperatura; para ello utilizaremos las siguientes ecuaciones:

$$\text{pH}_f = \text{pH}_i + (T_f - T_i) \cdot \beta_{\text{pH}} \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

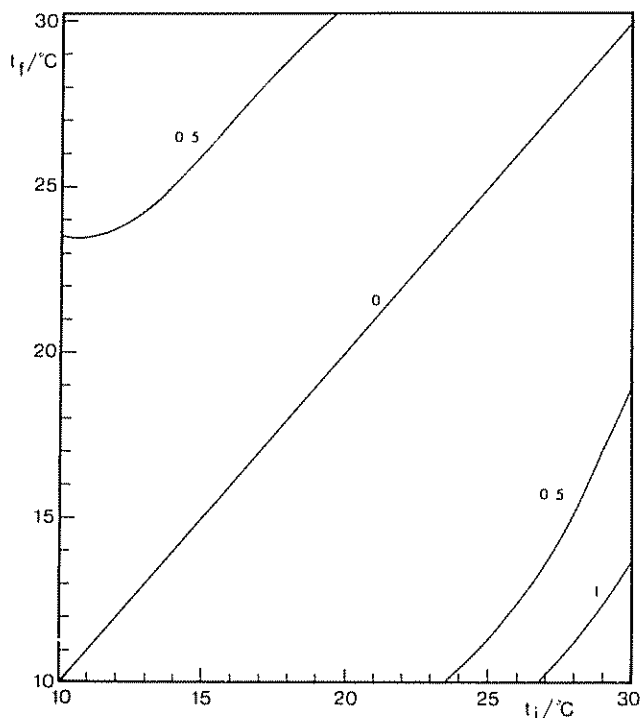


FIG. 1. — Isopletas de error, en milésimas de pH, a distintas temperaturas iniciales y finales, con $\text{pH}_i = 8$, $S = 35$ y alcalinidad específica = $66 \mu\text{eq g}^{-1}$. Estas representan la diferencia entre los valores obtenidos al aplicar la ecuación polinómica (3) respecto a los datos al considerar el sistema de ecuaciones del carbónico

donde

$$\beta_{\text{pH}} = 118,71 - 0,1865 T_f - 0,1545 T_i - 29,13 \text{pH}_i + 0,00374 (T_i^2 + T_i T_f + T_f) + 1,63 \text{pH}_i^2 \quad (3)$$

donde T_i y pH_i es la temperatura y pH de la medida, y T_f es la temperatura a la cual referimos todos los pH (pH_f). Esta expresión tiene un error máximo de 0,002 unidades de pH, en los rangos de salinidad 20 a 40, de pH_i de 7,6 a 8,4 y temperatura de 10 a 30°C. Esta expresión es también válida para poder calcular pH *in situ*.

Sólo a intervalos de temperatura de más de 15°C, a salinidad 35‰, aparecen diferencias significativas (fig. 1) entre los valores dados por la ecuación (3) y aquellos valores calculados a través de las ecuaciones del sistema del carbónico. En un amplio rango de salinidad y alcalinidad específica, la ecuación (3) sigue siendo válida con errores menores de $\pm 0,003$ unidades de pH (fig. 2).

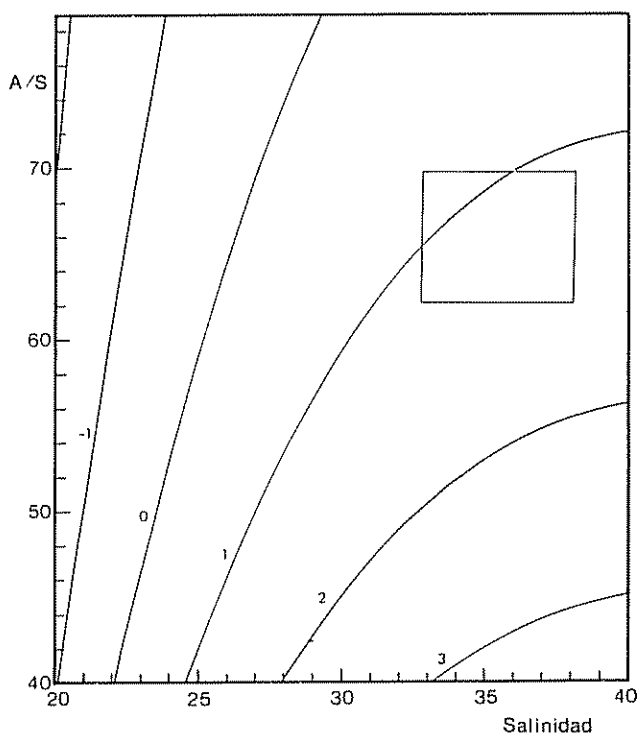


FIG. 2. — Isopletas de error, en milésimas de pH, a distintas salinidades y alcalinidades específicas, con $t_i = 20$, $t_f = 25$ y $\text{pH}_i = 8,2$. Estas representan la diferencia entre los valores obtenidos al aplicar la ecuación polinómica (3) respecto a los dados al considerar el sistema de ecuaciones del carbónico. El cuadrilátero a trazos representa el intervalo típico de agua oceánica.

MEDIDA DE LA ALCALINIDAD

La valoración de la alcalinidad en agua de mar debe ser una medida muy precisa ($\approx 0,1\%$) para que tenga utilidad práctica. Con ayuda del sistema de ecuaciones de sistema carbónico-bórico es posible alcanzar buenas exactitudes. Es necesario que, durante la valoración, la pérdida de CO_2 (g) sea mínima (una pérdida del 1 por ciento produce un error en la alcalinidad de 0,04 por ciento). Para ello se puede trabajar en sistema cerrado, lo cual implica un mayor engorro, ya que cada vez habría que medir el volumen del recipiente o eliminar perfectamente el líquido de la valoración anterior. Este líquido no afecta a la medida de la alcalinidad ya que es agua de mar neutralizada, pero sí que afecta a la cantidad de masa de la nueva muestra a valorar que entra en el sistema de medida. Otra solución que utilizamos aquí, es trabajar en recipiente abierto, pero con una superficie aire-líquido menor de 8 cm^2 , de tal forma que en el tiempo que dura la valoración (menos de 3 minutos) el CO_2 perdido por la muestra sea despreciable ($< 0,5\%$). De esta forma se puede trabajar con dos frascos alternativamente ya que, una vez valorada la muestra, se retira el líquido, volviéndose a llenar con otra muestra, sin preocuparnos de los restos de agua de mar neutralizada que haya en el recipiente.

Una vez puesto en el titulador automático un pH final de 4,44 (próximo al pH de equivalencia del bicarbonato), se procede a la valoración continuada de las muestras de agua de mar. Se pesa (en tierra) o se toma un volumen exacto (a bordo) en pipeta Knudsen de agua de mar de aproximadamente 250 g y se transvasa al frasco (preferentemente erlenmeyer de 200 cc), de forma que el líquido ocupe prácticamente todo el volumen dejando muy poca superficie al aire; después se colocan los electrodos y punta de la bureta. La adición de ClH es al principio de forma continuada; posteriormente, aproximadamente de un 10 a 20 por ciento del volumen final de ClH se añade por etapas más pequeñas. Esto se debe regular de forma que el pH final de la valoración no se pase más allá de 4,3, y que el tiempo de la valoración no exceda de 3 minutos por muestra. La agitación debe ser moderada, y que no produzca vórtice en el líquido. Una vez alcanzado el punto final, se lee el volumen de ClH gastado y el pH final después de tomarse unos 15 segundos de estabilización mientras se rellena la bureta para la siguiente valoración.

A partir de la alcalinidad neutralizada en microequivalentes por kilogramo de agua de mar

$$A_N = \frac{V_{\text{ClH}} \cdot N_{\text{ClH}}}{M_{\text{st}}}$$
 (4)

junto con la salinidad de la muestra se obtiene la alcalinidad total (en $\mu\text{eq}/k_{\text{st}}$) a partir de la siguiente ecuación polinomial:

$$A = A_N - 15,5 + 0,52(S - 20) + 213,5(\text{pH}_f - 4,4) + 0,02276(A_N - 2000) + 302,9(\text{pH}_f - 4,4)^2 + 0,04310(\text{pH}_f - 4,4) \cdot (A_N - 2000)$$
 (5)

Si la valoración se ejecuta entre 15 y 22°C, esta expresión tiene un error de $\pm 3 \mu\text{eq}/k_{\text{tit}}$, para los rangos de pH_f de 4,0 a 4,6, de pH inicial de la muestra de 7,8 a 8,4, de salinidad de 20 a 40. Si el valor de pH final se ajusta próximo a 4,4 y los pH iniciales de las muestras son de 7,9 a 8,3, el error es menor de $\pm 2 \mu\text{eq}/k_{\text{tit}}$.

En las figuras 3 y 4 se observan las diferencias existentes al aplicar la ecuación polinómica respecto al cálculo teórico considerando la curva de valoración del agua de mar (ALMGREN *et al.*, 1983). Prácticamente el área donde el error es menor o igual al 0,1 por ciento en alcalinidad cubre los rangos de aplicación de la ecuación polinómica.

Se compararon en 1200 muestras de la campaña oceanográfica GALICIA-VIII los resultados dados por esta expresión y los dados a partir de la ecuación teórica de la curva de valoración, resultando que solamente un 2 por ciento de las muestras presentaban diferencias mayores de 0,1 por ciento.

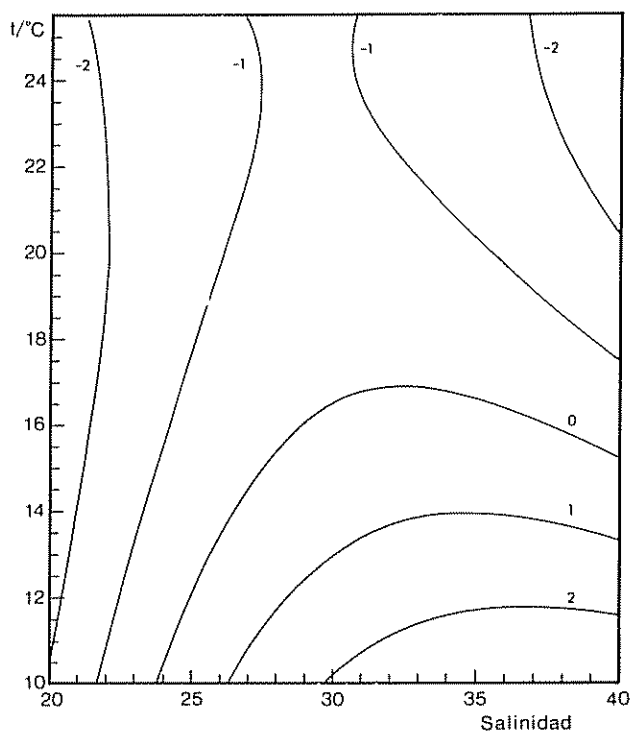


FIG. 3. — Diferencias en $\mu\text{eq } k_{\text{tit}}^{-1}$, a distintas salinidades y temperaturas, entre la alcalinidad calculada por la ecuación polinómica (5) y la determinada teóricamente por el sistema de ecuaciones carbónico-bórico, tomando $\text{pH}_i = 8$, $\text{pH}_f = 4,4$, $N_{\text{CO}_2} = 0,1$ y $A_N = 6,6 \cdot 10^{-5}$ S.

CÁLCULO DE CARBONO INORGÁNICO TOTAL

A partir de los valores de salinidad, alcalinidad y pH de la muestra a una temperatura dada, se puede determinar el carbono inorgánico total. La siguiente expresión:

$$C_T = [A + S \cdot [0,238 (\text{pH}_{15} - 7) - 1,951 (\text{pH}_{15} - 7)^2 - 0,0322 (\text{pH}_{15} - 7) (S - 35)]] \times \\ \times [1 + 0,0533 (\text{pH}_{15} - 7) - 0,0923 (\text{pH}_{15} - 7)^2 + 0,00133 (S - 35) (\text{pH}_{15} - 7)] \quad (6)$$

donde C_T y A está en micromoles y microequivalentes por kilo de agua de mar respectivamente. pH_{15} es el pH de la muestra referido a la temperatura de 15°C . En el caso de tener los pH dados a otra temperatura, se debe aplicar previamente la ecuación (3).

En el rango de pH de 7,8 a 8,4 y a salinidades mayores de 28 ‰, el error cometido al utilizar la ecuación (6) es menor de $\pm 0,1$ por ciento; entre salinidades 20 y 28 el error pasa a ser de ± 5 por ciento.

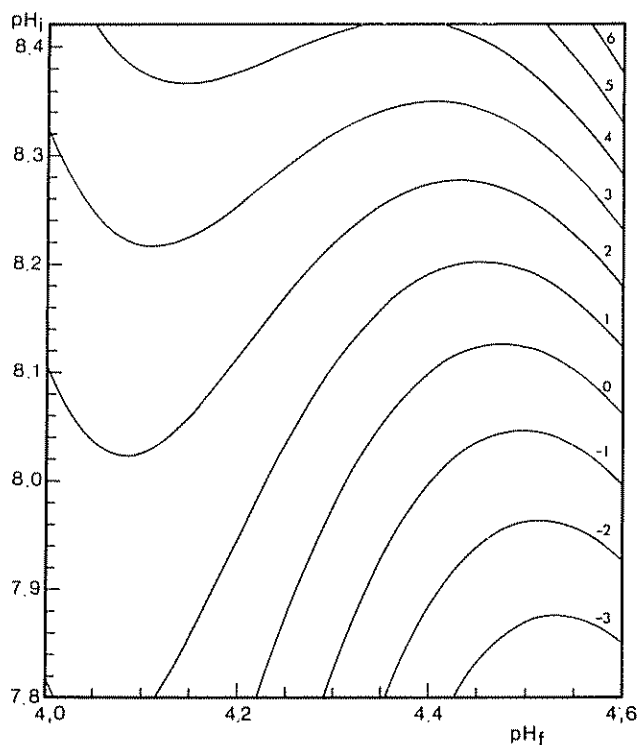


FIG. 4. — Diferencias en $\mu\text{eq} \cdot k.w^{-1}$, a distintos pH iniciales y finales, entre la alcalinidad calculada por la ecuación polinómica (5) y la determinada teóricamente por el sistema de ecuaciones carbónico-bórico, tomando $t = 20^\circ\text{C}$, $S = 35$, $N_{\text{CH}} = 0,1$ y $A_N = 2000 \mu\text{eq} \cdot k.w^{-1}$.

BIBLIOGRAFÍA

- ALMGREN, T., D. DYRSSEN & S. FONSELIUS. — 1983 Determination of alkalinity and total carbonate. En *Methods of Seawater Analysis*, Ed. K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling. Verlag Chemie. República Federal de Alemania: 419 pp.
- KOLTHOFF, I. M. & E. B. SANDELL. — 1943 *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*. Ed. Nigar. Buenos Aires: 939 pp.
- MEHRBACH, C., C. H. CULBERSON, J. E. HAWLEY & R. M. PYTKOWICZ. — 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanography*, 18: 897-907.
- PÉREZ, F. F. & F. FRAGA. — 1985. Coeficientes of apparent activity of hydrogen ions in seawater (en prensa).
- WHITFIELD, M. & D. JAGNER. — 1981. Seawater as an electrochemical medium. En *Marine electrochemistry*. Ed. M. Whitfield & D. Jagner. John Wiley & Sons, Ltd: 66 pp.

F E D E E R R A T A S

(Volumen 49)

Pág. 329, cuadro III, tercera línea, donde dice *Perigonimus regens* debe decir ***Perigonimus repens***.

Pág. 333, figura 1, tercera fila de círculos, segundo círculo, el sector en blanco corresponde a la familia ***Campanulariidae***.

Pág. 336, cuadro VIII, tercera línea, donde dice *Eudendrium* sp. debe decir ***Eudendrium motzkoswskae***.

Pág. 341, figura 2, primera fila de círculos, segundo círculo: donde dice ***Campanulariidae*** debe decir ***Campanulinidae***.

Pág. 620, antepenúltima línea: donde dice $-6,386 \cdot S^{1/2} \cdot t$ debe decir $-6,386 \cdot 10^{-4} \cdot S^{1/2} \cdot t$.

F E D E E R R A T A S

(Volumen 49 (4))

Pág. 620, fórmula (2). Donde dice:

$$\Delta\text{pH} = \log f'_{\text{Htot}} + 0,0341 - 0,006003 \cdot S - 0,0010545 \cdot S/t - \\ - 0,04150 \cdot S^{1/2} - 6,386 \cdot S^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

$$\text{rectificado en vol. 50(1):} \quad - 0,04150 \cdot S^{1/2} - 6,386 \cdot 10^{-4} \cdot S^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

Debe decir:

$$\Delta\text{pH} = \log f'_{\text{Htot}} + 0,0341 - 0,006003 \cdot S + 0,0010545 \cdot S/t + \\ + 0,04150 \cdot S^{1/2} + 6,386 \cdot 10^{-4} \cdot S^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

(Volumen 50 (2))

Págs. 273 y 274 (pies de figuras 1 y 2). Falta añadir: **Bars = acid; stripped bars = alkaline.**

Pág. 275 (pie de figura 3). Falta añadir: **Circles = acid; dark circles = alkaline.**

(Table I). Dice: $n - 1$. Debe decir: $\sigma n - 1$.