UN ALGORITMO PARA EL CALCULO CON PRECISION DE LA ALCALINIDAD DE LAS AGUAS DULCES A PARTIR DE UNA TITULACION POTENCIOMETRICA.

Jordi CATALAN y Lluís CAMARERO.

Departament d'Ecologia. Universitat de Barcelona.

Palabras clave: Alcalinidad. Titulación de Gran. Aguas poco mineralizadas.

SUMMARY

AN ALGORITHM FOR GRAN TITRATION CALCULATIONS

Key words: Alkalinity. Gran titration. Soft waters.

An algorithm to improve calculations of the volumes of the equivalence points by means of acidimetric Gran titration is described. The method combines statistical and chemical properties to estimate the volumes within a confidence limit.

INTRODUCCION

En limnología, la alcalinidad se utiliza habitualmente en la valoración de los distintos componentes del sistema carbónico-carbonatos (MACKERETH et al., 1978). En las aguas dulces, la concentración de boratos, ortosilicatos, bisulfuros y aniones orgánicos es generalmente muy baja, de manera que la alcalinidad puede considerarse equivalente a,

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Los procedimientos analíticos para la determinación de la alcalinidad son diversos (GOLTERMAN et al., 1978). Es habitual realizar titulaciones potenciométricas a pH final de 4.5. Sin embargo, para determinaciones precisas, este método tiene el inconveniente de no contemplar que el valor de pH del punto final varia entre valores de 5.5 y 4.5, en función de la temperatura y el contenido de "CO₂ total" de la muestra. Este hecho puede conducir a errores relativos importantes, del orden del 50%, en aguas poco mineralizadas, como las de lluvia o de cuencas silíceas.

La localización del punto final real con una titulación acidimétrica es posible con el método de Gran (TALLING, 1973; STUMM & MORGAN, 1983), el cual, además, tiene la ventaja de basarse en incrementos de pH, con lo que es innecesaria la calibración precisa del pHmetro. Dicho método se fundamenta en modificar la curva de titulación, volumen de ácido añadido versus pH, para obtener funciones lineales (F) que involucren al volumen equivalente -volumen de ácido necesario para alcanzar el punto final- y al volumen de ácido añadido (EDMON, 1972). Mediante ajuste por mínimos cuadrados, estas funciones permiten obtener el valor de los volúmenes equiva

lentes y por ende la alcalinidad y el "CO2 total",

$$\text{Alc (meq/l)} = V2 \times N \times 1000 / Vm$$

$$\text{"CO2 total" (mmol/l)} = (V2 - V1) \times N \times 1000 / Vm$$

donde N es la normalidad del ácido.

En STUMM y MORGAN (1983) hay un desarrollo pormenorizado de la obtención de estas funciones. Nos interesa el uso de dos de ellas,

$$F2 = (Vm + Va) \times \text{antilog}(k - \text{pH})$$

$$F1 = (V2 - Va) \times \text{antilog}(k - \text{pH})$$

donde Vm es el volumen de muestra; Va, el volumen de ácido añadido; k una constante elegida a conveniencia. Las notaciones V1 y V2, así como F1 y F2, intercambian el significado según los autores, en esta comunicación V1 se refiere al punto equivalente de los bicarbonatos y V2 al punto equivalente del carbónico; F1 y F2, hacen referencia a las respectivas funciones para estimarlos. La función F2 es solamente aplicable para los puntos de la titulación de Va mayor que V2, puesto que su linealidad depende de que $[H^+]$ sea mucho mayor que $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$. Para $F2=0$ se cumple que $Va = V2$. La función F1 es válida en el tramo de curva entre V2 y el primer punto equivalente, V1. Para $F1=0$ se cumple que $Va = V1$.

La problemática de este método reside en la elección de los puntos adecuados de la curva de titulación para construir las respectivas funciones F. Tanto TALLING (1973) como MACKERETH et al. (1978) lo resuelven escogiendo tres puntos entre pH 4.4 y 3.7 para F2, y, tres entre pH 7.6 y 6.7, para F1. Este procedimiento comporta una infrautilización de la información inherente a la curva de valoración. Primero, por condicionar una estimación con el mínimo de grados de libertad, con la consiguiente incertidumbre en el resultado. Segundo, por introducir una estimación relativamente peor para muestras de contenido de "CO2 total" en los extremos del rango. Efectivamente, para muestras de "CO2 total" elevado, el pH equivalente para V2 está cercano a 4.5, de manera que valores de pH 4.4 pueden no cumplir la condición de aplicabilidad de F2. En el otro extremo, para contenidos de "CO2 total" bajos, el pH equivalente tiende a 5.5, de manera que tomando valores inferiores a 4.4 pueden despreciarse puntos valiosos.

En esta comunicación presentamos un algoritmo de cálculo para obtener mejor rendimiento del método. El algoritmo se ha obtenido combinando criterios estadísticos sencillos y los criterios químicos que llevaron a la obtención de las funciones de Gran (STUMM & MORGAN, 1983). El procedimiento da un intervalo de confianza para los valores estimados, de forma que permite discernir acerca de la igualdad de muestras con valores próximos. Con relativa facilidad se pueden conseguir precisiones del orden del $\mu\text{eq/l}$.

El algoritmo aquí expuesto se ha desarrollado en un programa en lenguaje PascalVS en un ordenador IBM 3083. Sin embargo, es fácilmente adaptable a versiones de empleo en microordenadores. Incluso, si el número de puntos no es muy elevado, puede seguirse el algoritmo y realizando los cálculos con una calculadora de mano.

EXPOSICION DEL ALGORITMO

El objetivo del algoritmo es encontrar los tramos de la curva de titulación donde son aplicables F1 y F2, respectivamente, y dentro de ellos, encontrar la combinación de puntos de la titulación (pares Va-pH) que mejor estima nos den de V1 y V2, respectivamente. Como pretendemos estimar un valor de la propia variable independiente -volumen de ácido añadido (Va)-, el criterio estadístico a emplear deberá ser un intervalo

Nº	Va	pH	Nº	Va	pH	Nº	Va	pH	Nº	Va	pH
1	0	6.54	8	1.75	5.58	15	3.5	4.65	22	6.5	4.18
2	0.25	6.42	9	2	5.38	16	4	4.53	23	7.5	4.10
3	0.5	6.29	10	2.25	5.21	17	4.25	4.48	24	8.5	4.02
4	0.75	6.21	11	2.5	5.05	18	4.5	4.43	25	9	3.99
5	1	6.06	12	2.75	4.92	19	5	4.35	26	10	3.93
6	1.25	5.93	13	3	4.82	20	5.5	4.28	27	12	3.84
7	1.5	5.77	14	3.25	4.74	21	6	4.23	28	14	3.76

Tabla 1.- Titulación con HCl 0.005207 N de 242 ml de un agua de 10 uS/cm de conductividad realizada a 18°C. Va, volumen de ácido añadido; N°, identificación de los puntos.

Table 1.- Acidimetric titration for 242 ml of a 10 uS/cm water. Va, acid volume; N°, point identification.

de confianza para predicciones inversas por regresión lineal (SOKAL & ROHLF 1979). Este tipo de intervalos son asimétricos respecto del valor estimado. Para conseguir una exposición más comprensible, ilustraremos los distintos pasos del algoritmo mediante un ejemplo. Para ello, emplearemos los datos de la tabla 1, que corresponde a la titulación de una muestra de agua de baja alcalinidad de un lago pirenaico, realizada con un equipo relativamente sencillo: un pHmetro Orion 231 con lectura hasta la centésima y una bureta manual de 0.05 ml de precisión.

Estimación de V2

1) Se toman en consideración los puntos de la curva de titulación con valores de pH entre 6 y 3.7. Este intervalo amplio permite mantener la ventaja que representa poder realizar la titulación sin una calibración precisa del pHmetro. En el ejemplo, se toman los puntos del 6 al 28.

2) Aprovechando la propiedad de que el cambio de pH por unidad de volumen de ácido añadido es mayor cerca del punto de equivalencia, se hallan los puntos de la titulación entre los que probablemente se encontrará V2. Se acota inferiormente el tramo por el valor Va mayor de ambos. (A partir de aquí, la cota inferior hace referencia al punto del tramo de Va menor, y, recíprocamente, la cota superior será la de Va mayor). En el ejemplo la cota inferior sería el punto 9.

3) Ajustamos una recta a los tres últimos puntos del tramo y vamos añadiendo sucesiva y ordenadamente un nuevo punto hasta llegar a la cota inferior, el ajuste será cada vez mejor -aunque sea simplemente por un aumento de los grados de libertad-. Sin embargo, al acercarnos a V2, habrá una pérdida de linealidad progresiva, introduciéndose tal error en el ajuste que no será compensado por el aumento en grados de libertad. La cota inferior del tramo se lleva al punto donde empieza un desajuste continuado. Tras este proceso (tabla 2), el tramo queda reducido a los puntos del 13 al 28 en el ejemplo.

4) Se repite el proceso empezando desde la cota inferior. A continuación, de otra vez desde la nueva cota superior, y así sucesivamente hasta que el ajuste en las "colas" del tramo no empeora. En el ejemplo se eliminaría el punto 28 en este paso.

5) Acotado el tramo lineal, si el número de puntos es pequeño, se pueden probar todas las combinaciones de puntos posibles. Sin embargo, estas crecen rápidamente con el número de puntos, con 15 son ya 32647,

Puntos	V2 (ml)	Intervalo (2H)
28-26	2.0710	7.66337
28-25	2.1115	1.19664
28-24	2.0914	0.60947
28-23	2.1726	0.51999
28-22	2.1425	0.39375
28-21	2.1196	0.32653
28-20	2.0762	0.33753
28-19	2.0597	0.30243
28-18	2.0507	0.27180
28-17	2.0506	0.24592
28-16	2.0484	0.22639
28-15	2.0417	0.21420
28-14	2.0422	0.20061
28-13	2.0349	0.19626
28-12	2.0227	0.20680
28-11	2.0072	0.23135
28-10	1.9862	0.27980
28-09	1.9555	0.37519

Tabla 2.- Tercer paso del algoritmo en la estimación de V2.

Table 2.- Third algorithm step for V2 estimation.

de manera que el tiempo requerido para el cálculo puede ser elevado. Para conseguir una aproximación al valor óptimo, sin realizar todas las combinaciones, puede seguirse el procedimiento siguiente. Empezando por la cota superior, se ajusta una recta a los tres primeros puntos y se van añadiendo los siguientes como en pasos anteriores. Sin embargo, ahora, cuando la adición de un nuevo punto incrementa la amplitud del intervalo, ese punto

se eliminará y se volverá a empezar desde el mismo extremo. Cuando en sentido descendente -entiéndase desde los puntos finales de la titulación hacia los iniciales- el intervalo va siempre decreciendo con la adición de nuevos puntos, se repite el proceso desde la cota inferior. Se procede alternativamente hasta que no se consigue ninguna mejora en el ajuste (tabla 3). Finalmente, si el número de puntos es suficientemente pequeño se prueban todas las combinaciones posibles. En caso contrario, la combinación con un intervalo menor entre las probadas es elegida como estima de V2. En el ejemplo, se llega a $V2 = 2.0369$, de donde $Alc = 0.0438$, con un 95% de probabilidad de encontrarse entre 0.0434 y 0.0442. Para esta estimación se requieren 79 ajustes lineales frente a los miles que serían necesarios para probar todas las combinaciones posibles de los 20 puntos. A pesar de que no puede garantizarse que sea la combinación óptima de puntos, sin duda está cercana a ella, obsérvese la fig.1a.

Para titulaciones con un número de puntos superior a 5, se evita aceptar cualquier combinación en la que todos ellos tengan valores de pH inferiores a 4. Se trata de una precaución para evitar aquellos casos en los que, probablemente por la presencia de otro proteólito (KRAMER, 1982), los últimos puntos se encuentran dentro de otra linealidad, con mejor ajuste, la cual no corresponde al sistema que analizamos. Para muestras con menos de 5 puntos tal estimación se toma como irremediable, teniendo en cuenta que probablemente sea errónea.

Estimación de V1

La estimación de V1 puede resultar más problemática puesto que su valor se ve afectado por el contenido de "CO2 total" de la muestra. Estrictamente, durante la titulación no debería permitirse el intercambio de CO2 con la atmósfera (EDMON, 1970). Sin embargo, si la titulación es rápida (5-10 min según TALLING (1973)) o se emplea una interfase aire-muestra pequeña (c. 1 cm²), la desviación no es excesiva y la aproximación es válida. Evidentemente, si se pretende estimar el "CO2 total" in situ, la muestra, desde la recogida hasta su titulación, no deberá tener contacto con la atmósfera. En la mayoría de casos, probablemente resulte más cómodo estimarlo a partir del pH, la conductividad y la alcalinidad (MACKERETH et al., 1978). Esta última no varía con los intercambios de CO2, excepto si condujeran a precipitaciones de carbonatos. Un segundo inconveniente es que muchas muestras se encuentran ya inicialmente por debajo del pH que corresponde a V1, como consecuencia las valoraciones con ácido tienen

1ª Iteración

Puntos utilizados	V2 (ml)	Intervalo (2M)
27-25	1.9514	6.14796
27-24	1.9698	1.04659
27-23	2.1414	0.88660
27-22	2.1091	0.54970
27-21	2.0870	0.40410
27-20	2.0373	0.37900
27-19	2.0244	0.31814
27-18	2.0203	0.27311
27-17	2.0253	0.24242
27-16	2.0267	0.21896
27-15	2.0222	0.20196
27-14	2.0258	0.18817
27-13	2.0196	0.18047

No se elimina ningún punto

2ª Iteración

13-15	1.9759	9.33079
13-16	1.9838	0.44312
13-17	1.9834	0.22272
13-18	2.0003	0.17760
13-19	2.0155	0.14815
13-20	2.0348	0.14763
13-21	2.0197	0.14763
13-22	2.0102	0.14010
13-23	1.9839	0.18117
13-24	2.0024	0.18884
13-25	2.0073	0.17701

Se eliminan los puntos 23 y 24

3ª Iteración

13-22,25	2.0112	0.11961
13-22,25-26	2.0252	0.13360
13-22,25-27	2.0180	0.13126

Se elimina el punto 26

4ª Iteración

13-22,25,27	2.0118	0.10649
-------------	--------	---------

No se elimina ningún punto

5ª Iteración

27,25,22	2.0462	0.49821
27,25,22-21	2.0423	0.10058
27,25,22-20	2.0004	0.29163
27,25,22-19	1.9967	0.20272

Se elimina el punto 20

6ª Iteración

27,25,22,21,19	2.0193	0.15030
27,25,22,21,19,18	2.0144	0.10726

7ª Iteración

27,25,22,21,18	2.0246	0.11134
27,25,22,21,18,17	2.0291	0.08148

Se elimina el punto 18

8ª Iteración

27,25,22,21,17	2.0401	0.05148
27,25,22,21,17,16	2.0357	0.04431
27,25,22,21,17-15	2.0255	0.07291
27,25,22,21,17-14	2.0290	0.06520

Se elimina el punto 15

9ª Iteración

27,25,22,21,17,16,14	2.0369	0.03507
27,25,22,21,17,16,14,13	2.0241	0.09144

Se elimina el punto 13

10ª Iteración

14,16,17	2.0427	0.42053
14,16,17,21	2.0354	0.06842
14,16,17,21,22	2.0319	0.04853
14,16,17,21,22,23	2.0380	0.04484
14,16,17,21,22,23,27	2.0369	0.03507

No se elimina ningún punto

Final de las iteraciones V2=2.0369

Tabla 3.- Estimación de V2. Selección de puntos en el tramo lineal de F2.

Table 3.- V2 estimation. Point selection within the F2 linear region.

Figura 1. A) Representación gráfica de la curva de titulación, F2 y V2 estimado B) F1 y V1 estimado. Los puntos sólidos son los finalmente utilizados para las estimaciones.

Figure 1.- Titration curve, F2 and estimated V2 equivalence point from table 1 titration. B) F1 and V1 estimated. Solid points were used for estimations.

pocas lecturas entre V1 y V2, es el caso de nuestro ejemplo. De cualquier modo puede procederse de la siguiente manera.

1) La cota superior del tramo para F1 se sitúa en el punto de V_a inmediatamente menor al V2 estimado. El punto 9 en el ejemplo. La cota inferior se coloca en el punto inicial de la titulación.

2) La porción de curva cercana a V2 en la que F1 de los puntos decrece, por acercarnos al límite donde V_a tiende a V2 y, por tanto, F1 a cero, debe eliminarse. Se trata de buscar, desde la cota superior y en sentido descendente, aquel punto a partir del cual F1 vuelve a decrecer. En el ejemplo (fig.1b), esto ocurre a partir del punto 6, se suprimen los puntos del 7 al 9.

3) A diferencia de F2, es probable que F1 pierda linealidad tanto en el extremo inferior, al acercarse a V1, como en el superior, al acercarse a V2. Por lo tanto, iniciaremos el corte de colas por un punto intermedio

que como convenio podemos tomar el de pH más cercano a 7. Se ajusta una recta a los tres primeros puntos en dirección a la cota superior y se procede en la forma habitual hasta alcanzar dicha cota. Cortaremos por el punto a partir del cual el ajuste no mejore. El punto 3 en el ejemplo. Desde la nueva cota superior, procederemos en sentido opuesto, para cortar del mismo modo inferiormente. Es probable que esta segunda parte del paso sea a menudo innecesaria, porque el pH inicial de la muestra esté ya bastante por debajo del punto equivalente.

4) Una vez acotado el tramo lineal, se procederá del mismo modo que para V2 para escoger la mejor combinación de puntos. En el ejemplo obtenemos $V1 = -1.4532$, de donde "CO2 total" = 0.075 mmol/l. Puede comprobarse su corrección calculándolo de forma independiente a partir de la alcalinidad, pH inicial, temperatura y conductividad.

BIBLIOGRAFIA

- EDMOND, J. M. 1970. High precision determination of titration alkalinity and total dioxide content of sea water by potentiometric titration. Deep-Sea Res., 17:737-750.
- GOLTERMAN, H.L.; CLYMO, R.S. & OHNSTAD, M.A.M. 1978. 2nd Ed. Methods for Physical & Chemical Analysis of Fresh Waters. Blackwell Scientific Publ.. Oxford. 213 pp.
- KRAMER, J.R. 1982. Alkalinity and Acidity. pags. 85-134. En MINEAR, R.A. & KEITH, L.H. Water Analysis. Vol I. Inorganic Species. Academic Press. New York. 287 pp.
- MACKERETH, F.J.H.; HERON, J. & TALLING, J.F. 1978. Water Analysis: revised methods for limnologists. Freshwater Biological Association. Ambleside. 178 pp.
- SOKAL, R.R. & ROHLF, F.J. 1979. Biometria. Blume. Madrid. 832 pp. (Trad. castellana de Biometry, 1969. Freeman. New York).
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1981. Aquatic chemistry. 2nd Ed. Wiley. New York. 780 pp.
- TALLING, J.F. 1973. The application of some electrochemical methods to the measurement of photosynthesis and respiration in fresh waters. Freshwater Biology, 3:335-362.