



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS**

DESARROLLO DE UN SISTEMA AUTOMATICO, SENCILLO Y PRECISO DE MEDICION DE CO₂ TOTAL, ALCALINIDAD Y pH



TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

presenta

JOSE MARTIN HERNANDEZ AYON

RESUMEN

En este trabajo se propone un método potenciométrico distinto al usado en el programa GEOSEC (Geological Ocean Section) en el cual solo se medían dos componentes del sistema del CO₂. Con el sistema desarrollado en este trabajo se pueden realizar mediciones precisas en tres componentes (alcalinidad, CO₂ total y pH) de una forma independiente y con alta precisión, lo cual permite medir con facilidad los cambios realizados por procesos biológicos. La precisión que se alcanzó para la alcalinidad y CO₂ total fue de 0.136% y 0.535% respectivamente y con un valor de desviación estándar para el pH de 0.0057. En las mediciones de CO₂ total se usaron estándares certificados.

El trabajo consiste de un sistema de titulación automático y computarizado. Además, la celda se caracteriza por mantener el sistema cerrado durante toda la titulación, y esta requiere de un volumen pequeño y calibrado que hace que el tiempo de cada titulación sea menor a los 10 min y con resultados precisos. De igual forma, se usó la técnica de la derivada para precisar los puntos de equivalencia de los datos de la titulación para optimizar los resultados. Se hizo además, un modelo que incluye la interacciones entre los iones mayores del agua de mar con el fin de estudiar el efecto de la materia orgánica en la forma de la curva de titulación, ya que se sabe que esta afecta la precisión de los resultados de la titulación. Este trabajo por lo anterior es una buena opción en estudios de productividad y cambio global ya que el sistema es de fácil manejo, es rápido, el equipo no es costoso y las mediciones son precisas.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

DESARROLLO DE UN SISTEMA AUTOMATICO, SENCILLO Y PRECISO
DE MEDICION DE CO₂ TOTAL, ALCALINIDAD Y pH.

Tesis de Maestría
en Oceanografía Costera

Presenta

JOSE MARTIN HERNANDEZ AYON



Dr. ALBERTO R. ZIRINO WEISS
Director de Tesis



M.C. RAMON CAJAL MEDRANO
Sinodal



Dr. VINICIO MACIAS ZAMORA
Sinodal



Dr. SAUL ALVAREZ BORREGO
Sinodal

Ensenada, B.C. agosto de 1995.

DEDICATORIA

A DIOS POR LA SALUD QUE PROPORCIONAS A MI Y A LOS QUE ME RODEAN.

A MI MAMA Y A MIS HERMANOS POR LA GRAN FORTUNA DE TENERLOS COMO MI FAMILIA Y SER COMO SIEMPRE MI MAYOR INSPIRACION.

A MIS DOS GRANDES TESOROS QUE SON FUENTES DE CARIÑO, AMOR Y COMPRESION "MI CHIQUITITA ALEXIA" Y "LA MAMITA DE LA CASA MARY".

AL DIRECTOR DE TESIS DE ESTE TRABAJO "ALBERTO ZIRINO" POR QUE TE SENTIMOS COMO PARTE DE LA FAMILIA.

MUY ESPECIALMENTE EN MEMORIA A MI TIO ABUELO HERMILIO HERNANDEZ POR QUE TU ESTARAS CON NOSOTROS PARA SIEMPRE.

AGRADECIMIENTOS

Para Alberto Zirino de una forma muy especial por ser un admirable maestro, investigador, amigo y padre de familia. Te agradezco mucho tu ayuda y amistad **“Muchas Gracias”**..

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico durante mis estudios de maestría.

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas que como parte de la Universidad Autónoma de Baja California proporcionó gran ayuda en la realización de este trabajo.

A los sinodales Dr. Vinicio Macias Zamora, M.C. Ramón Caja Medrano y Dr. Saul Alvarez Borrego por su gran interez mostrado en este trabajo y por sus valiosas sugerencias.

A mi esposa Mary por la ayuda recibida en la elaboración de este trabajo.

Muy especialmente a Chava y Primi quienes contagian con su alegría y sinceridad a las gentes que tenemos la suerte estar en su entorno y contar con su apoyo y amistad.

A mi segunda familia mis “compadres y cuñados” de quienes siento una gran confianza y amistad.

A la Secretaría de Marina representada por Oc. Guillermo Martinez quien nos invitó en la salida de crucero.

A mis amigos: Julio, Pedro, Lorena, Griselda, Vicky, Elsa, Laura de Canino, Raul Canino, Pancho Ley, Hector, Blanco, Larios, Gil, Marco Aurelio, Felix, Tex, Rafa, Adan Mejia, Pilingui y Albino por ser gente sana y hacer de este instituto un lugar agradable.

Y a todas aquellas gentes de quien nomenciono nombres pero que de una u otra forma colaboraron en la realización de este trabajo.

INDICE

	Páginas
1.- CAPITULO I	1
1.1.- INTRODUCCION	1
1.2.- ANTECEDENTES	4
1.3.- OBJETIVOS	8
2.-CAPITULO II	9
2.1.- TEORIA	9
2.2.- ESCALAS DE pH	16
3.- CAPITULO III	19
3.1.- METODOLOGIA	19
3.2.- MANEJO DE DATOS EN COMPUTADORA	23
3.3.- PRECISION	26
4.- CAPITULO IV	28
4.1.- MODELO INORGANICO	28
4.2.- RESULTADOS DEL MODELO INORGANICO	32
4.3.- TITULACIONES CON EL MODELO SIMULANDO LIGANDOS ORGANICOS	39
4.3.- RESULTADOS DEL MODELO ORGANICO	39
5.- CAPITULO V	42
5.1.- MEDICIONES EN CAMPO	42
5.2.-RESULTADOS DE MEDICIONES EN CAMPO	47
5.3.-TITULACIONES EXPERIMENTALES CON SUSTANCIAS ORGANICAS	47
5.4.- RESULTADOS CON SUSTANCIAS ORGANICAS	48

6.- CAPITULO VI	52
6.1.- DISCUSIONES	52
6.2.- REFERENCIAS	62
6.3.- APENDICE	67
6.4.- PROGRAMA UTILIZADO PARA COMUNICARSE CON EL TITULADOR AUTOMATICO Y LA COMPUTADORA	67
6.5.- PROGRAMA UTILIZADO PARA DERIVAR LOS DATOS	68
6.6.- PROGRAMA MICROQL	69

LISTA DE FIGURAS

FIG.		Página
1	Curva de titulación para una muestra de agua de mar superficial usando HCl a concentración 0.3N (Tomado de Edmond 1970).	5
2	Gráfico que muestra los puntos de equivalencia a partir de datos generados en un modelo con una composición de: Ct= 2050, At= 2100 y pH= 8.01 en NaCl.	13
3	Diagrama del sistema de medición utilizado	20
4	Celda utilizada en este trabajo y sus componentes. A.- Electrodo de combinación, B.- Sensor de temperatura, C.- Pipeta con HCl, D.- Pistón, E.- Llave, F.- Agitador Magnético y G.- Contenedor de agua con temperatura controlada.	21
5	Forma de obtención del CO ₂ total y la alcalinidad	24
6	Metodología usada en la obtención de los volúmenes V1 y V2 utilizando la técnica de la derivada	25
7	Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK's de NaHCO ₃ .	33
8	Tutulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK's de Na ₂ CO ₃ .	34
9	Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK's de HCO ₃ ⁻	36
10	Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pH's.	37
11	Curva de titulaciones a diferentes concentraciones usando valores del modelo contra los obtenidos por la técnica de la derivada.	38
12	Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes concentraciones de un ligando orgánico con un pK entre 7 y 8.	41
13	Gráfico de tres titulaciones potenciométricas en áreas distintas del Estero de Punta Banda y una de la bahía usando la técnica de la derivada (N _{HCl} = 0.3724).	43
14	Gráfico usando la técnica de la derivada en un área cercano al cañon submarino en la Bahía Todos Santos. (N _{HCl} = 0.3724).	44
15	Perfil de los tres componentes del sistema del CO ₂ en un punto cercano al cañon submarino en la Bahía Todo Santos.	46
16	Gráfico de titulaciones potenciométricas en agua de mar sintética usando sustancias húmicas.	50
17	Gráfico de tres titulaciones potenciométricas usando 10 mg/L de sustancias húmicas y fúlvicas disueltas en agua de mar filtrada. La salinidad fue de 33.75 ‰ y N _{HCl} = 0.3724.	51

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Estimación analítica de la precisión y exactitud de el pH, TCO ₂ , At y PCO ₂ (tomada de Millero, 1995)	2
II	Calibración del peso de la celda de titulación. Durante la calibración se utilizó agua destilada equilibrada a 25°C.	22
III	Precisión en muestras de agua de mar de la bahía. La At total y el CO ₂ total son mmoles y meq/L de agua de mar.	26
IV	Precisión en muestras de agua de mar sintética. La concentración del estandar de carbonato de sodio fue de 0.004M en una solución de NaCl con fuerza iónica de aproximadamente 0.7 y burbujeada con nitrógeno. La At y el CO ₂ total son mmoles y meq/L de agua de mar sintética.	27
V	Precisión en muestras del material certificado de CO ₂ total usando la técnica de Gran modificada y la técnica de la derivada. El estandar fue el bach 24 con un valor de CO ₂ total de 1985.7 μM.	27
VI	Matriz utilizada en el modelo MICROQL. Se presentan los componentes, especies, constantes corregidas para fuerza iónica de 0.7 y las concentraciones.	30
VII	Curva de titulación que muestra la diferencia entre el valor dado por el modelo y el calculado usando la técnica de la derivada.	39
VIII	Titulaciones realizadas en el modelo usando componentes orgánicos con valores de pK's de 7.0 y 8.5. La concentración de carbonatos y de protones fue de 2000μM.	40
IX	Titulaciones de muestras de agua de mar de dos localidades del Estero de Punta Banda Banda y una de la costa en la bahía. At y el CO ₂ t son eq. y moles por litro respectivamente.	45
X	Muestras de un perfil vertical colectado en una estación en la Bahía Todo Santos. La At y el CO ₂ total son eq. y moles por litro de agua de mar respectivamente.	47
XI	Titulaciones de muestras de agua de mar sintética usando concentraciones de sustancias húmicas. El estandar de carbonato de sodio fue de 0.004M en una solución de NaCl con fuerza iónica de aproximadamente 0.7. La At y el CO ₂ total son eq. y moles por litro de agua de mar. El blanco no se consideró en los cálculos.	49

Simbología usada

mM	Milimolar
μ M	Micromolar
M	Molar
m	Molal
N	Normal
eq	Equivalentes
L	Litros
At	Alcalinidad
CO ₂ t	CO ₂ total
V1	Volumen gastado de HCl hasta el primer punto de equivalencia
V2	Volumen gastado de HCl hasta el segundo punto de equivalencia
F1	Función Gran al primer punto de equivalencia
F2	Función Gran al segundo punto de equivalencia
PCO ₂	Presión parcial del CO ₂ en el agua
α	Reciproco de la constante de la ley de Henry
E	Potencial
fem	Fuerza electromotriz
W	Volumen de la muestra
T1	Referencia al primer punto de equivalencia
T2	Referencia al segundo punto de equivalencia
pHBNS	pH en la escala de la National Bureau of Standards
pHF	pH en la escala de iones hidrógeno libres
pHT	pH en la escala de iones hidrógeno totales
pHSWS	pH en la escala de agua de mar

CAPITULO I

INTRODUCCION:

En los últimos años, se ha reportado que un 40% del dióxido de carbono liberado a la atmósfera, es captado en los océanos como consecuencia de emisiones antropogénicas al incinerar combustibles. En este campo, se está trabajando mucho para tener mediciones muy precisas y poder así medir dichos cambios (Millero et al., 1993). Esto explica el gran interés que existe actualmente hacia estudios que contribuyan al mejor conocimiento del CO₂ en el agua de mar. Muestra de ello, fue la reunión preliminar organizada por el Programa Internacional Geósfera-Biósfera (IGBP), llevada a cabo en 1991 y de la cual surgió el plan científico del proyecto LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone).

Lo anterior señala la dirección en la que se están llevando a cabo principalmente los estudios concernientes al sistema del CO₂. Por ejemplo, el desarrollo de nuevas técnicas de medición de los diferentes componentes del CO₂, el mejoramiento de las mismas, el uso de nuevas constantes y el desarrollo de nuevas escalas de pH estén encaminados hacia estudios de cambio global. Sin embargo, una dirección que ha sido olvidada es la debida a procesos biológicos, aun cuando estos son los responsables de los cambios más significativos dentro del sistema del CO₂ (Zirino, 1988). Los cambios debidos a procesos biológicos andan en el orden de 0.2 a 0.3 mM (Park, 1969) y estos cambios se pueden llevar a cabo en la escala de días a semanas (Zirino, 1988), por lo que resulta de gran importancia el desarrollar sistemas de medición sencillos, prácticos y precisos que permitan generar información en este sentido.

Los componentes del CO₂ han sido determinados con frecuencia con técnicas como: Infrarrojo, cromatografía, espectrofotometría, coulometría y análisis por inyección a flujo (FIA)

(Weiss 1981; Anderson y Wedborg 1985; Johnson *et al.* 1985). En estos casos los procedimientos analíticos consumen tiempo, requieren de personal altamente capacitado y el equipo es costoso; pero sin dejar de mencionar que son las técnicas de mayor precisión que se han desarrollado hasta el momento (Tabla I). Dicha precisión es requerida en ese orden de magnitud, ya que la finalidad que persigue la gente que está actualmente dedicada al estudio del CO₂, es medir cambios en el orden de 1 μM provocados por las emisiones de CO₂ a la atmósfera por fuentes antropogénicas (Millero, 1994).

Tabla I.- Estimación analítica de la precisión y exactitud de el pH, TCO₂, At y PCO₂
(tomado de Millero, 1995).

Análisis	Precisión	Exactitud	Referencia
pH (espectrofotométrico)	± 0.0004	±0.002	Clayton y Byrne (1993)
AT (Potenciométrico)	± 2.0 μmol kg ⁻¹	± 4.0 μmol kg ⁻¹	Millero et al, (1993)
TCO ₂ (Coulométrico)	± 1.0 μmol kg ⁻¹	± 2.0 μmol kg ⁻¹	Johnson et al (1993)
PCO ₂ (Infrarrojo)	± 0.5 μatm	± 2.0 μAtm	Wannikhof y Thoning (1993)

La técnica potenciométrica que fue pionera en la determinación de Alcalinidad y CO₂ total usando el método de Gran, es retomada en este trabajo debido a ventajas como: bajos costos, fácil manejo y rapidéz en las mediciones. En este trabajo se propone un método potenciométrico distinto al usado en el programa GEOSEC (Geological Ocean Section), el cual realiza mediciones precisas en tres componentes del sistema del CO₂, lo suficientemente precisas como para medir los cambios realizados por procesos biológicos.

La técnica consiste de un sistema de titulación automático y computarizado para realizar una titulación potenciométrica similar a la forma de Edmond (1970), pero en este sistema se controló parámetros como la temperatura durante la titulación y las adiciones del ácido para obtener así resultados más precisos. De igual forma, para optimizar resultados se usó la técnica de la derivada para precisar los puntos de equivalencia de los datos de la titulación. Se usó además un modelo con el fin de estudiar de manera sencilla el efecto de la materia orgánica en la forma de la curva de titulación, ya que se sabe que esta afecta la precisión de los resultados de la titulación (Brewer y Bradshaw, 1988a).

ANTECEDENTES

Los primeros reportes acerca de la química del CO_2 son pocos y de los primeros no era siquiera posible obtener la alcalinidad debido a los problemas técnicos, la impureza de los reactivos y lo impreciso de las constantes de equilibrio. Fue Park en 1969 quien a parte de dar bases mediante ecuaciones para estudiar el sistema, reporta que los procesos que más afectan al sistema del CO_2 en el océano, son la fotosíntesis-respiración por organismos y la disolución-precipitación de carbonato de calcio, de tal manera que el proceso metabólico de organismos puede contribuir de 0.2 a 0.3 mM y por procesos de precipitación y disolución, existen incrementos hasta de 0.01 unidades en la alcalinidad específica equivalentes a 0.1 mM de carbonato de calcio

De Dyrssen (1965), Dyrssen y Sillen (1967) y Edmond (1970) derivaron las mediciones modernas de alcalinidad total (At) y CO_2t (CO_2 total). Hansson y Jagner (1973) y Bradshaw *et al* (1981) modificaron los procedimientos para ser usados en grandes expediciones como el GEOSEC y TTO (Transient Tracers in the Ocean), de los cuales se generó una gran cantidad de datos para los océanos.

En estas expediciones se empleó el método gráfico de Gran Modificado por Hansson y Jagner (1973). (Fig.1), el cual funciona aproximando una linearización de escala de mV ó pH contra el volumen de ácido utilizado en la titulación. Los datos con pH menores a 4.5 se utilizan en el cálculo de la At, y datos con pH entre 5 y 8 para determinar el CO_2t . Las aproximaciones de la Gran sencilla estaban basadas simplemente en la química ácido-base de los carbonatos como se mostrará posteriormente. En dicha técnica se mostró en diversas ocasiones que no consideraba la contribución por otros componentes del agua de mar como: boratos, sulfatos, silicatos, fosfatos, y fluoruros los cuales influían de manera considerable; por lo que tuvo que ser corregida usando constantes condicionales Hansson y Jagner (1973). Los errores de la Gran sencilla fueron reportados por varios autores (Buffle, 1972; Buffle *et al.*, 1972; Hansson y

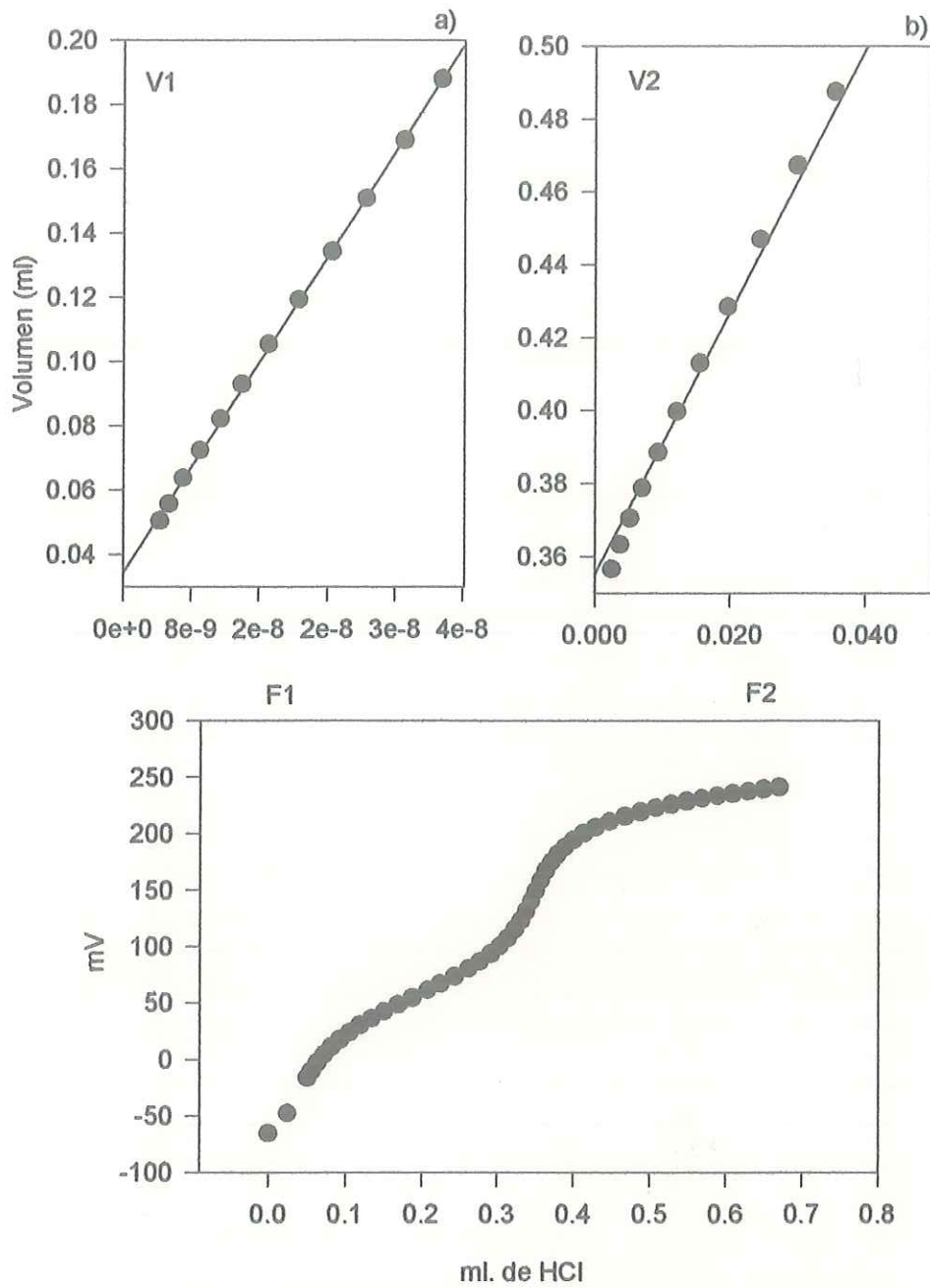


Fig.1.- Curva de titulación para una muestra de agua de mar. Las figuras a y b muestran el tratamiento usado en la técnica de Gran Modificada.

Jagner, 1973; Burden y Euler, 1975; MacIntyre, 1978; Barron *et al.*, 1983; Perez y Fraga, 1987; Wedborg, 1988, tomado de Butler, (1992)).

En el programa GEOSEC se generaron 19,596 mediciones de At y CO₂t (Takahashi *et al.*, 1981). Se encontraron dos tipos de diferencias en la evaluación de los datos: La primera entre el CO₂t del océano Indico y el Pacífico y los datos de CO₂t del Océano Atlántico; la segunda fue entre la diferencia de mediciones de CO₂t entre titulación potenciométrica y mediante extracción de gas.

Takahashi (1977) al revisar la consistencia de los datos del GEOSEC concluye que, los datos del Pacífico eran 14 µmol Kg⁻¹ más alto que el CO₂t de los datos del Atlántico. Bradshaw *et al.* (1981) confirmó lo anterior al revisar críticamente las ecuaciones contenidas en los programas usados. En sus análisis buscó la posible contribución por sulfatos, fluoruros, fosfatos y silicatos. Notaron que la aparente contribución por fosfatos en la medición de CO₂t era con un monto igual a la concentración de fosfatos (1.01 y 1.05 µmol Kg⁻¹ dependiendo del pH), y el efecto de las correcciones por silicatos era despreciable en la localización del punto de equivalencia.

Para el segundo caso de error sistemático en At y CO₂t utilizados para calcular el PCO₂, Takahashi (1975) encontró que eran 15% más grandes que el PCO₂ medido directamente usando una técnica manométrica.

Bradshaw y Brewer (1988) revisaron datos de TTO en la expedición al Atlántico Norte y encontraron que mediciones de CO₂t por titulación eran 7.2± 5.9 µmol Kg⁻¹ más alto que el CO₂t medido por el método de extracción de gas para profundidades hasta 900 m y para todas las estaciones del año; pero de solo 4.0±2.9 µmol kg⁻¹ a profundidades mayores de 1000 m. Ellos sugieren que la dependencia de la profundidad sugiere fuertemente un efecto químico y no por contaminación.

En una serie de muestras a 40 millas al sureste de Bermuda en profundidades de 900 m, se analizó CO_2t por los métodos de titulación y por coulometría; encontraron que los valores de titulación fueron 21.4 ± 2.6 más altos que por coulometría. La diferencia persistió para siete diferentes datos durante 1985-1986 (Bradshaw y Brewer 1988).

Ante esto y observando que la posible precisión del método de Gran Modificada fuera de $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para At y de $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para CO_2t , Bradshaw y Brewer (1988b), generaron una hipótesis en la que la discrepancia pudiera ser explicada por la presencia de una especie de protolito ácido no identificado con un pK entre 6 y 8.7 y con una concentración de $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Ellos trabajaron con un control con las características anteriores usando agua de mar artificial preparada según Hansson (1973a,b) y encontraron los mismos resultados usando ambas técnicas. Bradshaw y Brewer (1988) mencionan que la discrepancia no es un efecto experimental y que la presencia de un protolito ácido orgánico se enmascara como CO_2t en el esquema de titulación, el cual no está reconocido en los modelos termodinámicos del agua de mar. Recientemente Millero et al 1993, mencionan que el error pudiera ser debido a posibles problemas con la respuesta Nernstiana de el electrodo usado en las titulaciones y no debido a un protolito desconocido. Ellos muestran que un error de $20 \mu\text{M}$ puede existir, debido a problemas con la respuesta de electrodos usando estándares certificados por Andrew Dickson usando la coulometría.

En los últimos tres años, han surgido trabajos que mejoran la exactitud y precisión de una manera notable en los diferentes componentes del sistema del CO_2 en agua de mar (Tabla I) y que permitirán en trabajos futuros realizar intercalibraciones para mejores mediciones así como encontrar respuestas ante problemas como el suscitado anteriormente (Millero et al, 1993 y Millero, 1994 y 1995; Dickson, 1993).

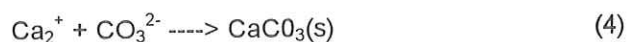
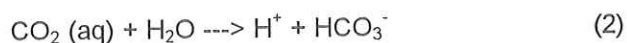
OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue diseñar una técnica automatizada para medir el CO_2 total, la alcalinidad y el pH de una manera práctica y precisa. Esto con varios fines como el contribuir con un sistema que permita medir tres variables más dentro de la hidrología básica en el laboratorio o en el campo, contribuir también con una herramienta para investigadores que trabajan en biología ó geoquímica y que requieren de información del sistema del CO_2 y hacer de este sistema de medición un instrumento de utilidad en la química acuática. Además en este trabajo, se busco en la técnica de la derivada a un medio sencillo para localizar los puntos de equivalencia durante las titulaciones y mostrar además, la sensibilidad de la técnica ante pequeños cambios de los pK's y materia orgánica usando un modelo químico. Asimismo, se realizó una intercalibración en las mediciones de CO_2 t, usando estandares certificados por el Dr. Andrew Dickson de la Institución de Scripps en San Diego.

CAPITULO II

TEORIA

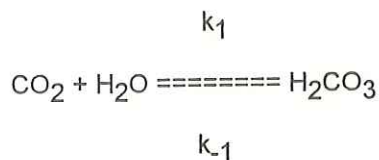
La mayor porción de carbón en los océanos ocurre en el sistema de los carbonatos. Este sistema considera los siguientes equilibrios:



Cuando el CO_2 está en contacto con el agua, el equilibrio se define mediante la ecuación (1) a la (4). La reacción 2 es de primer orden con respecto al CO_2 y tiene una constante de equilibrio de primer orden $k_1 = 0.03 \text{ s}^{-1}$. La reacción de $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ es de primer orden con respecto a $[\text{CO}_2]$ y $[\text{OH}^-]$ en que $k_2 = 8500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$-d[\text{CO}_2]/dt = k_2[\text{CO}_2][\text{OH}^-]$$

La reacción de deshidratación $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, es de primer orden con respecto a $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ con una constante $k_{-1} = 20 \text{ s}^{-1}$ y $t_{1/2} = 0.03 \text{ s}$.



Los valores en ambos sentidos de la reacción se usan para determinar la constante de equilibrio (Millero *et al.*, 1992).

$$K = k_1/k_{-1} = 0.03/20 = 1/670$$

Lo anterior indica que al equilibrio, la concentración de CO_2 es aproximadamente 670 veces más alto que el H_2CO_3 . Esto es lo que se conoce como la primera ionización del ácido carbónico (2). En la que la constante de asociación estequiométrica está definida por:

$$K^*_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*]$$

Donde el $[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. La concentración de CO_2 está relacionado a su presión parcial por:

$$[\text{CO}_2^*] = P_{\text{CO}_2} \alpha_{\text{CO}_2}$$

Donde α es el recíproco de la constante de la ley de Henry.

La estequiometría de la segunda constante de ionización del ácido carbónico está definido por:

$$K^*_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

Para caracterizar los diferentes componentes del sistema de carbonatos se deben medir por lo menos dos parámetros de cuatro.

- 1.- pH
- 2.- Alcalinidad
- 3.- CO_2 total
- 4.- Presión parcial de CO_2

El pH fue definido por Sorensen en 1909 como la medida para la celda:



la ecuación de Nernst nos da:

$$E = E^{\circ} + (2.30RT/F)\text{pH}(x)$$

El valor de E° , fue determinado midiendo la fuerza electromotriz (fem) (E) en una solución NaCl-HCl con $[\text{H}^+]$ conocido determinado usando la conductividad. Sin embargo, debido a las diferencias en la fuerza iónica entre la solución problema y la solución puente de la referencia, este método no fue satisfactorio. Si los electrodos son calibrados usando amortiguadores preparados con agua de mar, la exactitud es ± 0.01 y la precisión puede ser de hasta ± 0.002 unidades de pH (Millero *et al.*, 1992). Ya que de no contar con amortiguadores con la misma fuerza iónica de la solución que se quiere medir, se puede caer en el error de incrementar el problema del potencial de unión. Este error considerado por muchos, como una de las desventajas de la de técnicas potenciométricas y que puede tener variaciones en el potencial hasta de 7 mV (Culberson, 1981), actualmente se ha mejorado mucho en este caso particular, reduciendo el error al usar amortiguadores preparados en agua de mar hasta 0.005 unidades de pH (Culberson, 1981; Whitfield, 1985, Butler, 1985 y Dickson, 1993).

La alcalinidad total del agua de mar (A_t), esta definida como la concentración de todas las bases que pueden aceptar protones, cuando se realiza una titulación con HCl a el punto final del ácido carbónico. El valor del A_t esta dado por:

$$\begin{aligned} A_t = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \\ & [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{MgOH}^+] + \\ & 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \end{aligned}$$

La A_t para el agua de mar esta determinada titulando una cantidad de agua de mar hasta el punto de equivalencia del ácido carbónico, en la que en la titulación se mide (fem) con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia. La titulación muestra dos puntos de inflexión, V_1 y V_2 (Fig.1).

El valor de A_t y CO_2^t están determinados de la condición de protones (Millero, 1992). La condición de protones es conocida por ser un tipo de ecuación de balance de masas en el que intervienen los protones. Además es un componente esencial de la resolución de problemas de equilibrio cuando en dichos equilibrios intervienen H^+ y OH^- (Snoeyink, 1987).

Para obtener el V_2 el nivel de referencia es el H_2CO_3 . En este punto las especies que se tienen son H^+ , OH^- , HCO_3^- y $2CO_3^{=}$. En la figura 2 se puede observar el punto de equivalencia en el que todas las bases han sido tituladas y en el que en dicho punto la concentración del ácido carbónico es igual al de los protones libres quedando la ecuación:

$$T_2 = HCO_3^- + 2CO_3^{=} + (OH^- - H^+) \quad \text{ALCALINIDAD}$$

Donde T_2 es la referencia en el segundo punto de equivalencia. En este punto, en una titulación, lo que se conoce experimentalmente es la cantidad de ácido añadido y mediante la siguiente ecuación es posible calcular la concentración de la A_t .

$$A_t = V_2 N_{HCl} / W$$

Donde el N_{HCl} es la normalidad de la solución de HCl y W es el peso del agua de mar titulada ($W = \text{vol} * \text{densidad}$). La diferencia entre el primer punto de inflexión y el segundo permite calcular el CO_2 total:

$$CO_2^t = (V_2 - V_1) N_{HCl} / W$$

Para la obtención del V_1 , el nivel de referencia es el HCO_3^- . En este punto los componentes que se tienen son H^+ , OH^- , H_2CO_3 y $CO_3^{=}$. Por lo tanto la ecuación que se tiene es la siguiente:

$$T_1 = CO_3^{=} + (OH^- - H^+) - H_2CO_3$$

T_1 es la referencia en el primer punto de equivalencia. Ahora restando $T_2 - T_1$ se obtiene la ecuación que representa el CO_2^t :

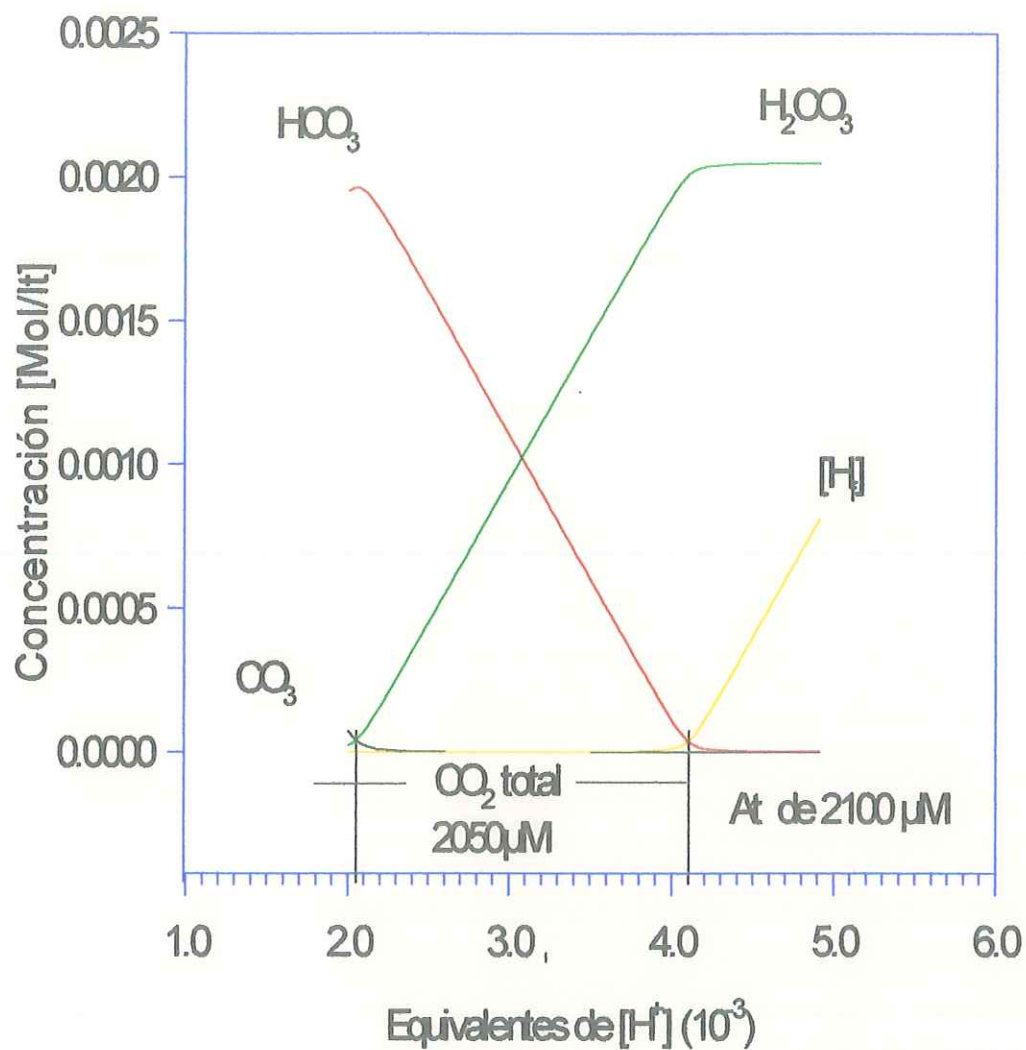


Fig. 2- Gráfico que muestra los puntos de equivalencia a partir de datos generados en un modelo con una composición de: $C_t=2050$, $A_t=2100$ y $pH=8.01$ en $NaCl$.

$$T_2 - T_1 = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{CO}_2 \text{ total}$$

Donde los corchetes representan la concentración de los constituyentes y el $[\text{CO}_2^*]$ representa la concentración total de las especies no ionizadas del dióxido de carbono, presentes como H_2CO_3 o como CO_2 .

En el método de Gran, las cantidades de V_1 y V_2 son determinados de las mediciones de la fem y el volumen de ácido añadido (V), usando una técnica iterativa. Mediante la siguiente ecuación permite calcular el $[\text{H}^+]$ usando:

$$[\text{H}^+] = 10^{(E-400/k)}$$

donde $k = 2.303 RT/F = 59.16 \text{ mV}$ a 25°C y el valor de 400 mV es una aproximación. Usando la fem de los datos entre 150 a 210 mV la función F_2 es calculado de:

$$F_2 = (V_0 + V)[\text{H}^+]$$

donde V_0 es el volumen inicial del agua de mar. Los valores de F_2 son entonces ajustados a la ecuación lineal:

$$V = a + bF_2$$

A $F_2 = 0$, $V = V_2$. V_1 es entonces calculado de los datos iniciales (de entre -15 a 50 mV) de fem usando la función:

$$F_1 = (V_2 - V)[\text{H}^+]$$

Los valores de F_1 son ajustados a la ecuación:

$$V = a + bF_1$$

Los valores de E^* son determinados de los valores determinados de E después del segundo punto final ($V > V_2$) usando la ecuación:

$$E^* = E - k \log\left(\frac{(V - V_2)}{(V_0 + V)}\right) N_{\text{HCl}}$$

El promedio de E^* puede ser usado para recalculer los valores de V_1 y V_2

Dickson (1994) reporta dos técnicas potenciométricas alternativas para el análisis de la A_t y CO_2^t : el uso de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados ó mediante el uso de la Gran modificada, en la que se corrige la contribución por otras especies. Las ecuaciones se llevan a

una forma lineal y entonces se ajustan mediante una técnica iterativa de mínimos cuadrados. Ambas aproximaciones se basan en el mismo balance de masas y relaciones de equilibrio; ellas solo difieren en el tratamiento de los datos experimentales del ajuste de mínimos cuadrados. En este trabajo se usó la técnica de la derivada, la cual es una técnica que se caracteriza por localizar los puntos de equivalencia con una alta precisión (Jagner D., 1981). En esta técnica únicamente se derivan los datos dmV/dV y se grafican contra el volumen gastado de ácido. Este gráfico genera dos picos que permite calcular la alcalinidad y el CO_2 total como se mostrará posteriormente.

ESCALAS DE pH:

El campo de las escalas de pH y el estudio acerca de las reacciones de transferencia de protones en el agua de mar, es una de las áreas más confusas en la química marina (Dickson, 1984). Actualmente, existen tres escalas que pueden ser usadas en agua de mar: la escala N.B.S, concentración de hidrógenos totales y la escala de concentración de hidrógenos libres. Existen también tres definiciones de constantes correspondientes que describen la reacción de transferencia de protones en agua de mar. ¿Por qué es importante medir el pH? El pH del agua de mar es importante porque entre otras cosas, describe procesos biológicos y procesos de intercambio del CO_2 (aire-mar) así como también, el contenido de iones hidrógeno como un indicador del estado de equilibrios de transferencia de protones ocurridos en solución (Dickson, 1984 y 1993a).

La desventaja es que el agua de mar es un amortiguador y por ello los cambios de pH debidos a fotosíntesis y respiración, resultan demasiado pequeños ≈ 0.1 unidades de pH (Zirino, 1975). La razón de incremento del CO_2 total en los océanos es de $1 \mu\text{M/año}$ (Millero *et al.*, 1993). Por lo tanto es necesario realizar mediciones confiables y precisas de este componente del sistema del CO_2 . Bates (1964) en su libro menciona que por convención para que haya una buena precisión en las mediciones de pH, deben considerarse entre otras cosas el uso de estándares de referencia aceptables. Furhman y Zirino (1988) por otro lado mencionan que para mediciones en el campo, la precisión está en función de las soluciones amortiguadoras usadas para la calibración. Ellos en su trabajo, usaron unos amortiguadores propuestos por Smith y Hood (1964) de TRIS preparados en agua de mar, a los cuales les atribuyeron una gran ventaja sobre todo, porque les permitió realizar frecuentes calibraciones del electrodo evitando así el error de potencial de unión.

El pH del agua de mar, ha sido medido usando tres escalas de pH como ya se mencionó, las cuales son dependientes de diferentes sistemas de amortiguadores (Dickson, 1984; Culberson, 1981; Millero, 1986). La escala de pH en la NBS (National Bureau of Standards) está dada por:

$$\text{pH}_{\text{NBS}} = -\log a_{\text{H}}$$

Esta escala usa amortiguadores diluidos para definir la actividad por protones a_{H} . Su utilidad es en aguas naturales de fuerza iónica baja, como Ríos y lagos pero su uso no es recomendado en agua de mar debido al error en el potencial de unión de hasta 7 mV (Dickson, 1984; Millero, 1986).

Dickson, 1984; Whitfield *et al.*, 1985 y Millero, 1986, mencionan que una escala de pH basada en la concentración de iones hidrógeno, son de gran utilidad en mediciones oceanográficas. Tres escalas se han sugerido para usarse en agua de mar usando concentración de iones hidrógeno y son: la escala de iones hidrógeno libres, la escala de iones hidrógeno totales y la escala de agua de mar. La ventaja de estas escalas es que el problema de potencial de unión es minimizado (Culberson, 1981).

La escala de iones hidrógeno libres está definida por (Bates y Culberson, 1977; Khoo *et al.*, 1977; Ramette *et al.*, 1977):

$$\text{pH}_{\text{F}} = -\log m(\text{H}^+).$$

m es la concentración molal de protones.

La escala de iones hidrógeno totales contempla los iones HSO_4^- y está definida por (Hansson, 1973, Dickson, 1984):

$$\text{pH}_{\text{T}} = -\log m^*(\text{H}^+)$$

Donde los iones hidrógeno totales están dados por:

$$m^*(\text{H}^+) = m(\text{H}^+) + m(\text{HSO}_4^-) = m(\text{H}^+) \left[1 + \frac{m(\text{SO}_4^{2-})}{K(\text{HSO}_4^-)} \right] T$$

Donde $m(\text{SO}_4^{2-})$ es la concentración estequiométrica, del sulfato y $K(\text{HSO}_4^-)$ es la constante de disociación para el ión bisulfato (Dickson y Riley, 1979; Millero, 1986; Dickson, 1990a). El uso de la escala de iones hidrógeno totales permite realizar mediciones de pH calibrados en soluciones de sulfatos sin definir las propiedades fisico-químicas de $K(\text{HSO}_4^-)$.

La escala de agua de mar incluye al sulfato y al ión fluoruro (Dickson y Riley, 1979; Dickson y Millero, 1987) y el pH esta definido por:

$$\text{pH}_{\text{sws}} = -\log m(\text{H}^+)_{\text{sws}}.$$

Donde la concentración de protones esta dada por (Dickson, 1984):

$$m^*(\text{H}^+)_{\text{sws}} = m(\text{H}^+) + m(\text{HSO}_4^-) + m(\text{HF}) = m(\text{H}^+) [1 + (\text{SO}_4^{2-})/K(\text{HSO}_4^-) + m(\text{F}^-)/K(\text{HF})].$$

Donde $m(\text{F}^-)$ es la concentración estequiométrica del fluoruro y $K(\text{HF})$ es la constante de disociación para el fluoruro de hidrógeno (Dickson y Riley, 1979). Aunque recientemente Dickson (1993a) sugirió que el efecto por el fluoruro no se incluyera dentro de la definición de pH. El cree que es más sencillo, tratar al ión fluoruro como una especie acido-base pequeña similar al ión borato, además de que la constante de equilibrio para el $K(\text{HF})$ no es bien conocida para el agua de mar.

En este trabajo las mediciones experimentales y las simulaciones realizadas con el modelo se trabajaron con las escalas NBS con estándares tris marinos según Smith W. y D. W. Hood, (1964), estos se usaron debido a la facilidad en la preparación de los estándares y que el problema del potencial de unión se minimiza al usar agua de mar en la preparación. Las simulaciones realizadas con el modelo se trabajaron en la escala de protones libres.

CAPITULO III

METODOLOGIA

Se automatizó un sistema para medir la At, CO₂ total y pH como se muestra en la fig.3 y 4. La celda es de cristal y tiene una forma alargada en la que al llenarse se gira en forma vertical con el tapón hacia abajo para un llenado completo y libre de burbujas. Cuenta con un tapón con rosca, que permite retirarse para realizar limpiezas completas antes de iniciar su uso y entre muestras; a el van unidos los componentes mediante una capa gruesa de silicón. Durante las titulaciones, se evitó el contacto de las muestras con la atmósfera para evitar el intercambio de CO₂. Las muestras se drenan en la celda calibrada hasta llenarla completamente, la cual por su diseño evita que las burbujas se atrapen. El tapón de la celda contiene un electrodo de combinación, una bureta que va unida al titulador automático, un sensor de temperatura, la vía de acceso de la muestra y una jeringa hipodérmica de 2 ml que funciona como pistón, la cual se desplaza según el ácido añadido y mantiene el sistema cerrado (Fig.4).

En las titulaciones, la temperatura de las muestras se inició a 25 °C mediante un circulador de temperatura constante LO-Temtrol y fue monitoreada mediante un termistor interno en la celda la cual indicaba que la temperatura fuera la deseada. El ácido usado en la titulación fue mezclado con NaCl .45M, para llevar la solución a una fuerza iónica similar a la del agua de mar de 0.7, el ácido usado en la titulación fue estandarizado titulado una solución de NaCl a 0.7 de fuerza iónica (burbujeada con nitrógeno para desplazar el CO₂ antes de añadir el Na₂CO₃) con una concentración conocida de Na₂CO₃. Las muestras de agua fueron drenadas teniendo los mismos cuidados utilizados en la técnica de oxígeno al realizar la colecta de la botella Niskin y el drenado a la celda. Para ello, se utilizaron jeringas de plástico de 50 ml. con las cuales se

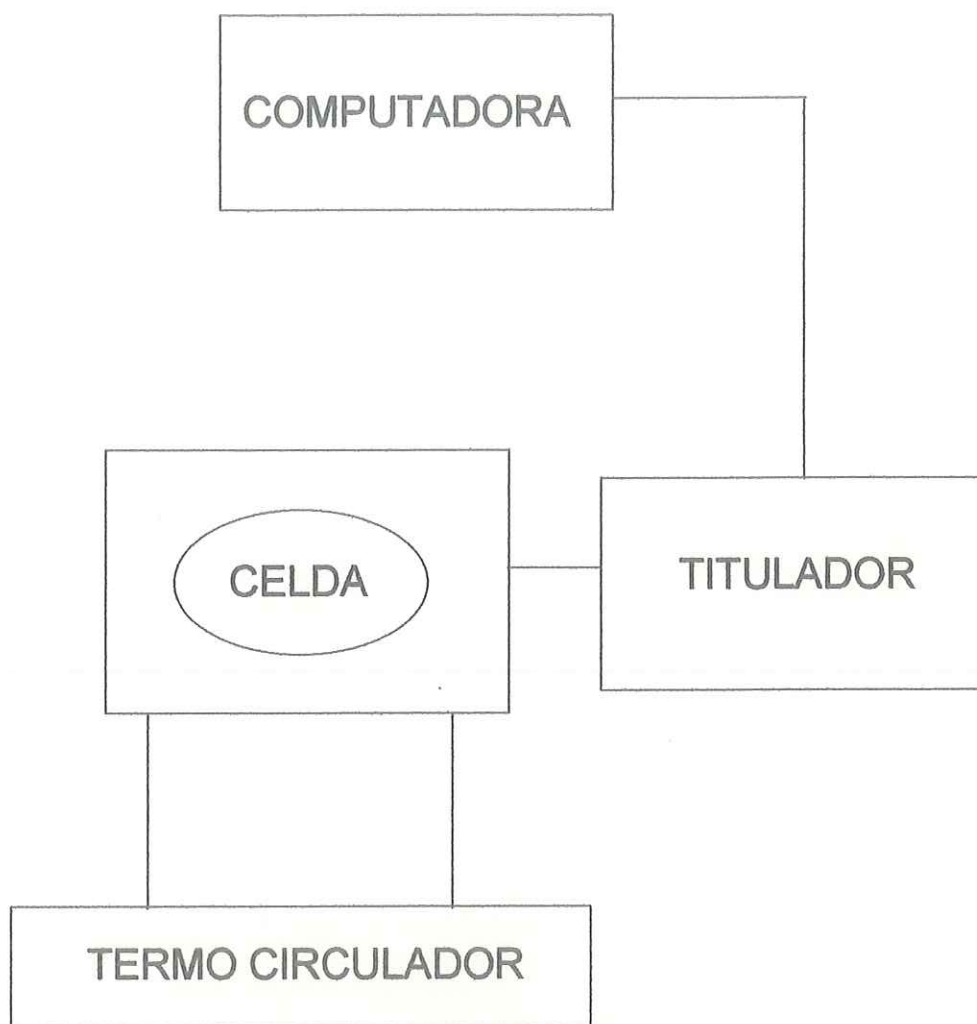


Fig. 3.- Diagrama del sistema de medición utilizado.

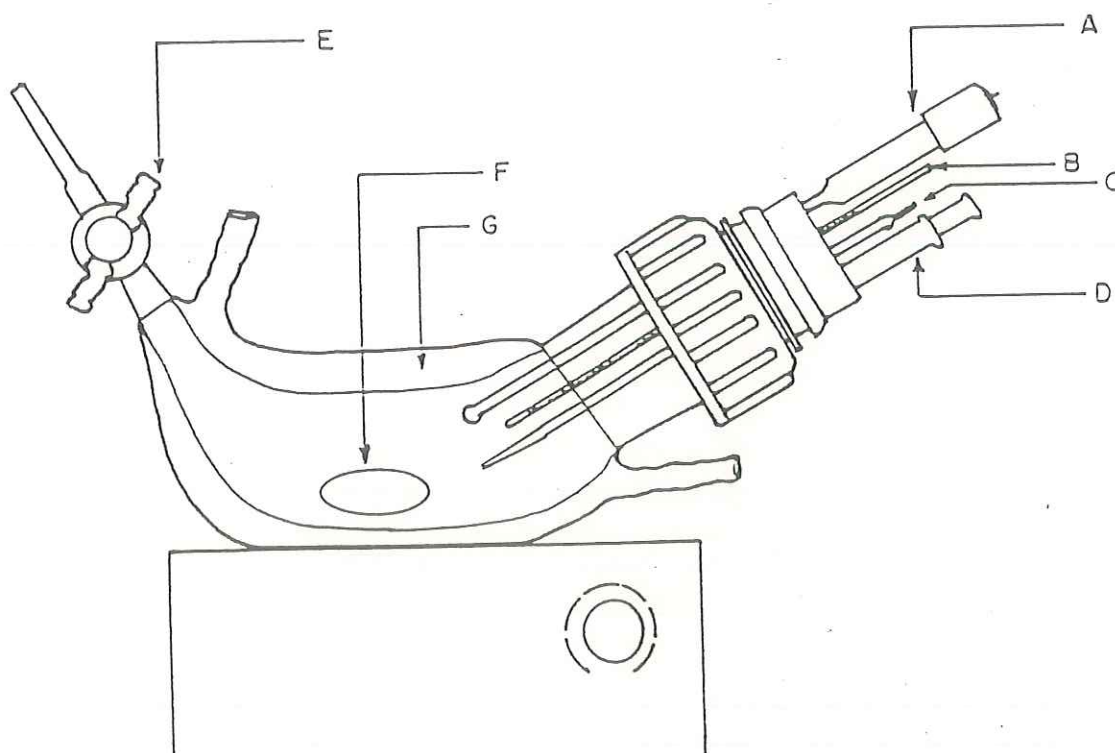


Fig.4.- Celda utilizada en este trabajo y sus componentes.

A.- Electrodo de combinación, B.- Sensor de temperatura

C.- Pipeta con HCl, D.- Pistón, E.- Llave, F.- Agitador Magnético

y G.- Contenedor de agua con temperatura controlada.

extraen las muestras de las botellas y a la aguja se le colocaba un tapón de goma. Antes del análisis, las muestras eran colocadas en el baño de temperatura constante cerca del termostato.

Las muestras, se inyectan a la celda mediante una unión que cuenta con una llave de acceso, cuidando que no se atrapen burbujas. Se tomaron 60 ml por cada muestra a analizar., que permitían realizar enjuagues e inyectar el resto como muestra. Previo a los enjuagues se efectuaba un lavado con agua corriente y agua destilada y un secado de la celda mediante una secadora casera con el fin de eliminar el CO₂ adsorbido en las paredes de la celda después de cada análisis. El volumen de la muestra fue determinado por gravimetría utilizando agua destilada, usando la misma técnica de llenado explicado anteriormente (Tabla II). Llena la celda, se procedía a fijarla a un soporte universal sobre una plancha de agitación y tanto el electrodo como la bureta, eran conectados al potenciómetro y al titulador automático respectivamente.

Tabla II.- Calibración del peso de la celda de titulación . Durante la calibración se utilizó agua destilada equilibrada a 25°C.

Determinaciones	1	2	3	4	5
Peso sin muestra (grs.)	258.643	258.646	258.640	258.642	258.651
Peso con muestra (grs.)	297.306	297.315	297.310	297.312	297.275
Diferencia (grs.)	38.663	38.669	38.670	38.670	38.624
Volumen (ml)	38.510	38.516	38.517	38.517	38.471
(peso*0.996044grs/cm ³)					
Corrección del tubo conductor de la muestra	0.270				
Volumen de la celda (ml)	38.240				
Precisión	0.033%				

Las adiciones se hicieron añadiendo volúmenes pequeños mediante un titulador automático Radiometer modelo TT85 cada vez que un electrodo Corning se estabilizaba.

La titulación terminaba cuando se excedía un voltaje dado. Este voltaje era tal, que permitía determinar el punto de equivalencia de la At con un margen extra mediante la técnica de la derivada (Fig. 5). El criterio de estabilidad fue de 0.1 mv., elegido de acuerdo a aquel valor del que se obtenían buenas curvas en un menor tiempo de titulación. La titulación tenía una duración de 7 minutos en muestras normales de agua de mar y de esta se generan 50 puntos con volúmenes de adición de aproximadamente 0.025 ml.

MANEJO DE DATOS EN COMPUTADORA

Todos los programas usados en este trabajo fueron escritos en Qbasic (Programas ver en apendice), de tal forma que al término de las titulaciones, uno de los programas captura los volúmenes de ácido añadido y sus respectivos voltajes automáticamente en forma ASCII en un archivo después de haber sido graficados simultáneamente en tiempo real. Posteriormente, mediante otro programa se derivan los datos dmv/dV para obtener en un gráfico de dmv/dV contra el volumen del ácido, los dos picos pertenecientes a los puntos de equivalencia (Fig.5).

Los CO_2 totales se obtuvieron restando al segundo punto de equivalencia el volumen de ácido gastado hasta el primer punto de equivalencia, tal y como se mostró en la teoría, mientras que para el cálculo de la At, se utiliza el volumen gastado hasta el segundo punto de equivalencia (Fig. 5). Con el fin de facilitar la identificación del volumen 1 y 2 correspondientes al primer y segundo pico respectivamente, se graficaron de manera independiente para ampliar su escala y determinar de manera mas precisa los volúmenes (Fig.6).

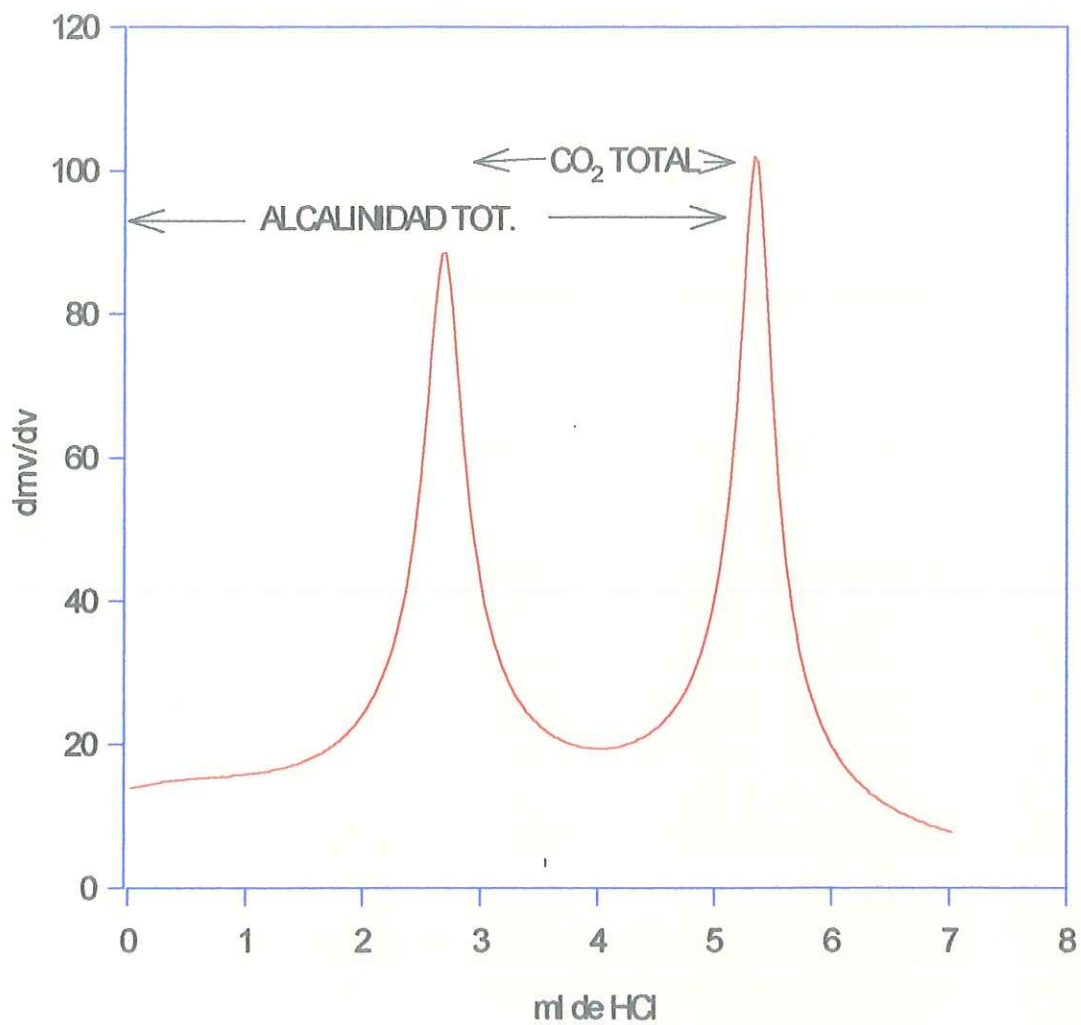


Fig. 5.- Forma de obtención del CO₂ total y la alcalinidad.

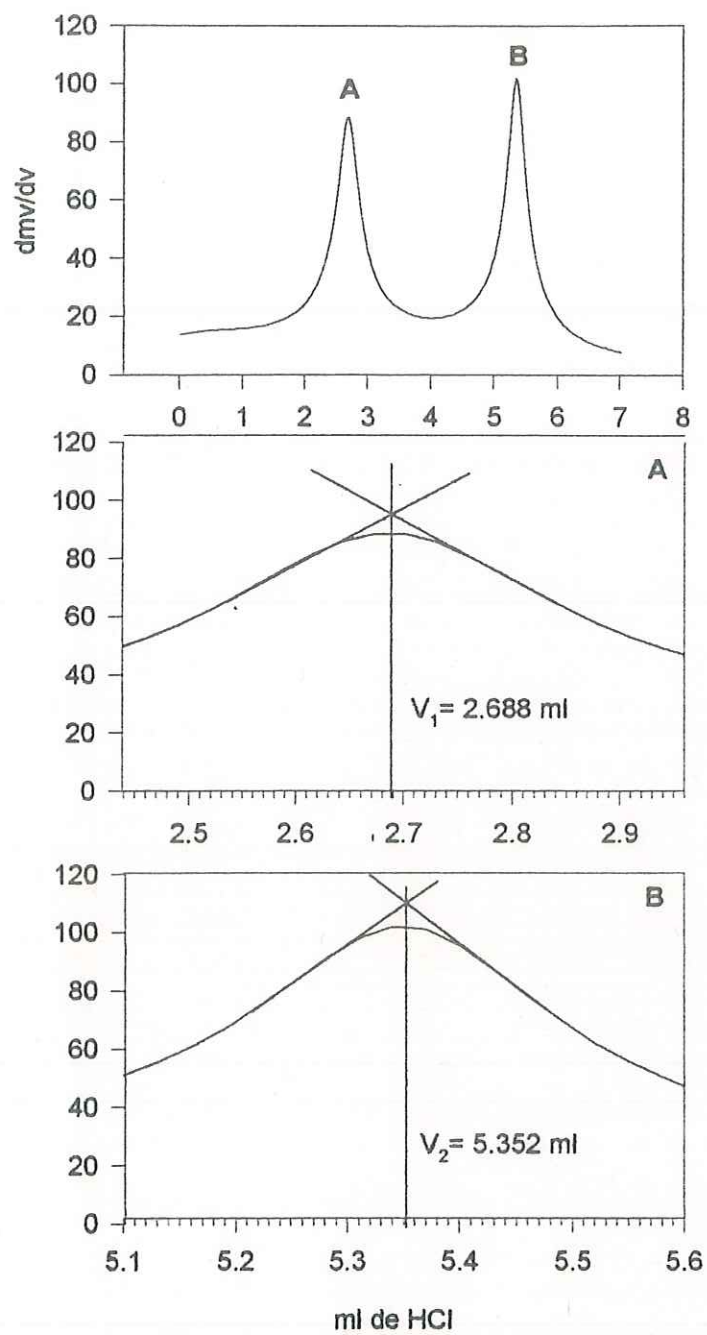


Fig. 6.- Metodología usada en la obtención de los volúmenes V_1 y V_2 utilizando la técnica de la derivada.

PRECISION:

Se realizaron tres experimentos con el fin de evaluar la precisión. El primero consistió en efectuar análisis de réplicas de una muestra de agua de mar de la bahía (Tabla III). El segundo experimento, se realizó en agua de mar sintética preparada con NaCl a una fuerza iónica de aproximadamente 0.7, con una concentración de Na_2CO_3 de 0.004M seco a 270°C . Dicha solución fue primero burbujeada con nitrógeno para liberar el CO_2 antes de disolver el carbonato (Tabla IV). El tercer experimento, consistió en el análisis de material certificado por el Dr. Andrew Dickson de la Institución de Scripps en San Diego, con el cual, además de calcular la precisión del CO_2t , permitió observar la exactitud. Asimismo, con los datos obtenidos de la titulación, se trataron con la técnica de Gran Modificada con un programa facilitado por la misma fuente, lo cual permitió comparar los resultados obtenidos por ambas técnicas (Tabla V).

Tabla III.-Precisión en muestras de agua de mar de la bahía. La At total y el CO_2 total son mmoles y mequiv./L. de agua de mar respectivamente.

<i>No. de muestra</i>	<i>At I</i>	<i>CO₂ total</i>	<i>pH</i>
1	2.355	2.110	8.0805
2	2.360	2.140	8.0805
3	2.340	2.129	8.0752
4	2.360	2.130	8.0762
5	2.350	2.130	8.0769
6	2.355	2.110	8.0876
7	2.350	2.108	8.0716
8	2.345	2.140	8.0964
9	2.345	2.135	8.0769
10	2.345	2.105	
N_{HCl} = 0.2565			
Precisión	0.28%	0.625%	S = 0.007

Tabla IV.-Precisión en muestras de agua de mar sintética . La concentración del estándar de carbonato de sodio fue de 0.004M en una solución de NaCl con fuerza iónica de aproximadamente 0.7 y burbujada con nitrógeno. La At y el CO₂ total son mmoles y mequiv./L. de agua de mar sintética.

<i>No. de muestra</i>	<i>At</i>	<i>CO₂ total</i>	<i>pH</i>
1	4021	2075	10.2530
2	4016	2085	10.2636
3	4006	2105	10.2538
4	4016	2095	10.2477

$$N_{\text{HCl}} = 0.2565$$

<i>Precisión</i>	0.136%	0.535%	S = 0.0057
------------------	--------	--------	------------

Tabla V.-Precisión en muestras del material certificado de CO₂t usando la técnica de Gran modificada y la técnica de la derivada. El estandar fue el bach 24 con un valor de CO₂t de 1985.7 μM.

<i>Muestra</i>	<i>Gran</i>		<i>Derivada</i>		<i>pH</i>
	<i>At</i>	<i>CO₂ total</i>	<i>At</i>	<i>CO₂ total</i>	
1	2265.60	2030.65	2247	1977	8.0755
2	2265.60	2030.65	2247	1958	8.0788
3	2258.92	2041.38	2253	1964	8.0805
4	2257.64	2036.44	2247	1945	8.0856
5	2262.16	2030.44	2253	1945	8.0910
6	2264.47	2034.83	2253	1932	8.0990
7	2262.29	2046.97	2247	1964	8.0970

$$N_{\text{HCl}} = 0.24546$$

<i>Precisión</i>	0.14%	0.202%	0.152%	0.778%	S = 0.0084
------------------	-------	--------	--------	--------	------------

CAPITULO IV

Modelo Inorgánico:

El programa usado fue el MICROQL el cual es un programa en Qbasic (ver anexo) que determina el equilibrio químico, utiliza los conceptos especie y componente (Westall 1986). En el programa se hizo un modelo con 50 especies y 15 componentes el cual se utilizó con dos fines: El primero de comprobar que V_1 y V_2 obtenidos por la técnica de la derivada permiten calcular el CO_2 y la A_t . El segundo fue el estudiar algunos factores que provocan una reducción en la forma de los picos, como la materia orgánica y valores distintos en las constantes termodinámicas.

En el programa las especies son definidas como cada entidad química que va a ser considerada en el problema, mientras que un grupo de componentes, es definido de manera que cada especie pueda ser escrita como resultado de una reacción que envuelva solo a los componentes (Westall, 1986.). Este tipo de programas se eligió debido a que en él se pueden realizar modelos con especies individuales y simular de manera muy detallada posibles efectos. La diferencia de este modelo con otros es precisamente la facilidad de usar especies individuales ya que otros modelos usan constantes condicionales que no permiten un fácil estudio debido a que en un valor incluyen el efecto de muchas especies. Además, el modelo usado en este trabajo permite simular titulaciones, por el contrario, se cuestiona la validez de modelos que usan constantes condicionales fuera de la condición a la cual fueron calculadas dichas constantes.

Para cada componente en el modelo existe una ecuación de balance de materia, que asociada entre sí para cada especie, forman la ecuación de ley de masas de la especie. Estos

dos grupos de ecuaciones definen el problema de equilibrio químico. La concentración de cada especie va a estar determinada por la concentración inicial de los componentes que la forman y controlada por las concentraciones de las especies que se formen a partir de los mismos componentes.

Para los componentes del modelo (tabla VI), se tomaron las concentraciones molales, reportadas por Morel (1993), al igual que constantes termodinámicas. Las constantes termodinámicas de equilibrio fueron corregidas para generar información más real, para ello se utilizaron los coeficientes de actividad. Dichos coeficientes fueron calculados a partir de la ecuación de Debye-Huckel modificada por Davies (Morel, 1993).

Para explicar como funciona el modelo después de haber sido alimentado se puede resumir en tres pasos su funcionamiento: 1) Inicia los cálculos suponiendo que la concentración del componente principal es igual a la concentración total, 2) Calcula la concentración de cada una de las especies a partir de su correspondiente ley de masas y 3) Compara la suma de especies en cada balance de masas con la concentración total puesta, y aumenta o disminuye de acuerdo a la siguiente iteración. El calculo converge en dos iteraciones para modelos en agua natural y en cuatro para modelos en agua de mar (Morel, 1993).

Mediante el modelo se buscaron tres cosas: Observar el efecto del pH en las determinaciones del CO_2^t usando la técnica de la derivada. La variación en tamaño y posición de los picos ante cambios en los valores de las constantes corregidas durante una titulación; y además generar una curva partiendo de valores de 1980 a 2020 μM para observar la máxima exactitud esperada del método gráfico en titulaciones generados en el modelo.

Para el pH se realizaron titulaciones partiendo de valores de 8.2, 8.0, 7.8 a 7.6. En relación a las constantes se estuvo cambiando los valores de las constantes de las especies de

Na_2CO_3 , NaHCO_3 y HCO_3^- con 1,2 y 3 para el primero, con 9.210, 9.823, y 10.080 para el segundo y con 9.0, 9.4 y 9.8 para el tercero.

Tabla VI .- Matriz utilizada en el modelo MICROQL . Se presentan los componentes, especies, constantes corregidas para fuerza iónica de 0.7 y las concentraciones.

ESPECIES	COMPONENTES													K ^c	[C] Molal		
	Cl	Na	SO ₄	Mg	Ca	K	TRIS	Br	en	B(OH) ₄	F	P0 ₄	SiO ₄			CO ₃	H
Cl	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5606
Na	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4809
SO ₄	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.028
Mg	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0547
Ca	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0106
K	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0102
TRIS	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1E-20
Br	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0008
en	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1E-20
B(OH) ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0.0004
F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0.000058
P0 ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1E-6
SiO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	10E-6
CO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.002
H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.00215
H ₂ CO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	15.8785	
HSO ₄	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1.509	
Na ₂ CO ₃	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.6309	
NaHCO ₃	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	9.21	
NaOH	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-14.24	
NaSO ₄	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.504	
KCO ₃	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.308	
KSO ₄	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.482	
CaCO ₃	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2.048	
CaHCO ₃	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	10.615	
CaSO ₄	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.132	
MgCO ₃	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1.73	
MgHCO ₃	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	10.633	
MgOH	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-11.816	
MgSO ₄	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.123	
HL	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	9.93	
H ₂ L	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	16.78	
MgL	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0.40	
MgF	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1.806	
CaF	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0.775	
OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-13.881	
HCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	9.807	
HPO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	12.4	
H ₂ PO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	19.6	

H3PO4	0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 3	21.70
H4SiO4	0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 1	9.61
HTRIS	0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1	8.31
CaTRIS	0, 0, 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0	0.25
MgTRIS	0, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0	0.30
NaCO3	0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0	0.36
NaHCO3	0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1	9.823
KOH	0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1	-14.098
KHCO3	0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1	0.9
CaOH	0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1	-12.928
H3BO3	0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 1	9.0

Resultados del Modelo Inorgánico:

Al aplicar las constantes termodinámicas reportadas por Morel (1993), se obtuvo una curva como se presenta en la figura 7 y que está con un valor de 9.21 para la constante de NaHCO_3^- . Si se compara dicha curva con las obtenidas experimentalmente y puede notar diferencias en el tamaño de los picos. En este caso el primer pico es mayor al segundo y en la práctica en la figura 13 y 14 no ocurre así, de tal manera que este resultado nos hace pensar en la posibilidad de que algunas de las constantes o las concentraciones de las especies o de los componentes no son las adecuadas. Ante esto se realizó una búsqueda incrementando o disminuyendo los valores de las constantes de las distintas especies.

Se encontró variación en el tamaño de los picos ante pequeños cambios en las constantes de NaHCO_3 , Na_2CO_3 y HCO_3^- (Fig.7). Este hecho no hace mas que confirmar que los picos son el efecto exclusivo únicamente del sistema de carbonatos. Algo similar se hizo para las especies de MgHCO_3 y MgCO_3 , sin embargo se observó efecto en los picos pero en pequeña medida.

En la figura 7 se observan los cambios ocurridos al incrementar o disminuir las constantes de las especies de NaHCO_3 donde a valores mayores de 9.823 el segundo pico tiende a disminuir y el primero a aumentar y a valores ligeramente mas chicos el segundo pico tiende a aumentar y el primero a disminuir. Cabe señalar que la forma mostrada en la figura 7 para valores de NaHCO_3 menores a 9.2 la forma ya no cambia mas.

Los cambios realizados en la constante de Na_2CO_3 se observa en la figura 8. Esta constante únicamente mostró efectos en el primer pico. Como se observa a valores mayores al propuesto por Morel (1993) de 0.6, el pico tiende a disminuirse con tendencia a desaparecer

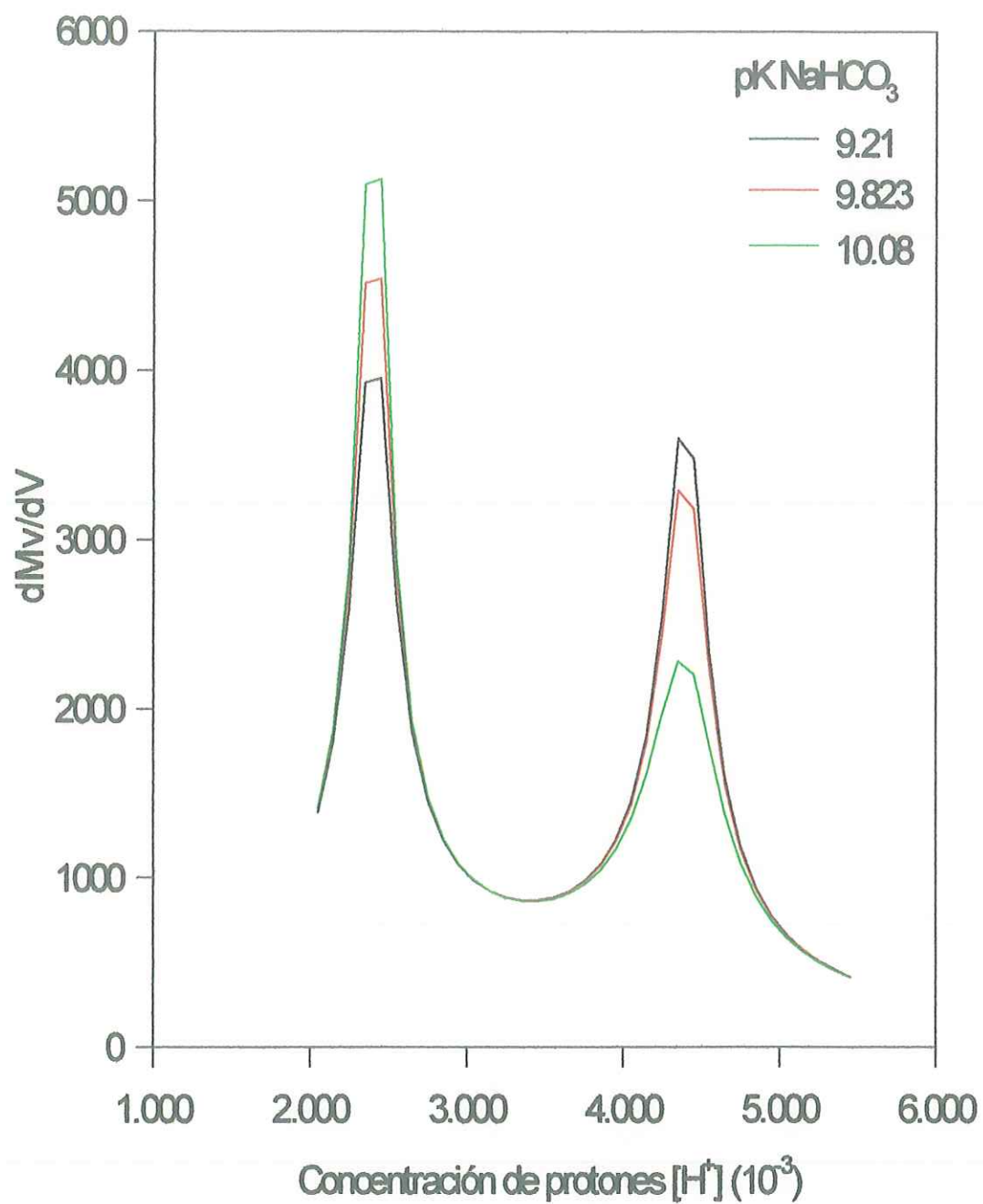


Fig. 7.- Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK 's de $NaHCO_3$.

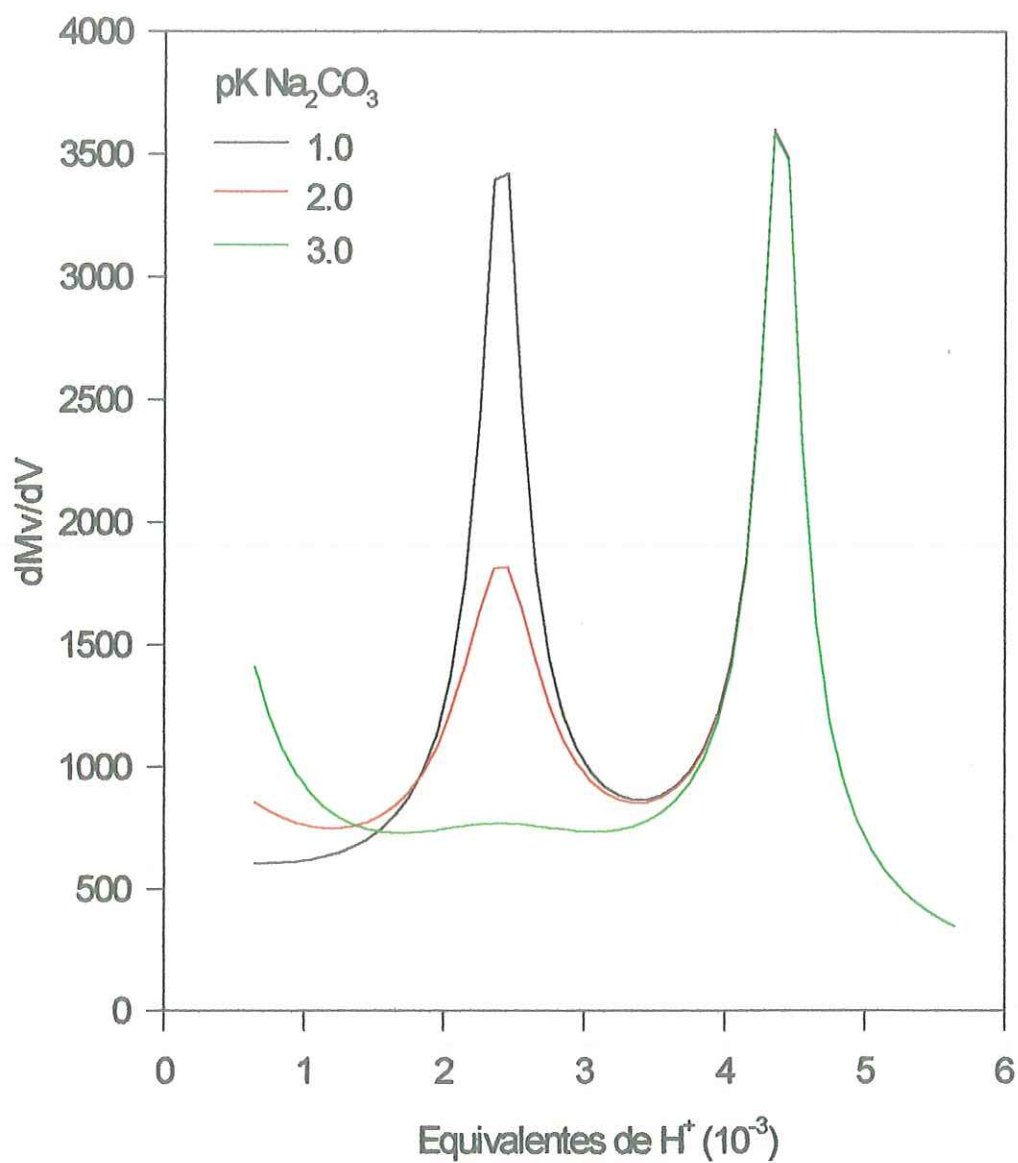


Fig. 8.- Titraciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK 's de Na_2CO_3 .

como lo es para el caso de un valor de 3.0. Notar que a un valor de 1 la forma es similar a la encontrada en las figuras 13 y 14.

La forma de los picos resulto ser la más sensible ante cambios con la especie HCO_3^- . El valor sugerido por Morel (1993) es de 9.8 de tal forma que a valores menores a ese valor, el primer pico disminuía mientras el segundo aumentaba. De manera contraria ocurría cuando el valor de la constante se incrementaba (Fig.9).

El efecto del pH se observa en la figura 10, el contenido de CO_2t no mostró ser afectado ya que la diferencia entre el primer pico y el segundo se mantuvo en las cuatro curvas mostradas, los cambios observados son en el punto de partida donde la curva pierde parte del pico cuando el pH tiende a ser ácido, en la figura se observa como va desapareciendo parte del pico conforme se llega a un pH de 7.6. Esto se pudo observar en el perfil de la bahía (Fig.14) el cual será explicado posteriormente y en el que se pudo observar el cambio del pH de la superficie hacia el fondo de la misma forma como ocurrió en el modelo. La At se ve afectada por razones claras, ya que el punto de partida fue distinto y por tanto el no. de equivalentes necesarios para titular las bases contenidas en el modelo era menor al iniciar a un pH menor.

La figura 11 muestra la correlación para los diferentes puntos de CO_2t generados en el modelo contra los calculados mediante el método de la derivada. La R^2 fue de 0.998. En promedio los valores calculados por el método gráfico estuvieron $3.5\mu\text{M}$ mas abajo que el valor de el modelo, únicamente hubo un punto a $2000\mu\text{M}$ el cual presento la menor diferencia con un valor de $2\mu\text{M}$ entre el punto generado y el punto calculado (Tabla VII).

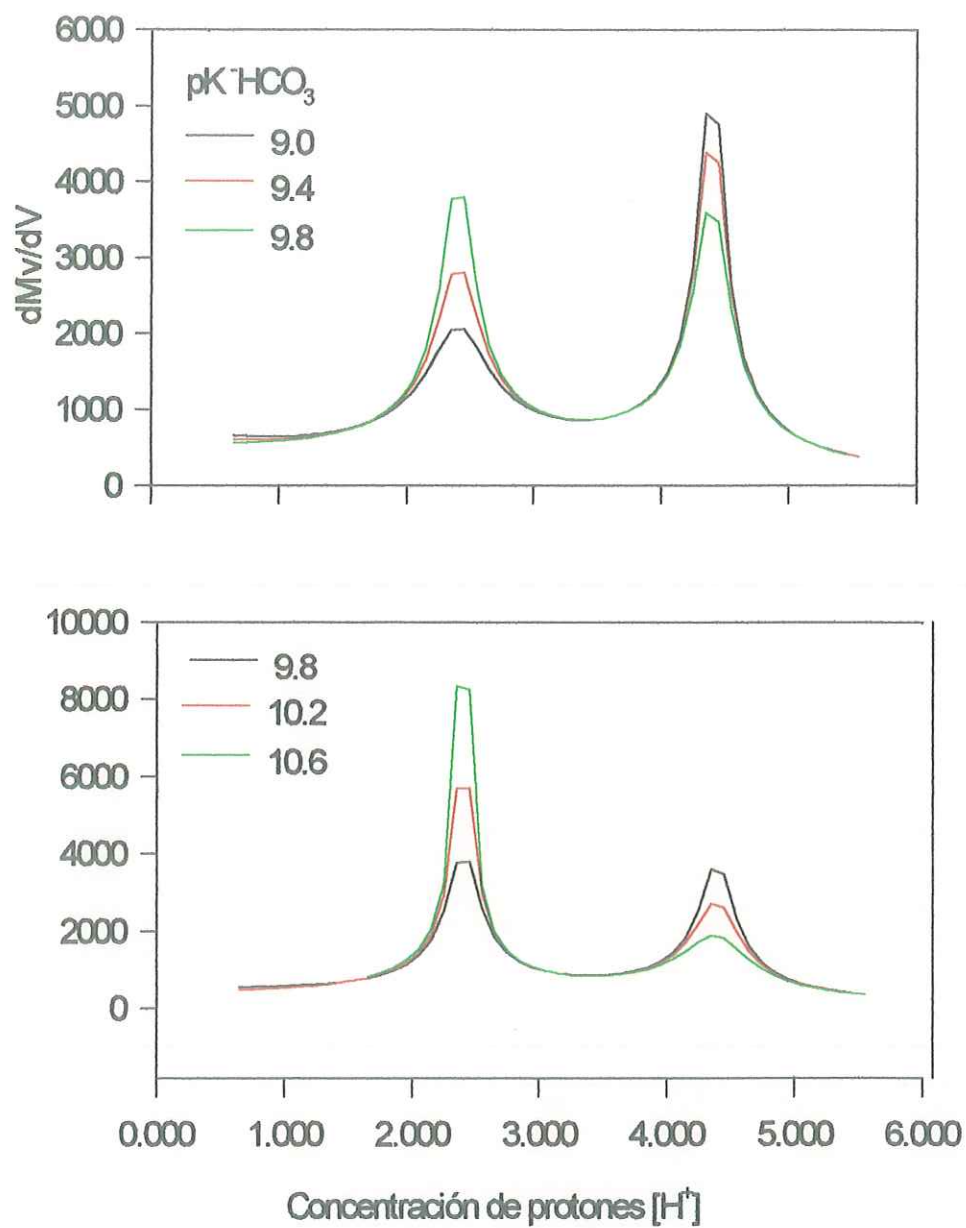


Fig. 9.- Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pK^{s} de HCO_3^- .

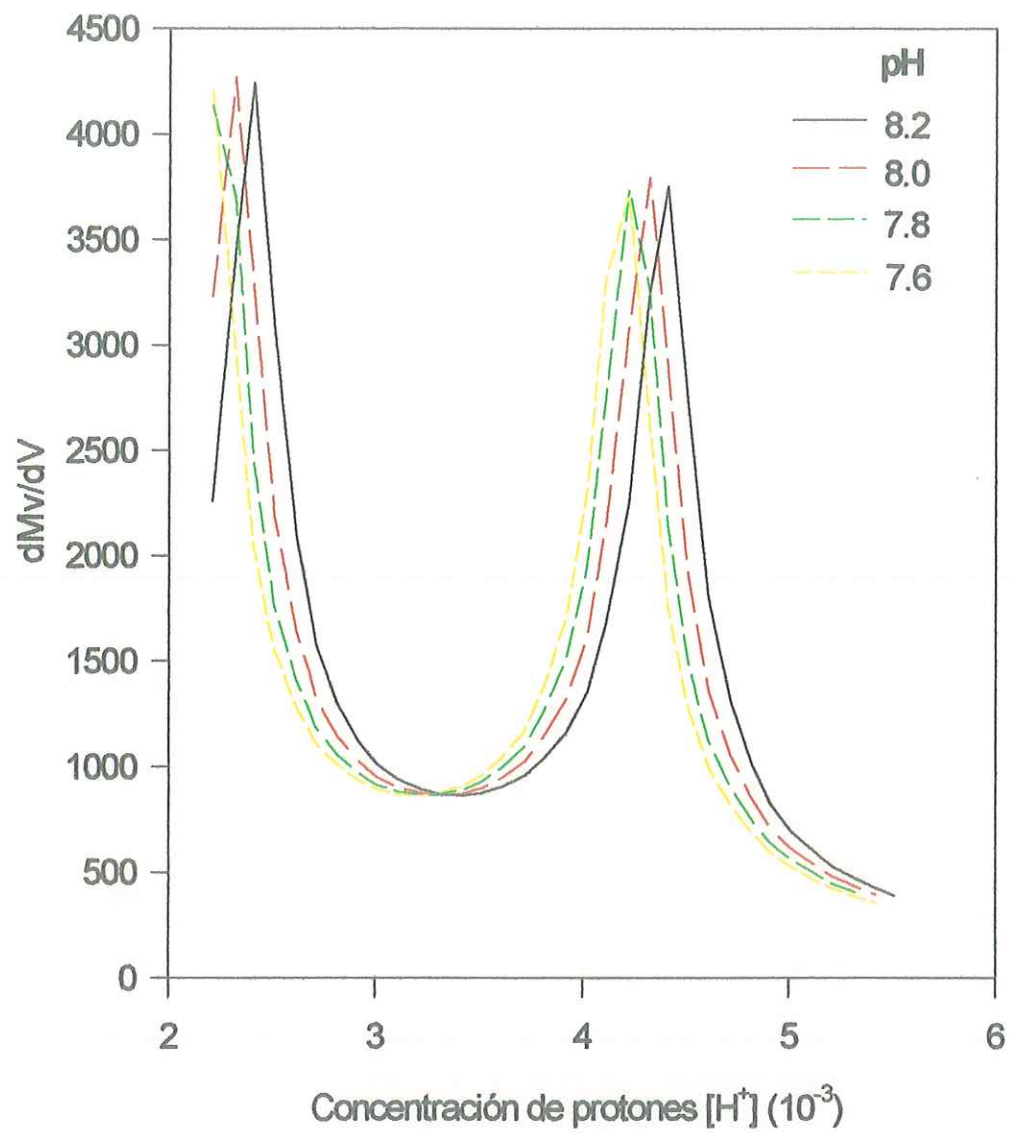


Fig. 10.- Titulaciones realizadas mediante el modelo a diferentes pH's.

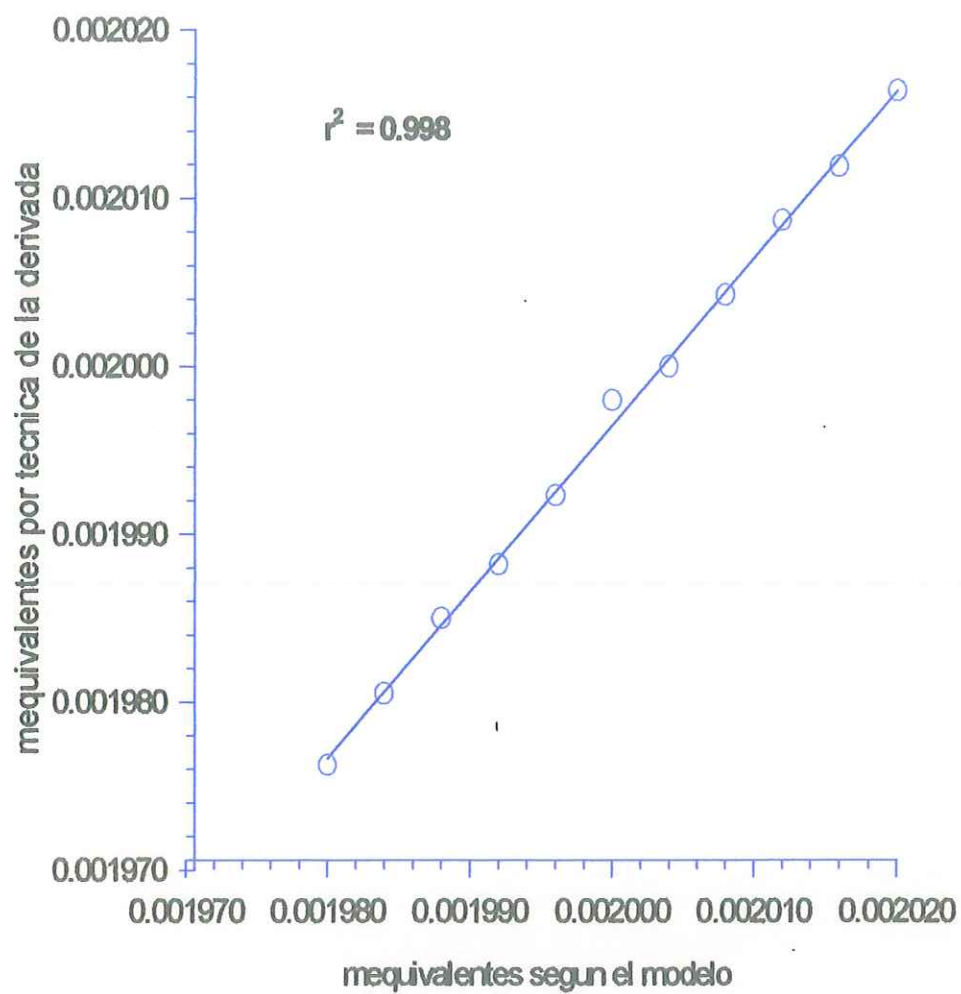


Fig.11.- Curva de titulaciones a diferentes concentraciones usando valores del modelo contra los obtenidos por la técnica de la derivada.

Tabla VII.-Curva de titulación que muestra la diferencia entre el valor dado por el modelo y el calculado usando la técnica de la derivada.

Concentración (mM). (Modelo)	CO₂ total (Calculado)	ΔCO₂total
1980	1976.3	3.7
1984	1980.5	3.5
1988	1985.0	3.0
1920	1988.2	3.8
1960	1992.3	3.7
2000	1998.0	2.0
2004	2000.0	4.0
2008	2004.3	3.7
2012	2008.7	3.3
2016	2011.9	4.1
2020	2016.4	3.6
		X= 3.49

Titulaciones Con el Modelo Simulando Ligandos Orgánicos:

Al modelo descrito anteriormente se le añadieron componentes con ligandos orgánicos, en el cual se estuvo dando valores diversos a las constantes dentro del intervalo señalado por Brewer y Bradshaw (1988) quienes señalaron el efecto de un protolito desconocido con pK's entre 7 y 9. Por ello se realizaron titulaciones en los que se le dieron valores a las constantes de 7.5 y de 8 a concentraciones de 1e-5, 1e-4, 3e-4, 6e-4 y 9e-4 Molar.

Resultados Del Modelo Orgánico:

El modelo entre sus componentes cuenta con ligandos orgánicos a los cuales se le puede cambiar el valor de la constante como se menciono anteriormente. Brewer Y Bradshaw (1988a) mencionan la presencia de un protolito con un valor entre 7 y 9 el cual provocaba

cambios en los valores medidos experimentalmente. Ante ello se estuvo titulando con el modelo con valores entre ese intervalo. La figura 12 muestra el efecto que pueden tener constantes orgánicas con valores en sus constantes de 7 y 8.5 usando distintas concentraciones. En ellos se puede observar el efecto que tienen sobre el tamaño del primer pico y algo que es importante es el provocar cambios en el pH cambiando por ende la At y además cambios en la concentración del CO_2T (tabla VIII).

Tabla VIII.-Titulaciones realizadas en el modelo usando componentes orgánicos con valores de pK's de 7 y 8.5. La concentración de carbonatos y de protones fue de 2000uM.

Concentración de ligando orgánico (M).	At ($\mu\text{equiv.}$)	CO₂ total (μM)	pH	$\Delta\text{CO}_2\text{T}$
0.0	2396.9	1995	8.1420	
1e-5	2405	1995	8.1506	0.0
1e-4	2498	2005	8.2162	-10.0
3e-4	2702	2019	8.3170	-24.0
6e-4	2998	2021	8.4154	-26.0
9e-4	3296	2016	8.4846	-21.0

La curva marcada como concentración 0.0 se inicio a un pH de 8.1, posteriormente a esta titulación se le incrementó paulatinamente las concentraciones de los ligandos, el pH fluctuó entre 8.1 de la primera curva a 8.48. La At por ende como se menciono sufrió cambios conforme se añadían mayores concentraciones del ligando (Fig.12). Al observar las respuestas mostradas en las titulaciones con el modelo, se puede ver que en las titulaciones realizadas en el estero, existen cambios en los tamaños de las curvas como en la At, siendo similar a lo encontrado en el modelo.

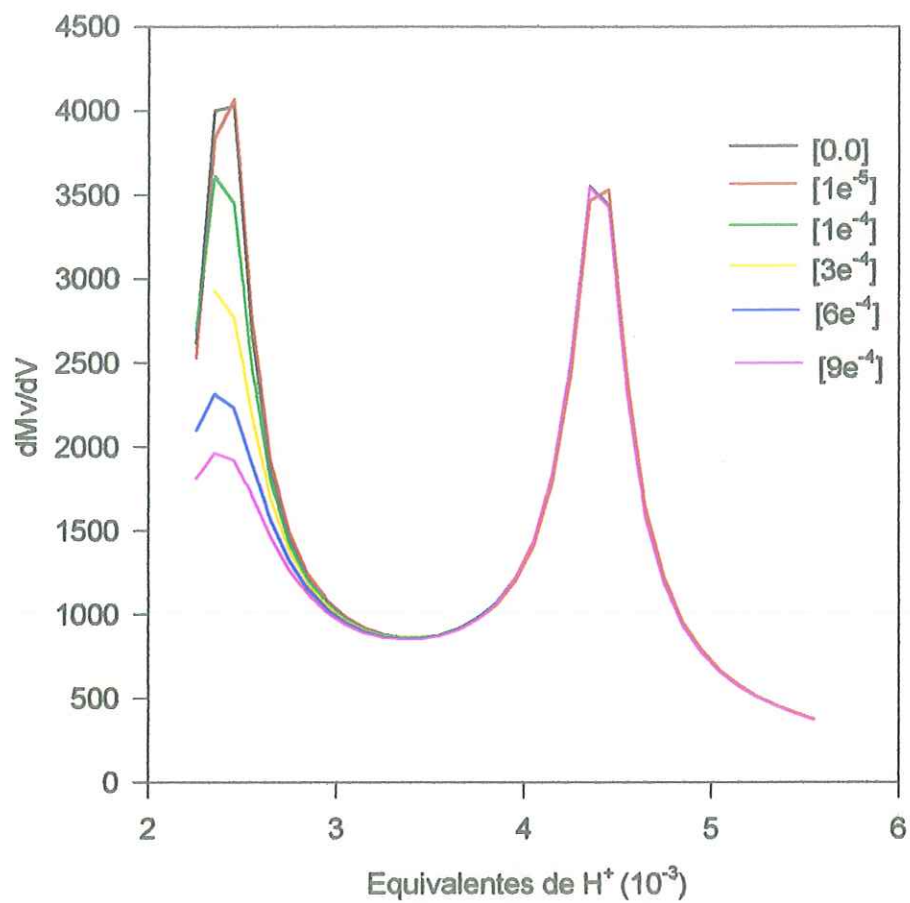


Fig. 12.- Titraciones realizadas mediante el modelo a diferentes concentraciones de un ligando orgánico con un pK entre 7 y 8.

CAPITULO V

Mediciones En Campo:

Se realizaron dos colectas de muestras en dos ambientes, uno estuarino como lo es el Estero de Punta Banda y otro oceánico en la Bahía de Todo Santos. En el estero se colectaron muestras superficiales en un mismo estado de marea, uno en la parte intermedia y otra en la región más interna y otro más fuera del estero en la costa. Esta colecta se efectuó de esta forma únicamente para observar los cambios ocurridos en la forma de los picos por la posible influencia de la materia orgánica ya que hemos observado un gradiente de concentración con tendencia a aumentar de la boca del estero hacia la parte interna del estero.

El muestreo en la bahía fue organizado por la Secretaría de Marina a bordo de la embarcación Francisco De Ulloa del 6 al 9 de octubre de 1994, en este trabajo se presenta únicamente un perfil localizado cerca del cañón submarino con una profundidad de 200 mts, en el cual se colectaron muestras a 1, 10, 25, 50, 100 y 200 mts. mediante una roseta con botellas Niskin, con el objeto de observar posibles cambios con respecto a la profundidad de los componentes del CO_2 .

Resultados De Mediciones En Campo:

En La figura 13 y 14 se observan cambios en los picos, tanto de carbonatos como el de bicarbonatos. Existe un efecto que se ve mas marcado en la forma de los picos principalmente en el ambiente estuarino. En el Estero de Punta Banda, se observan diferencias marcadas en los tres puntos en que se colectaron muestras. Cabe señalar que las diferencias en la salinidad (tabla IX) afectan la At , los valores de salinidad se incrementan hacia el interior del estero, así como el valor de CO_2 medido (Tabla IX). La forma de los picos como se menciono varían su tamaño, la forma de la curva obtenida de la zona costera (más oceánica) hacia la región más

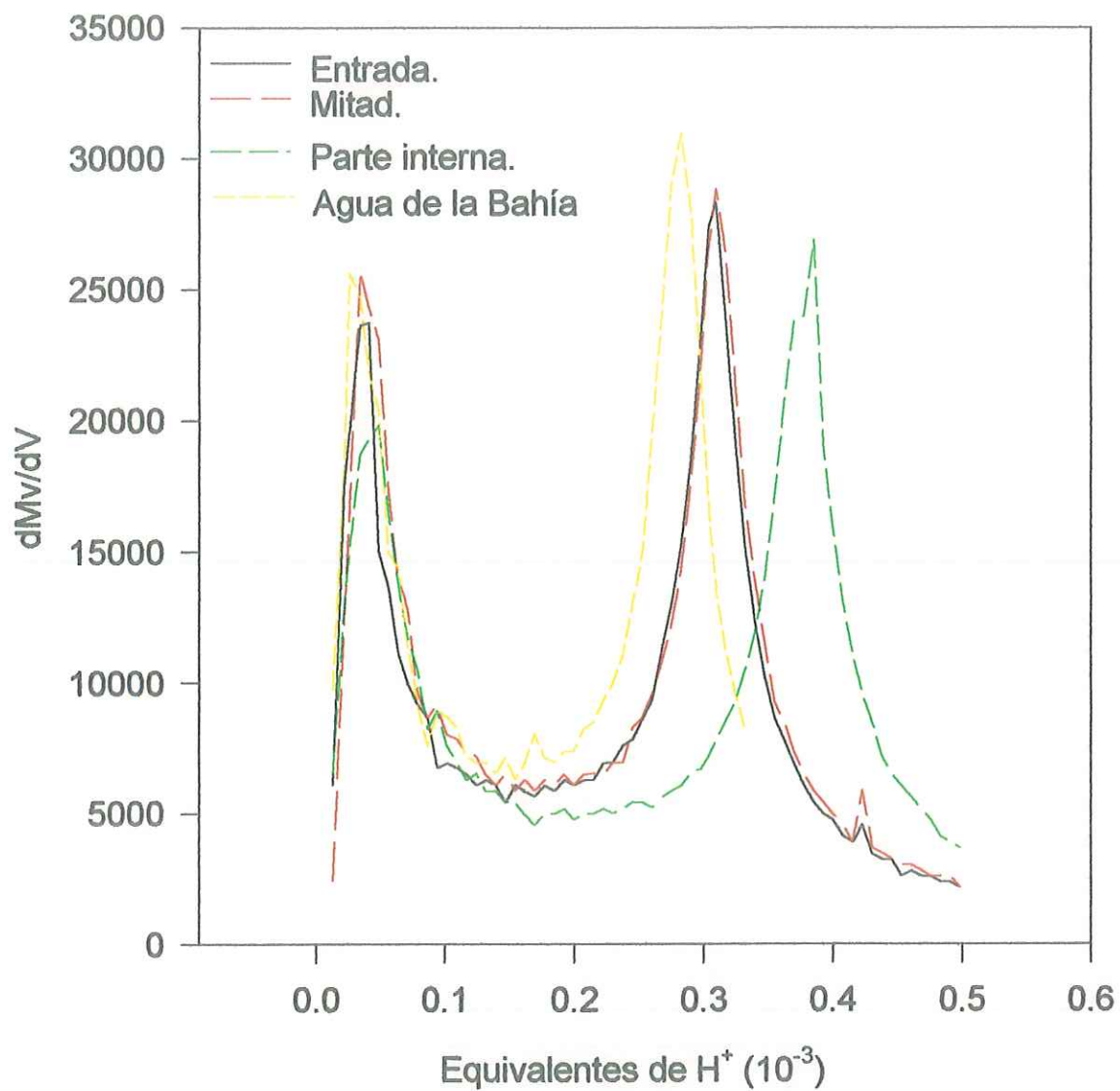


Fig. 13.- Grafico de tres titulaciones potenciométricas en áreas distintas del Estero de Punta Banda y una de la bahía usando la técnica de la derivada (NHCl= 0.3724).

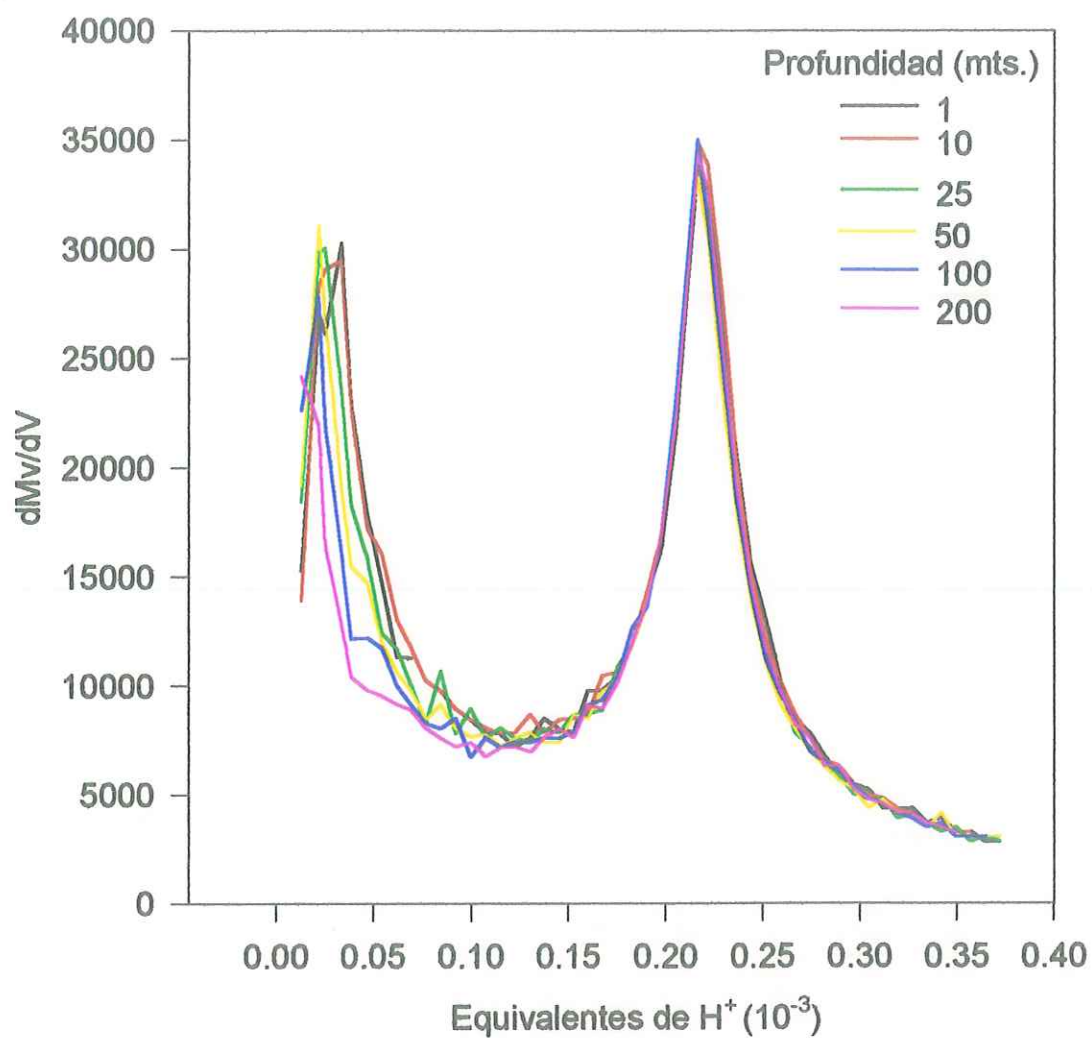


Fig. 14.- Gráfico usando la técnica de la derivada en un área cercano al cañon submarino en la Bahía Todos Santos.

interior, se observa la reducción de su tamaño de manera gradual en ambos picos; sin embargo, cabe señalar que el primer pico fue el que se observó como el más afectado, ya que, como se observa en la figura 13 si se compara la forma del primer pico de la zona interior con el de la zona costera a parte de la diferencia en tamaño, la curva es mas irregular. El coeficiente de variación en los análisis de esta región en los diferentes componentes, aumentan de 0.28 a 2.85% para la At, de 0.62 a 1.41% para CO₂t (Tabla IX); no se notan cambios de pH provocados por la región.

Tabla IX.-Titulaciones de muestras de agua de mar de dos localidades del Estero de Punta Banda y una de la costa en la bahía. At y el CO₂t son equiv. y moles por lt.

<i>Localidad</i>	<i>At</i>	<i>CO₂ total</i>	<i>pH</i>	<i>Coef. var. (%)</i>		<i>X</i>
				<i>AT</i>	<i>TCO2</i>	
Agua Costera ¹	2.351	2.124	8.032	0.28	0.62	8.079
Mitad del estero ²	2.406	2.169	8.008	0.38	0.69	8.008
Parte interior ³	3.030	2.703	8.007	2.85	1.41	8.007

¹ 10 muestras

² 3 muestras

³ 4 muestras

Las mediciones realizados en la bahía, se presenta en la figura 14 y 15. Por principio se puede observar mas regularidad en las formas de las curvas a diferentes profundidades, sobre todo en el segundo pico perteneciente al pK de los bicarbonatos. Los valores de At y CO₂t, se presenta en la tabla no. X; con el incremento en la concentración de CO₂t a mayor profundidad con un máximo de 2097 uM y mínimo de 1889 uM, el pH por el contrario presentó valores máximos superficiales de 8.24 y una tendencia a disminuir hacia los 200 mts., con un valor de 7.7, la At presentó un máximo superficial con una tendencia a disminuir hacia los 50 mts., posterior a esta profundidad se inició un aumento hacia los 200 mts. Es importante hacer notar

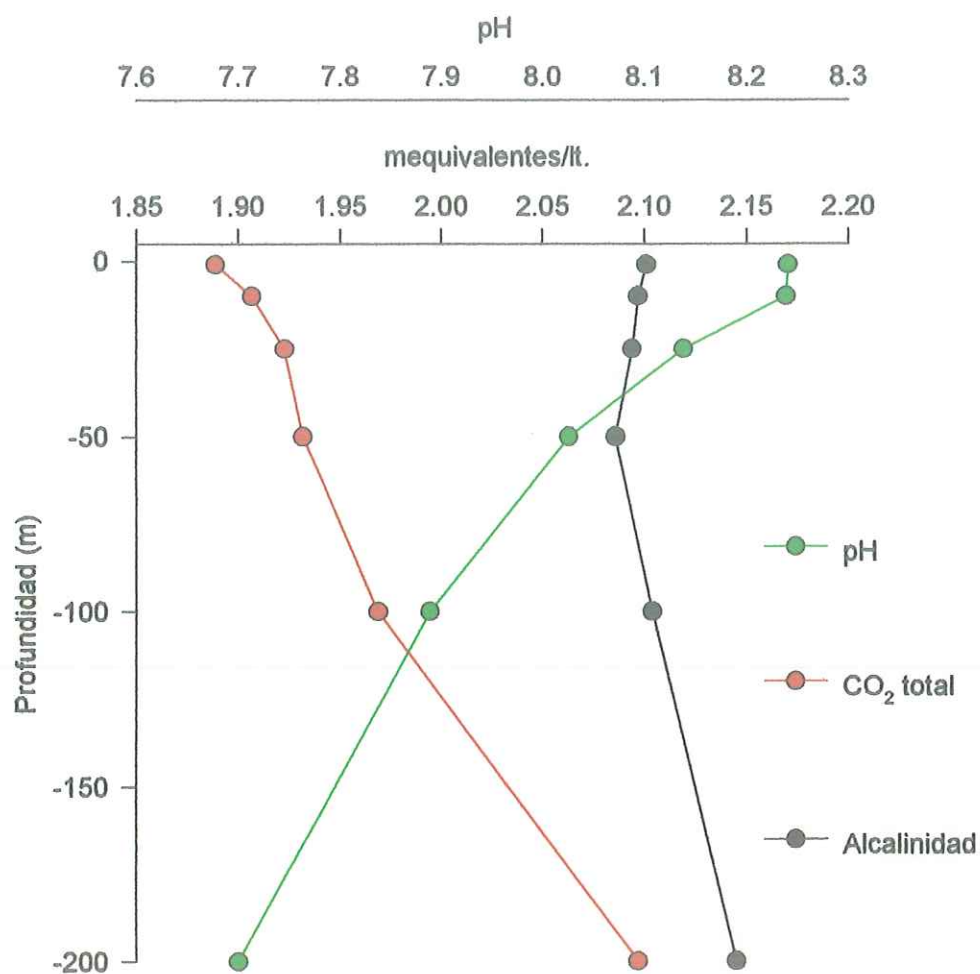


Fig. 15.- Perfil de los tres componentes del sistema del CO₂ en un punto cercano al cañón submarino en la bahía Todo Santos.

la ausencia de cambios con el segundo pico (Fig.14) y los cambios sufridos en el primer pico de acuerdo a la profundidad, así como también aunado al pH encontrado a la profundidad perteneciente. En el pH se puede ver, que juega un papel importante en las determinaciones, ya a 200 mts. se obtiene solo la mitad del primer pico, así como también el efecto de algo que provoca la disminución del tamaño del primer pico y cierta irregularidad en la forma.

Tabla X.- Muestras de un perfil vertical colectado en una estación en la Bahía Todos Santos. La At y el CO₂ total son equiv.moles por lt. de agua de mar respectivamente.

<i>Profundidad</i>	T°C	S‰	At	CO ₂ total	pH
1	19.0		2.101	1.889	8.241
10	19.1		2.097	1.907	8.239
25			2.094	1.923	8.138
50	14.0		2.086	1.932	8.261
100	11.2		2.104	1.969	7.889
200	9.80	34.06	2.145	2.097	7.701

Cabe señalar, que si se observan la forma de los picos obtenida de la muestra de la bahía y las obtenidas en el perfil de la bahía, caracterizan las típicas formas para agua más oceánica, usando la técnica de la derivada, donde el primer pico es ligeramente menor al segundo pico de los bicarbonatos. Lo anterior no se observa en las curvas obtenidas en la zona del estero, ya que como se mencionó en esa zona ambos picos sufrieron cambios.

Titulaciones Experimentales Con Sustancias Orgánicas:

Se usaron sustancias húmicas de río, para ello se preparó agua de mar sintética con la cual se realizaron estándares de 3, 6, 8, 12, 15 mg/lt . Además, se realizó un experimento similar al anterior, pero usando agua de mar filtrada usando en esta ocasión estándares con

sustancias húmicas y estándares con sustancias fúlvicas. En ambos casos, se analizaron blancos preparados en agua sintética o solo con agua de mar filtrada.

Resultados Con Sustancias Orgánicas:

Las sustancias húmicas usadas no interfirieron tal y como se observa en las titulaciones para las zonas costeras. La figura 16 muestra las titulaciones; el blanco tuvo una forma más pequeña en su curva comparado con las muestras con sustancias húmicas. Se observa una clara respuesta similar en las muestras con sustancias orgánicas. Ni el primer pico ni el segundo denotan alguna respuesta clara, la única fue el cambio, pero en el mismo sentido de los estándares usados. Esto mismo ocurrió con las sustancias fúlvicas y húmicas al ser titulados pero estas en vez de estar en un medio sintético, fueron puestas en agua de mar filtrada (Fig.17). La titulación mostrada en la figura 17, permite ver el comportamiento similar al experimento realizado en agua de mar sintética, el blanco presentó una forma más pequeña que, las muestras con las sustancias orgánicas. Algo que fue claro en la curva realizada en agua sintética, fue el cambio en los tres componentes medidos; el pH, la At y el CO₂t fueron diferentes a las muestras con sustancias fúlvicas, mientras que dichos valores fueron muy similares entre sí (Tabla XI).

Tabla XI.-Titulaciones de muestras de agua de mar sintética usando concentraciones de sustancias húmicas. El estandar de carbonato de sodio fué de 0.004M en una solución de NaCl con fuerza iónica de aproximadamente 0.7. La At y el CO₂ total son equiv.y moles por lt. de agua de mar.El blanco no se consideró en los cálculos.

Concentración de sust. húmica (mg/lt)	At	CO₂ total	pH
Bco	3.814	2.035	10.143
3	3.764	1.960	10.258
6	3.769	1.970	10.276
9	3.754	1.950	10.262
12	3.750	1.950	10.274
15	3.794	1.950	10.294

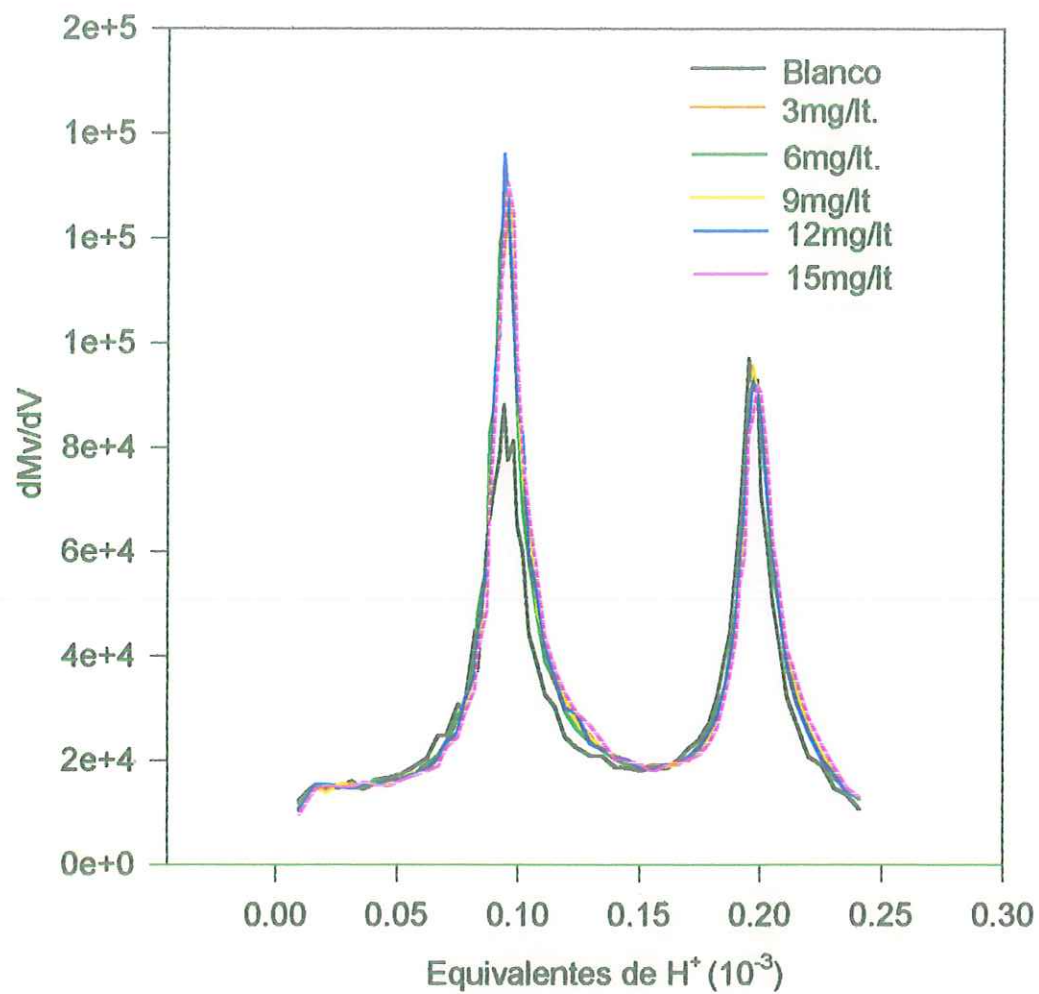


Fig. 16.- Grafico de titulaciones potenciométricas en agua sintética de mar usando sustancias húmicas y usando la técnica de la derivada.

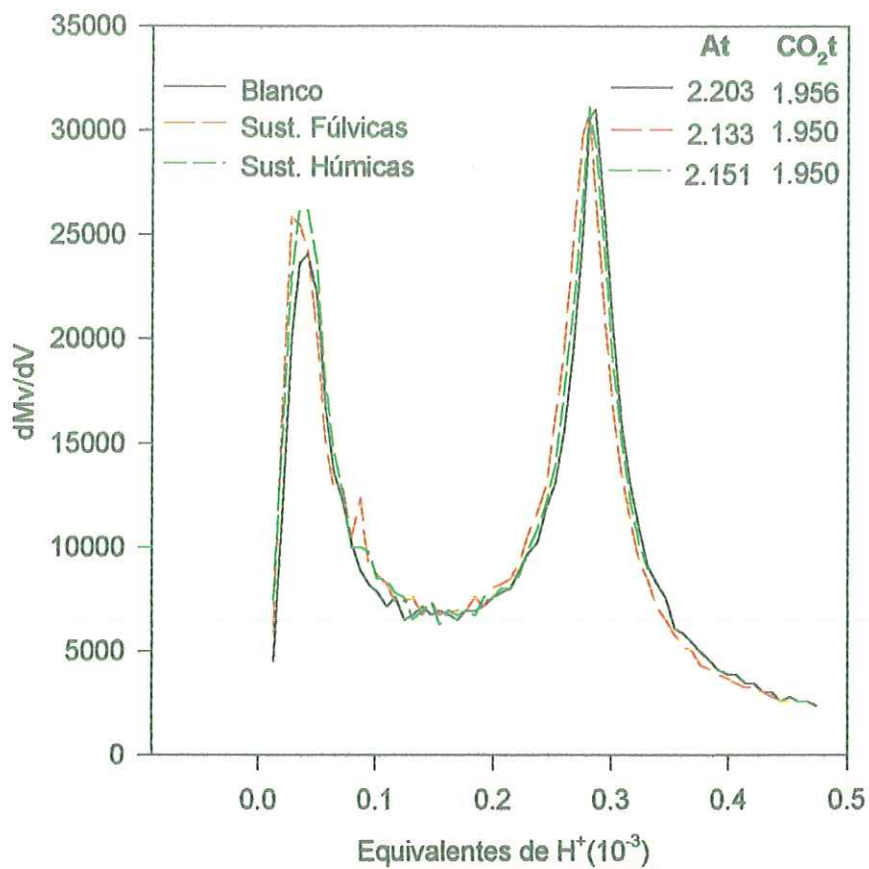


Fig. 17.- Grafico de tres titulaciones potenciométricas en agua de mar filtrada con sustancias húmicas y fúlvicas. a una salinidad de 33.75 ‰ y con una concentración de 10 mg/lit ($N_{HCl} = 0.3724$).

CAPITULO VI

Discusiones:

Escalas de pH

Culberson (1981) en su trabajo habla de los pros y contras de las escalas de pH. En el caso de la escala NBS, su principal desventaja que se menciona, es la irreproducibilidad del líquido de potencial de unión entre los amortiguadores y el agua de mar. Las escalas de protones libres y protones totales tienen por ventaja, el minimizar el problema del potencial de unión, ya que utilizan amortiguadores preparados en agua sintética de mar y además incrementan la precisión en mediciones de pH en agua de mar. Sin embargo, las escalas anteriores tienen desventajas cuando se trata de medir en estuarios, en los cuales ocurren muchas de las reacciones importantes que controlan los océanos. Por lo que, en zonas como esa se utilizaría la escala NBS y por lo tanto esto significaría que oceanógrafos utilizarían una escala distinta a los geoquímicos y bioquímicos. No obstante Whitfield et al. (1985) y Butler et al. (1985) reportan que para la escala de protones totales la magnitud de error involucrada usando un amortiguador de 35 ‰ en zonas con salinidades de 33 a 37 son probablemente menores a 0.005 unidades de pH.

¿Por qué es importante definir la escala de pH? Es de gran importancia, no porque de esta pudiera depender en algo la medición de A_t ó CO_2^t , sino por que la medición de pH es importante por sí misma ya que es considerada como una de las variables maestras. A lo anterior se le suma que al combinarlo con la A_t ó el CO_2^t se puede obtener la presión parcial del CO_2 , y así tener los cuatro componentes del sistema que caracterizan el sistema del CO_2 .

¿Qué escala usar y por que? No es sencillo decidir conociendo los antecedentes y sobre todo observando el tiempo que tiene de conocerse el pH y que todavía actualmente se proponen nuevas escalas, amortiguadores y constantes. Sin embargo, una buena opción es la propuesta de Dickson (1993), quien evaluó la fuerza electromotriz de datos de Bates y colaboradores para varios amortiguadores (Rammette et al., 1977; bates y Calais, 1981; Czerminski et al., 1982; Bates y Erickson, 1986) usando la escala de protones totales. El propone una ecuación que, puede ser usada para calcular el pH de amortiguadores de agua de mar 0.04M, para varias temperaturas y salinidades. De esta manera, es posible usar los amortiguadores de una forma más práctica y confiable en las mediciones de pH usando la escala de protones totales. Millero et al (1993), además muestran en base a lo anterior la posibilidad de usar amortiguadores para calibrar sistemas potenciométricos y espectrofotométricos para medir el pH del agua de mar.

El pH es una variable de gran importancia en la oceanografía, en la que aparte de reflejar los estados termodinámicos de varios sistemas ácido-base, particularmente el sistema del CO₂, es un indicador de procesos biológicos como producción y respiración. Recientemente, autores como Millero et al (1993); Dickson (1993) pretenden motivar a investigadores a realizar mediciones de pH debido a su importancia y por las nuevas posibilidades explicadas anteriormente. Mackey et al., (1989); Dickson (1993a) y (1993b) retoman ideas de Fuhrmann y Zirino, 1988 y muestran las aplicaciones oceanográficas de información generada en sistemas de flujo continuo para pH usando electrodos. En ese trabajo Fuhrmann y Zirino, 1988 muestran que el pH no solo provee de información biológica, sino que también física; ya que muestran una clara correlación entre el pH, la clorofila y la temperatura.

Modelo Inorgánico:

Es importante el uso de modelos como el utilizado, ya que permiten entender mejor el sistema de interés. Este tipo de modelos trabaja solo usando los constituyentes principales. Morel, (1993) en su libro menciona que para estudiar la complejación de los constituyentes mayores del agua de mar, es suficiente considerar los componentes que participan que sumados representan un 99%.

La tabla VI muestra las constantes termodinámicas corregidas por el efecto de la fuerza iónica mediante coeficientes de actividad. El usar constantes termodinámicas, permite resolver el problema de equilibrio formulando un balance de masas y ecuaciones de ley de masas apropiados. Estos coeficientes son elegidos de bibliografía o usando la ecuación de Davies modificada, como fue el caso en este trabajo.

Las titulaciones realizadas con el modelo dan muestra de que, efectivamente son una verdadera herramienta que permiten aprender del sistema de carbonatos. En esta parte del trabajo, se supone un sistema meramente inorgánico y como se mencionará a continuación faltan cosas que aprender aún en sistemas ideales como estos.

La figura 14, muestra la forma que tienen muestras de agua de mar ante una titulación, la figura 7, hace lo mismo solo que la fuente es el modelo. Si bien el método gráfico que se propone en este trabajo implica diferencias en las distancias de los picos y el modelo trabaja muy bien en esta parte, cabe señalar que existen diferencias en cuanto al tamaño de los picos. En las figuras 7, 8 y 9 se cambiaron los valores de las constantes que previamente se encontró afectaban el tamaño de los picos. Los resultados encontrados, en contraste con lo que se

encuentra en la naturaleza, sugiere que los valores de una de las constantes no es muy adecuada y pudiera estar relacionadas con la constante de HCO_3^- ó Na_2CO_3 ya que variando el valor pueden tener la forma observada en la naturaleza. La fuente de estas constantes fueron obtenidas de Morel, (1993), el cual trabaja en la escala de protones libres. Lo anterior se hizo usando las constantes de Dickson (1981) de la misma escala y los resultados son similares a lo mostrado en la gráfica 6 para valores de NaHCO_3 de 9.21.

En la fig. 10 se puede observar el efecto que pudiera tener el pH según el modelo sobre las determinaciones de los diferentes componentes del sistema,. Como se esperaba la Al cambia su valor y es dependiente del pH; sin embargo, en el caso del CO_2 no ocurre así, ya que la distancia entre los picos es la misma, lo que se puede observar es como una región del primer pico va desapareciendo conforme el pH disminuye. Esto mismo se encontró en los datos de la bahía en el perfil de 200 mts. (Fig. 14 y 15), el cual es el resultado de como el carbonato está siendo transformado a bicarbonato.

El realizar determinaciones a partir de datos ideales que se comportan como agua de mar, pero con componentes ideales generados en un modelo, permite evaluar el máximo alcance ó exactitud esperado mediante el método gráfico propuesto en este trabajo.

En la figura 14, se puede observar que existe una buena correlación entre los puntos generados en la titulación en el modelo y los obtenidos por la técnica de la derivada. En los resultados se mencionó la diferencia promedio que fue de $3.49 \mu\text{M}$. Sin embargo, a valores de $2000 \mu\text{M}$ generados en el modelo, usando el método gráfico, se obtuvo una diferencia de solo $2 \mu\text{M}$. No se tiene bien claro la razón que este resultado sea más preciso siendo que, existe diferencia de tan solo $4 \mu\text{M}$ por arriba y por debajo de este valor. Se cree que en este punto las constantes termodinámicas usadas estén jugando un papel importante, y pudiera pensarse que

algunas constantes estén ajustadas con constantes condicionales a valores de $2000\mu\text{M}$ ya que, es una concentración reportada como característica del agua de mar (Garrel y Thompson, 1962).

Materia Orgánica:

En el programa GEOSEC en los setentas como se mencionó en los antecedentes, Bradshaw y Brewer (1988b) reportan la posible presencia de un protolito desconocido, como causa de la diferencia en las mediciones en los datos de CO_2 total obtenidos por potenciometría y coulometría, así mismo en un perfil vertical esta diferencia prevaleció en los primeros 900 mts. posterior a ellos esta diferencia disminuía notablemente. Si bien Millero et al (1993) menciona que tal protolito no existe y que el error fue debido a problemas con la respuesta Nernstiana de los electrodos utilizados, no se puede descartar la posibilidad de que dichos protolitos desconocidos, o mejor dicho la materia orgánica tenga una participación ó interferencia en las determinaciones.

En los periodos de prueba en los que se realizaron titulaciones utilizando agua de mar colectada directamente en las costas de la bahía, se pudo observar con claridad como la forma de los picos usando la técnica de la derivada cambiaban de tamaños, cuando las muestras eran colectadas en marea baja comparadas con los analizados en marea alta. Los picos disminuían, pero se mantenían en la misma posición. El análisis de muestras en tres áreas del Estero de Punta Banda (Fig.7 y 8), se realizó en un mismo estado de marea, las tres áreas se caracterizan por tener distinto contenido de materia orgánica. Análisis de muestras de carbón orgánico total mediante la técnica de combustión directa en estos lugares muestran una tendencia incrementarse con valores de 1, 3 y 12 mg/lit de la boca hacia la parte más interna del estero. En

la figura 13, se puede ver la influencia de la materia orgánica sobre los dos puntos de inflexión y su influencia sobre los uno de los picos en la figura 14, aunque la diferencia en la salinidad podría pensarse que también interviene, sin embargo, su efecto principal es sobre la distancia entre los dos picos. Por ello se realizó una serie de titulaciones en los cuales, se utilizó agua de mar sintética con concentraciones de sustancias húmicas (Fig. 16).

Se puede observar el cambio ocurrido del blanco con respecto a las muestras con sustancias húmicas, en los que existen cambios en los tres componentes medidos, sin embargo, entre las muestras analizadas con sustancias húmicas los valores de alcalinidad y CO_2 no cambiaron, solo se observan pequeños cambios en el segundo pico y más marcado es en el primero. Se puede pensar que el hecho de intervenir de mayor forma en el primer pico es que, el pK de las sustancias húmicas utilizada tiene en esa región compuestos con valores de pK's similares al de los carbonatos. La figura 17 muestra lo que ocurre al comparar titulaciones con sustancias húmicas, fúlvicas y un blanco. El medio utilizado en esta, parte fue agua de mar filtrada, y sin embargo, se puede ver los cambios que se han venido discutiendo con anterioridad aun cuando son muestras con la misma salinidad.

TECNICA AUTOMATIZADA:

Los análisis que normalmente se realizan en campo son pocos y entre esos pocos se efectúan análisis pertenecientes a la hidrología básica. El Winkler en la determinación de oxígeno, la salinidad por conductividad, clorofilas por fluorescencia y nutrientes si se cuenta con un sistema de flujo continuo. El sistema que se presenta en este trabajo, cuenta en un alto potencial en este aspecto; su rapidez en las determinaciones y su precisión la convierten en

herramienta de fácil uso y alta confiabilidad, pudiéndose utilizar como una variable más para ser usada y medida dentro de la hidrología básica.

¿Qué es lo que a este sistema lo hace diferente de otros como el de Edmond (1970) y el de Bradshaw y Brewer (1988)? Básicamente son tres cosas: El diseño de la celda, la técnica de la derivada y la medición de tres componentes del sistema del CO_2 . Por un lado la celda, la cual no es más que el producto de varias pruebas y modificaciones realizadas con otros tres diseños más. En ellas se estuvo buscando un diseño que cumpliera con varios requisitos como: fácil llenado, mínimo efecto por burbujas, un volumen cuantificable, fácil manipulación y una forma tal, que permitiera fácil limpieza. Este último punto que es de gran importancia y muy probablemente la diferencia con respecto a otras celdas, ya que permite obtener buenas mediciones de pH, CO_2 y At (Tabla IV y V). La celda utilizada en los viajes del GEOSEC cuenta con un sistema de llenado automático que no permite realizar limpiezas durante los análisis (Com. Pers. Alberto Zirino), esto afecta la medición del pH y la At, ya que después de cada titulación una parte del CO_2 liberado al llevar la muestra de un pH 8 a 4, es probablemente adsorbido en las paredes de la celda (Com. Pers. Alberto Zirino). Esto se pudo observar claramente en este trabajo, al intentar solo con enjuagues conseguir iniciar a un mismo pH de una misma réplica. Ante esto se optó por realizar dos enjuagues y un secado con aire caliente. Se sugiere el aire caliente ya que aporta rapidez en el secado y en este trabajo dio buenos resultados al usarse entre los dos enjuagues.

En cuanto a la técnica de la derivada, cuenta con la ventaja principal de formar dos picos, que representan los puntos de equivalencia obtenidos mediante un sistema sencillo de graficado usando la fem y los mililitros de ácido gastados. La técnica de la derivada presenta además, mucha sensibilidad, la cual es reflejada en las alturas de los picos. Este efecto pudiera ser fuente de información relacionada con la materia orgánica y que queda como un punto que pudiera estudiarse. Relacionado a la precisión como se observó en las tablas III, IV y V, las

aplicaciones de el sistema que se realizó en este trabajo, permiten ser muy variadas desde mediciones en zonas oceánicas hasta sistemas costeros, en sistemas de cultivos de microalgas hasta sistema de cultivo de bacterias; ya que los cambios provocados en el sistema de carbonatos por organismos, son lo suficientemente grandes como para ser detectados en este tipo de sistemas. La precisión para la At va desde 0.15 a 0.3% en la que cabe destacar que la precisión medida en el estándar certificado es comparable con la precisión reportada hasta el momento (tabla I). En el caso del CO_2 es aproximadamente tres veces más alto que lo reportado usando la técnica de Gran Modificado. Sin embargo, cabe destacar que los mismos datos obtenidos en las titulaciones del estandar certificado, procesados con el programa de la Gran Modificada generan, valores de precisión comparables con los reportados en la bibliografía. La diferencia fue solo en el tratamiento de los datos. La exactitud respecto a el estándar certificado muestra algunos puntos importantes, como se observa la tabla III los promedios en ambos métodos refleja una diferencia de 69 μmoles mayor en la Gran. Sin embargo, comparando estos valores con respecto al valor de referencia la técnica de la derivada esta 32.5 μmoles por debajo y la Gran esta 36.5 μmoles por arriba del valor. La pregunta es por qué si en datos ideales los resultados son tan cercanos en ambas determinaciones, en datos experimentales no ocurre así? Los datos de At como se puede observar tuvieron una diferencia de solo 4 μmoles el cual es una valor aceptable.

La técnica Gran Modificada aún cuando fue mas precisa en los cálculos de los estándares tiene algunos inconvenientes que hacen que no sea muy versátil. Debido a que no contempla la contribución por otros componentes como: boratos, sulfatos, silicatos, fosfatos y fluoruros (Fig.1) (Dyrssen y Sillin, 1967; Edmond, 1970; Dickson, 1981; Johansson y Wedborg, 1982), y que por ello, deba de ser corregida usando constantes condicionales. Esto, considero

es una desventaja, ya que dichas constantes no son constantes a pH bajos y además dichas constantes no se sabe que tan confiables son en sistemas distintos como zonas costeras, aguas subterráneas o sistemas de cultivo. Además de lo anterior, se le suma que dentro de los cálculos que se realiza con esta técnica, requiere calcular primero la pendiente, pero a partir de la curva de titulación. Esto hace que en resumen sea muy dependiente de varios factores. Como ejemplo del efecto de las constantes sobre los cálculos en la A_t y el CO_2t , son los resultados obtenidos a partir de un archivo de datos generados en un programa conocido como HALTAFALL. Este archivo de datos facilitado por el Dr. Andrew Dickson, muestra las condiciones en las cuales se generó como: la salinidad, la temperatura, el volumen de la muestra, la concentración del ácido y la densidad. Por lo anterior, fue posible calcular los valores de A_t y CO_2t , usando su programa de Gran Modificada utilizando dos series de constantes que él mismo facilitó. La diferencia entre las constantes, fue solamente que uno de los grupos era las más reciente y consideradas como muy precisas (Roy, 1993). La diferencia encontradas para el cálculo de CO_2t fue de aproximadamente $10\mu\text{moles}$, más alto con las constantes de Roy (1993) y de $2\mu\text{moles}$ en la A_t . La técnica de la derivada tuvo una diferencia en el valor del CO_2t de 7 y $10\mu\text{moles}$ respectivamente y en la A_t solo de 2 y $1\mu\text{moles}$.

Es importante señalar que usando la técnica de la derivada, habría dos aspectos en los que habría que mejorarla, una es el obtener mas puntos para el primer pico con un tiempo de estabilidad menor a 0.1 mv/seg con el fin de obtener una buena forma del pico que mejoraría la precisión y el buscar la mejor manera de obtener los picos aun cuando el pH de muestras sea menor a 7.8. En este último punto la adición de una base orgánica o el uso de la colulometría serían algunos de los posibles caminos.

Considerando lo anterior y ante la inquietud de diversos programas por conocer más acerca del sistema del CO_2 a nivel global, este sistema realizado en este trabajo, podría ser también una muy buena opción en la medición de los diferentes componentes del sistema del CO_2 en zonas costeras, ya que al contar con tres componentes del sistema del CO_2 se pueden elegir las dos más precisas para calcular el cuarto componente que sería el PCO_2 . Países que no cuentan con altos recursos económicos con los medios para realizar mediciones usando cromatografía, coulometría o sensores ópticos pudiera ser una buena opción para ellos; ya que una ventaja mas aparte de no ser costoso y de ser preciso, es el de no requerir una persona altamente capacitada para usar este sistema.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, L. G. and M. Wedborg., 1985. Comparison of potentiometric and photometric titration methods for determination of alkalinity and total carbonate in seawater. *Oceanol. Acta* 8: 479-483.
- Bates, R.G. 1964. Determination of pH. John Wiley and Sons, Inc., New York
- Bates, R.G. y Culberson, C.H., 1977. Hydrogen ions and the thermodynamic state of marine systems. In: N.R. Andersen y Malahoff (Editor), *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans*. Plenum, New York, NY, pp. 46-61.
- Bradshaw, A.L. and Brewer, P.G., 1988a. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 1. Presence of unknown protolyte (s)? *Mar. Chem.*, 23: 69-86.
- Bradshaw, A.L. and Brewer, P.G., 1988b. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. 2. Measurements on standard solutions. *Mar. Chem.*, 24: 155-162.
- Bradshaw, A.L., Brewer, P.G., Shafer, D.K. y Williams, R.T., 1981. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity by potentiometric titration in the GEOSECS program. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55: 99-115.
- Bradshaw, A.L., Brewer, P.G., Shafer, D. and Williams, R.T., 1986. Measurements of total carbón dioxide and alkalinity by potentiometric titration in the GEOSEC program. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55: 99-115.
- Broecker, W.S. y T.H. Peng, 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio Press, Palisades, New York.
- Butler R. A., A. K. Covington y M. Whitfield 1985. The determination of pH in estuarine waters.II:Practical considerations. *Oceanologica Acta* 8, 433-439.

- Butler, J.N., 1992. Alkalinity titration in sea water: how accurately can the data be fitted by an equilibrium model?. *Marine Chemistry*, 38: 251-282.
- Culberson, C.H., 1981. Direct potentiometry. En: M. Whitfield and D. Jagner (Editor), *Marine Electrochemistry*. Wiley, New York, NY, pp. 188-261.
- DeGrandpre, M.D., 1993. Measurement of Seawater PCO_2 Using a Renewable-Reagent Fiber Optic Sensor With Colorimetric Detection. *Analytical Chemistry*, 65: 331-337.
- Dickson, A.G. y Riley, J.P., 1979. The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titration with strong base. I. The ionic product of water- K_w . *Mar. Chem.*, 7: 89-99.
- Dickson A.G, 1981. An exact definition of total alkalinity and procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28, 609-623.
- Dickson A.G. 1984. pH scales and proton-transfer reaction in saline media such as sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 48,pp. 2299-2308
- Dickson y Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constant for dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.*, 37A(5): 755-766.
- Dickson A.G. 1990a. Standard potential of the reaction $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ and standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic seawater from 273.15K to 318.15K. *J Chem. Thermodyn.*, 22(2):113-127.
- Dickson, A. G., 1990b. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 K to 318.15K. *Deep-Sea Res.*, 37A(5): 755-766.
- Dickson A.G. 1993a pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research* 40, 107-118.
- Dickson A.G. 1993b. The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry* 44, 131-142.

- Dickson A.G. y Catherine Goyet 1994. Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water; version 2.(manuscrito no publicado).
- Dyrssen, D., 1965. A gran titration of sea water on board Sagitta. Acta Chem. Scand., 19:1265.
- Dyrssen, D. and Sillen, L.G., 1967. Alkalinity and total carbonate en sea water: aplea for P-T independent data. Tellus, 19: 113-121.
- Dyrssen, D., 1975. Constituent interactions in seawater. Proc. Anal.Div., Chem. Soc., 12:112-115.
- Edmond, J.M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. Deep-Sea Res., 17: 737-750.
- Fuhrmann, R. y Zirino, A., 1988. High resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. Deep-Sea Res., 35: 197-208.
- Garrels, y M. E. Thompson. 1962. A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. Amer. J. Sci. 260: 57-66.
- Hansson, I., 1973a. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. Deep-Sea Res., 20: 461-478.
- Hansson, I., 1972b. A new set of pH scales and standard buffers for sea water. Deep-Sea Res., 20: 479-491.
- Hansson, I. y Jadner, D., 1973. Evaluation of the accurancy of Gran plots by means of computer calculations: application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. Anal. Chim. Acta, 75: 363-373.
- Holligan P.M. y Boois, 1993.Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone. Science Plan. Global Change Report No. 25.

- Johansson O. and M. Wedborg, 1982. On the evaluation of potentiometric titration of sea water with hydrochloric acid. *Oceanologica Acta*, 5, 209-218.
- Johnson, K. M., A. E. King, and J. McN. Sieburth. 1985. Coulometric TCO₂ analysis for marine studies; an introduction. *Mar. Chem.* 16: 61-82.
- Khoo, K.H., Ramette, R. W., Culberson, C.H. y Bates, R.G., 1977. Determination of hydrogen ion concentration in seawater from 5 to 40°C: standard potentials at salinities from 20 to 45 ‰. *Anal. Chem.*, 49: 29-34.
- Millero, F.J., 1986. The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 839-874.
- Millero F.J., J.-Z. Zhang, S. Fiol, S. Sotolongo, R.N. Roy, K. Lee y S. Mane 1993. The use of buffers to measure the pH of sea water. *Marine Chemistry* 44, 143-152.
- Millero, F. J., Mary L. Sohn., 1992. *Chemical Oceanography*. CRS Press. London. 269-319.
- Millero, F. J., 1994. The CO₂ system in seawater. *Sea Technology*. 17-20.
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59, No.4, pp. 661-677.
- Morel, M.M y Janet g. Hering, 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.
- Park, P. Kilho., 1969. Oceanic CO₂ system: An evaluation of ten methods of investigation. *Limnology and Oceanography*. vol 14,2, pp:179-186.
- Ramette, R.W., Culberson, C.H. y Bates, R.G., 1977. Acid base properties of tris (hydroxymethyl) aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Anal. Chem.*, 49: 867-870.
- Smith W. H. JR y D. W. Hood (1964) pH measurement in the ocean: A sea secondary buffer system. In: *Recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry*, Y. Miyake y T. Koyama, editors, Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan, pp. 185-202.

- Takahashi, T., 1977. Consistency of the alkalinity, total CO₂, PCO₂ and pH data obtained in the Pacific and Atlantic GEOSECS expeditions. GEOSECS Report, 42 pp.
- Takahashi, T., Broecker, W.S. y Bainbridge, A.E., 1981. The alkalinity and total carbon dioxide concentration in the world oceans. In: B. Bolin (Editor), SCOPE 226: Carbon Cycle Modelin. Wiley, New York, pp. 271-286.
- Takahashi, T., 1975. Carbonate Chemistry of sea water and calcite compensation depth in the oceans. In: W.V. Sliter, A.W.H. Be y Berger (Editors), Dissolution of Deep-Sea Carbonates. Cushman Found. Foraminiferal Res. Spec. Publ., 13: 11-26.
- Turner, D. R., M. Withfield and A. G. Dickson, 1981. The equilibrium spciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25oC and 1 atm pressure. *Cosmochimica Acta* . Vol. 45, pp: 881-1981.
- Weiss, R. F. 1981. Determination of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron chromatography. *J. Chrom. Sci.*, 19:611-616.
- Whitfield M., R. A. Butler y A. K. Covington 1985. The determination of pH in estuarine water I. Definition of pH scales and the selection of buffers. *Oceanologica Acta* 8, 423-432.
- Zirino A. 1975. Measurement of the apparent pH of seawater with a combination microelectrode. *Limnology and Oceanography*, 20, 654-657.
- Zirino A., Paul C. Fiedler y Robin S. Keir., 1988. Surface pH, satellite imagery and vertical models in the tropical ocean. *The Science of the Total Enviroment*. 75, 285-300.

APENDICE

PROGRAMAS UTILIZADO PARA COMUNICARSE CON EL TITULADOR AUTOMATICO Y LA COMPUTADORA

```

CLS
SCREEN 2
KEY OFF
INPUT "NAME OF DATA FILE"; JOE$
CLS
GOSUB 100
OPEN "COM1: 2400,E,7,1" FOR INPUT AS #1
OPEN JOE$ + ".PRN" FOR OUTPUT AS #2
  FIRST$ = "ABCD"
10 LINE INPUT #1, A$
  VA1$ = MID$(A$, 3, 7)
  VA2$ = MID$(A$, 12, 8)
  LET1$ = MID$(A$, 20, 2)
  SECOND$ = VA2$
  IF LET1$ = "ml" THEN 15 ELSE 10
15 IF VAL(SECOND$) < VAL(FIRST$) THEN 10
  VA1 = VAL(VA1$)
  VA2 = VAL(VA2$)
  PRINT #2, VA1, VA2
  X = 60 + (179.7) * VA2
  Y = 120 - VA1 / (2.5)
  CIRCLE (X, Y), 2
  FIRST$ = VA2$
  GOTO 10

100 REM "SET TITLE OF GRAPH"
  L$ = "Mv vs. MI de HCL"
  LOCATE 3, (85 - LEN(L$)) / 2
  PRINT L$
  LINE (60, 177)-(599, 177)
  LINE (60, 177)-(60, 1)
  FOR I = 87 TO 599 STEP 27
  LINE (I, 175)-(I, 179)
  LINE (195, 174)-(195, 182)
  LINE (465, 174)-(465, 182)
  LINE (330, 172)-(330, 184)
  LINE (599, 172)-(599, 184)
  NEXT I
  FOR J = 0 TO 177 STEP 8.5
  LINE (56, J)-(63, J)
  LINE (50, 94)-(69, 94)
  LINE (52, 51)-(67, 51)
  LINE (52, 136.5)-(67, 136.5)

```

```

LINE (50, 0)-(69, 0)
NEXT J

```

```

REM "X-AXIS SCALING COEFFICIENT IS CX"
CX = 556.58
REM "Y-AXIS SCALING COEFFICIENT IS CY"
CY = 16.9
REM "PRINT Y-SCALE VALUES"
Z$ = "1.5"
LOCATE 24, (85 - LEN(Z$)) / 2: PRINT Z$
LOCATE 23, 75.4: PRINT "3"
REM "PRINT TITLE OF X-AXIS:"
X$ = "ML DE HCL"
LOCATE 24, (85 - LEN(X$)) / 2
PRINT X$
REM "PRINT TITLE OF Y-AXIS:"
Y$ = "Milivolts"
LOCATE 1, 3: PRINT "+280"
LOCATE 10, 3: PRINT "+100"
LOCATE 21, 3: PRINT "-100"
FOR I = 1 TO LEN(Y$)
LOCATE 3 + I, 1
PRINT MID$(Y$, I, 1)
NEXT I
RETURN

```

PROGRAMA UTILIZADO PARA DERIVAR LOS DATOS

```

REM "ESTE PROGRAMA DERIVA LOS DATOS DEL ARCHIVO DE LA TITULACION"
OPEN "*.DAT" FOR INPUT AS #2
OPEN "DERTIT.DAT" FOR OUTPUT AS #3
INPUT #2, X1, Y1
INPUT #2, X2, Y2
50 XD = (X2 - X1) * 1000
PRINT #3, USING "###.#, ##.###"; XD; Y2 * 1000
LPRINT USING "###.#, ##.###"; XD; Y2 * 1000
X1 = X2: Y1 = Y2
PRINT X1, Y2
INPUT #2, X2, Y2
PRINT X2, Y2
GOTO 50
END

```

PROGRAMA MICROQL

```

1 REM
2 CLS : PRINT "PROGRAM IS RUNNING!"
6 REM: SISTEMA CERRADO PARA AGUA DE MAR
8 REM
9 REM
10 DEFDBL A-Z
OPEN "X.PRN" FOR APPEND AS #1
100 GOSUB 1000: REM initialize
200 GOSUB 2000: REM input
300 GOSUB 3000: REM mass action
400 GOSUB 4000: REM material balance
500 GOSUB 5000: REM jacobian
600 GOSUB 6000: REM convergence check
610 IF F% = 1 THEN GOTO 800: REM branch to output if converged
700 GOSUB 7000: REM solve n x n, improve x
720 GOTO 300: REM go to next iteration
800 GOSUB 8000: REM output

900 STOP: REM stop
1000 REM STORAGE *****
1020 DIM T(20), X(20), gx(20), Y(20), W(20), Z(20, 20), X$(20)
1040 DIM A(80, 20), GK(80), C(80), GC(80), C$(80)
1050 DIM Q(20, 21), P(21)
1900 RETURN
2000 REM INPUT *****
2010 READ M1%, N1%, K1%
2020 FOR J% = 1 TO N1%: READ X$(J%): NEXT
2030 FOR I% = 1 TO M1%: READ C$(I%): NEXT
2040 FOR I% = 1 TO M1%: FOR J% = 1 TO N1%: READ A(I%, J%): NEXT: NEXT
2050 FOR I% = 1 TO M1%: READ GK(I%): PRINT GK(I%): NEXT
2060 FOR J% = 1 TO N1%: READ T(J%): PRINT T(J%): NEXT
2070 FOR J% = 1 TO N1%: READ gx(J%): PRINT gx(J%): X(J%) = 10! ^ gx(J%): NEXT
2071 FOR I% = 1 TO M1%: PRINT I%; C$(I%); GK(I%): NEXT
2100 E9 = .000005
2200 I9% = 40
2300 I8% = 0
2400 LIMIT = .06: DELTA = .00003
2900 RETURN
3000 REM MASS ACTION *****
3010 FOR I% = 1 TO M1%
3020 V = GK(I%)
3030 FOR J% = 1 TO N1%: V = V + gx(J%) * A(I%, J%): NEXT
3040 GC(I%) = V: C(I%) = 10! ^ V
3050 NEXT
3900 RETURN
4000 REM MASS BALANCE *****
4010 FOR J% = 1 TO N1%

```

```

4020 V = -T(J%): U = ABS(V)
4030 FOR I% = 1 TO M1%: V = V + A(I%, J%) * C(I%): U = U + ABS(A(I%, J%) * C(I%)):
NEXT
4040 Y(J%) = V: W(J%) = U
4050 NEXT
4900 RETURN
5000 REM JACOBIAN *****
5010 FOR J% = 1 TO K1%: FOR K% = 1 TO K1%
5020 V = 0
5030 FOR I% = 1 TO M1%: V = V + A(I%, K%) * A(I%, J%) * C(I%): NEXT
5040 Z(J%, K%) = V
5050 NEXT: NEXT
5900 RETURN
6000 REM CONVERGENCE CHECK *****
6010 F% = 1
6020 FOR J% = 1 TO K1%
6030 IF ABS(Y(J%)) / W(J%) > E9 THEN F% = 0
6040 NEXT
6900 RETURN
7000 REM SOLVE N x N, IMPROVE X *****
7100 I8% = I8% + 1: IF I8% > I9% THEN STOP
7200 REM newton-raphson
7300 N% = K1%: GOSUB 40000
7400 FOR J% = 1 TO K1%
7420 IF P(J%) < 1 THEN X(J%) = X(J%) * (1 - P(J%)) ELSE X(J%) = X(J%) / 10
7430 gx(J%) = LOG(X(J%)) / LOG(10!)
7440 NEXT
7900 RETURN
8000 REM OUTPUT *****
8010 GOSUB 8100: PRINT : GOSUB 8200
8090 RETURN
8100 REM A,K,B
8110 PRINT "i, id, A, GK, GC, C"
8120 FOR I% = 1 TO M1%
8130 PRINT I%; C$(I%); GK(I%)
8140 FOR J% = 1 TO N1%: PRINT A(I%, J%); : NEXT: PRINT GK(I%), GC(I%), C(I%)
8150 NEXT
8190 RETURN
8200 REM gx,x,t,y
8210 PRINT "j, id, GX, X, T, Y"
8220 FOR J% = 1 TO N1%: PRINT J%; X$(J%); gx(J%); X(J%); T(J%), Y(J%): NEXT
PRINT C$(10); C(10)
PRINT C$(12); C(12)
PRINT C$(15); C(15)
PRINT C$(17); C(17)
PRINT C$(16); C(16)
PRINT C$(19); C(19)
PRINT C$(21); C(21)
PRINT C$(23); C(23)
PRINT C$(24); C(24)

```


DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,-1
 DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,-2, 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,-3
 DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,-4, 0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0, 2,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 3,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0, 4,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,1,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0,2,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,1,0,0, 0,0,0,0,0,0,0,0,2,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,1, 0,0,0,0,1,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0
 DATA 0,0,0,1,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0, 0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,1,0,0
 DATA 0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0, 0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,1
 DATA 0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1, 0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,1,1
 DATA 0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1, 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,1

REM *****

REM CONSTANTES CORREGIDAS

REM *****

9050 DATA 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0

DATA 15.8785 : REM H2CO3
 DATA 1.509 : REM HSO4
 DATA -14.24 : REM NAOH
 DATA 0.482 : REM NASO4
 DATA 0.308 : REM KCO3
 DATA 0.482 : REM KSO4
 DATA 2.048 : REM CACO3
 DATA 10.615 : REM CAHCO3
 DATA 1.132 : REM CASO4
 DATA 1.73 : REM MGCO3
 DATA 10.633 : REM MGHCO3
 DATA -11.816 : REM MGOH
 DATA 1.123 : REM MgSO4
 DATA 9.93 : REM HL
 DATA 16.78 : REM H2L
 DATA 0.40 : REM MGL
 DATA 1.806 : REM MgF
 DATA 0.775 : REM CaF
 DATA -13.881 : REM OH
 DATA 9.8 : REM HCO3
 DATA 12.4 : REM HPO4
 DATA 19.6 : REM H2PO4
 DATA 21.70 : REM H3PO4
 DATA 9.61 : REM H4SIO4
 DATA 8.31 : REM HTRIS
 DATA 0.25 : REM CaTRIS
 DATA 0.30 : REM MgTRIS
 DATA 4.00 : REM CUTRIS
 DATA 0.36 : REM NaCO3
 DATA 9.823 : REM NaHCO3
 DATA -14.098 : REM KOH
 DATA 0.9 : REM KHCO3
 DATA -12.928 : REM CaOH
 DATA 9.0 : REM H3BO3

