

Determinación de la alcalinidad y especies carbónicas en la lluvia por el método de titulación de Gran

Mahendra P. Verma
Sócrates Santoyo Gutiérrez
Alfonso Aragón
Domingo Sánchez

Instituto de Investigaciones Eléctricas, México

Ma. Elena Fernández
Enrique Tello

Comisión Federal de Electricidad, México

Rigoberto Tovar

Residencia de Los Humeros, México

Víctor Barrera
Fernando Sandoval

Residencia de Los Azufres, México

Se presenta el procedimiento para analizar la alcalinidad, el pH y la concentración de especies carbónicas en una muestra de lluvia, utilizando el método de titulación de Gran. Se pueden definir seis funciones de Gran (F_1 a F_6) para el sistema carbónico; sin embargo, se demostró que el cálculo de las funciones F_1 y F_4 es factible únicamente para la muestra del agua de lluvia. Una muestra de lluvia recogida en la estación de San Juan Xiutetelco de Los Humeros, Puebla, fue analizada de manera independiente en los laboratorios de Los Humeros, Puebla, y Los Azufres, Michoacán. La evaluación comparativa de los resultados sustenta la validación de la metodología propuesta.

Palabras clave: lluvia, alcalinidad, titulación de Gran.

Introducción

En las últimas décadas, las emisiones de gases industriales, en particular los óxidos de azufre y de nitrógeno, han sido una preocupación constante debido a que al entrar en contacto con la humedad de la atmósfera producen ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3), respectivamente. Estos ácidos se disuelven en las lluvias, ocasionando la formación de la "lluvia ácida". Este proceso

origina una disminución del pH a valores que fluctúan entre cinco y tres; en algunos casos, incluso pueden ser menores. De Felice y Saxena (1990) discuten la distribución temporal y vertical de la acidez dentro de las nubes.

Verma *et al.* (1999, 2000a, 2000b) concluyeron que el pH de la lluvia es un parámetro fundamental, pero que por sí solo no es suficiente para la caracterización de la acidez en la lluvia, se requiere determinar la alcalinidad en conjunto con el pH. Esto se debe a que la disolución

del CO₂ también disminuye el pH de la lluvia. Esta reducción del pH por el aumento de la concentración del CO₂ no se considera como consecuencia de la formación de la lluvia ácida. Además, un fluido geotérmico (salmuera concentrada) con pH = 3 tiene definitivamente más fuerza ácida (produce efectos corrosivos) que la lluvia con el mismo pH.

El contenido total del CO₂ disuelto en las muestras de lluvia es del orden de 10⁻⁵ m, lo que dificulta la determinación de la alcalinidad y la concentración de las especies carbónicas por el método tradicional de titulación debido a que no se observa el cambio brusco en el pH, ni el punto de inflexión en la curva de titulación cerca del punto equivalente de interés. Se han realizado varias investigaciones para resolver esta situación (Gran, 1952; Larson y Henley, 1955; Thomas y Lynch, 1960; Waser, 1967; Freiser, 1970; MacIntyre, 1978; Dickson y Rieley, 1978; Dickson, 1981). Así como también se han hecho varios intentos para mejorar la metodología (Johanson, 1970; Charlson y Rodhe, 1982; Molvaersmyr y Lund, 1983; Pauss et al., 1990). Sin embargo, el método propuesto por Gran (1952) ha sido aceptado ampliamente en la comunidad científica. Por esta razón, se implementó el método de titulación de Gran para dichas determinaciones (Verma, 1998; Verma et al., 1998). Aun así, se observó que existen algunas limitaciones para usar el método de Gran en el caso de muestras de agua de lluvia, porque los valores de alcalinidad y concentración total del CO₂ calculados con diferentes funciones de Gran resultaban diferentes.

En este trabajo se presenta una evaluación crítica del método de titulación de Gran aplicado a muestras de agua de lluvia. Con el objeto de entender las limitaciones y la validez de dicha metodología, se realizó el análisis a una muestra de agua de lluvia recolectada en la estación San Juan Xiutetelco de Los Humeros, Puebla, la cual se analizó en dos laboratorios de análisis químico, ubicados en los campos geotérmicos de Los Humeros, Puebla, y en Los Azufres, Michoacán, respectivamente.

Conceptos teóricos del método de titulación de Gran

Stumm y Morgan (1981), Pankow (1991), Verma (1998) y Verma et al. (1998) discuten los conceptos teóricos relacionados con el método de titulación de Gran (1952). Las funciones de Gran se derivan a partir de las funciones de alcalinidad (o acidez), según su posición con cada punto equivalente (PE). En el caso de un sistema carbónico, existen tres puntos equivalentes llamados H₂CO₃PE, NaHCO₃PE y Na₂CO₃PE (ilustración 1). La función F₁ se define con respecto al H₂CO₃PE. De esta manera, si una solución de concentración (C₇) de ácido carbónico tiene

un pH menor que el del H₂CO₃PE, se considera como ácida; si se obtiene lo contrario, se considera básica respecto al H₂CO₃PE. La acidez en cuanto al H₂CO₃PE puede escribirse como:

$$H^+acy = [H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] \quad (1)$$

Si la solución está suficientemente alejada del PE, la especie H⁺ será dominante y la acidez será igual a la concentración de H⁺. Entonces, para $f < 0$:

$$H^+acy = [H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] \cong [H^+] \quad (2)$$

Para cualquier punto de titulación, el producto de H⁺acy y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de C_b y el volumen del titulante requerido para la neutralización, de H⁺acy.

$$(V_0 + V_a + V_T)(H^+acy) = (V_S - V_T)C_b \quad (3)$$

Así, sustituyendo el valor de H⁺acy de la ecuación 2 en la ecuación 3:

$$(V_0 + V_a + V_T)[H^+] = (V_S - V_T)C_b \quad (4)$$

Si definimos la función F₁ como:

$$F_1 = (V_0 + V_a + V_T)10^{-pH} \cong (V_S - V_T)C_b \quad (5)$$

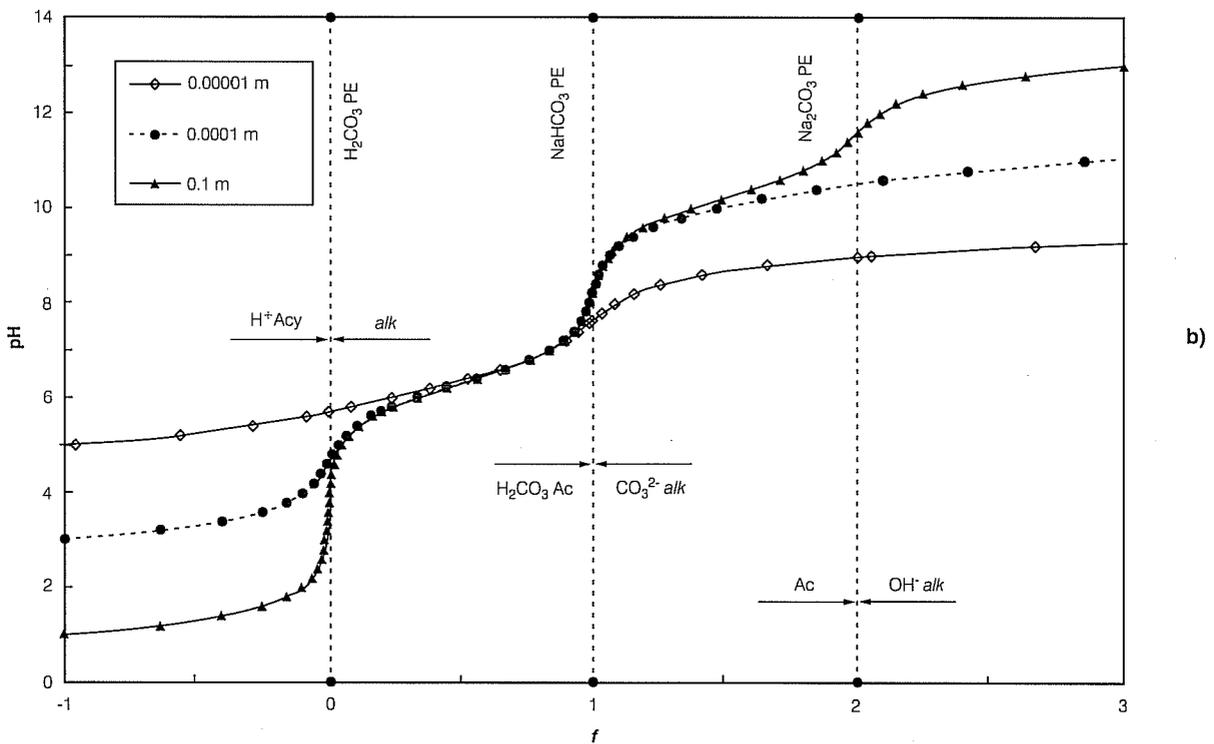
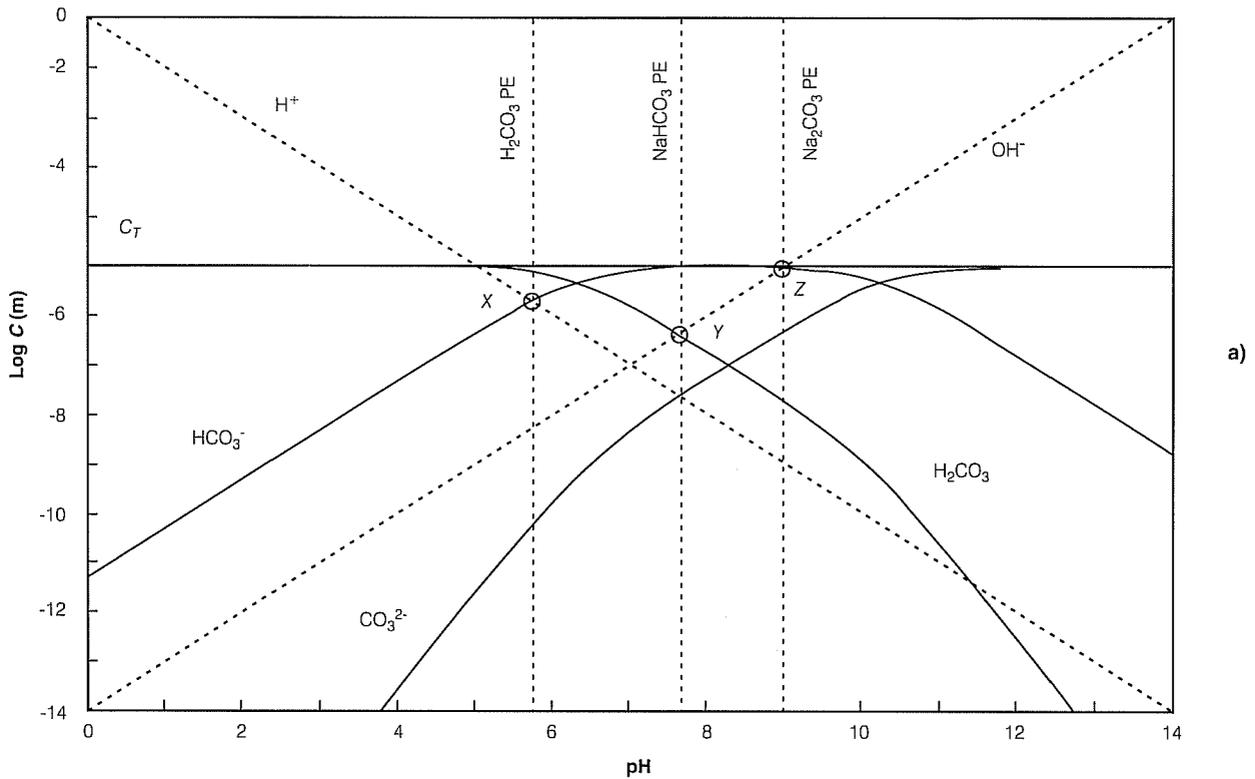
El valor de F₁ se puede calcular para todos los puntos durante la titulación. Al graficar F₁ contra V_T, el valor de F₁ tenderá a cero linealmente, con una pendiente de -C_b cuando V_T tiende a V_S. Esta ecuación también indica que el gráfico F₁ contra V_T pasará por el eje V_T a V_T = V_S. Así, la localización de esta intersección determinará V_S.

La derivación de F₂ está basada en la acidez de la solución a la izquierda del NaHCO₃PE y la alcalinidad, a la derecha con respecto al H₂CO₃PE (ilustración 1). La alcalinidad y la acidez tienen las siguientes ecuaciones:

$$alk = [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (6)$$

$$H_2CO_3acy = [H^+] - [OH^-] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] \quad (7)$$

Ilustración 1. Sistema carbónico: (a) especiación como función de pH a 25°C y 1 atm para $C_T=10^{-5}$ m, (b) curvas de titulación del sistema carbónico para una concentración total $C_T=10^{-1}$, 10^{-3} y 10^{-5} m. El parámetro f representa la fracción titulada de ácido carbónico (Stumm y Morgan, 1981).



Utilizando el mismo criterio anterior, la acidez y alcalinidad (para $0 < f < 1$) serán iguales a la concentración de H_2CO_3 y HCO_3^- , respectivamente.

Para cualquier punto de titulación, el producto de H_2CO_3 acy y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de C_b y el volumen del titulante base requerido para la neutralización de H_2CO_3 acy. Entonces, para cualquier punto de titulación:

$$(V_0 + V_a + V_T)(H_2CO_3acy) = (V_w - V_T)C_b \quad (8)$$

Sustituyendo el valor de H_2CO_3 acy:

$$(V_0 + V_a + V_T)[H_2CO_3] \equiv (V_w - V_T)C_b \quad (9)$$

Asimismo, el producto de *alk* y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de C_b y el volumen del titulante base requerido para obtener la alcalinidad (*alk*).

$$(V_0 + V_a + V_T)alk = (V_T - V_S)C_b \quad (10)$$

Sustituyendo el valor de *alk* se tiene entonces:

$$(V_0 + V_a + V_T)[HCO_3^-] \equiv (V_T - V_S)C_b \quad (11)$$

Utilizando la definición de K_1 para la concentración de H_2CO_3 y sustituyéndola en la ecuación 9:

$$(V_0 + V_a + V_T)[HCO_3^-] \equiv (V_M - V_T)C_b \frac{K_1}{[H^+]} \quad (12)$$

Los términos izquierdos de las ecuaciones 11 y 12 son los mismos, por tanto:

$$(V_T + V_S)10^{-pH} \equiv (V_M - V_T)K_1 \quad (13)$$

Si el valor de V_S está calculado a partir de la función F_1 , todos los parámetros en la parte izquierda de la ecuación 13 son conocidos. Definiendo la función F_2 como:

$$F_2 \equiv \frac{(V_T - V_S)10^{-pH}}{(V_M - V_T)K_1} \quad (14)$$

El valor de F_2 se puede calcular con la ecuación 14. Al graficar F_2 contra V_T , el valor de F_2 tenderá a cero

linealmente, con una pendiente de $-K_1$, i cuando V_T tiende a V_M . Entonces F_1 puede usarse para calcular V_S , y F_2 para V_M .

Las funciones F_3 a F_6 se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_3 &\equiv (V_T - V_m) \cdot 10^{-pH} = (V_w - V_T) \cdot K_2 \\ F_4 &\equiv (V_0 + V_a + V_T) \cdot 10^{pH} = (V_T - V_w) \cdot C_b / K_w \\ F_5 &\equiv (V_w - V_T) \cdot 10^{pH} = (V_T - V_m) / K_1 \\ F_6 &\equiv (V_m - V_T) \cdot 10^{pH} = (V_T - V_S) \cdot K_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Teóricamente se puede obtener la localización de cada punto equivalente por dos funciones (por ejemplo, V_S se calcula con F_1 y F_6).

La alcalinidad al H_2CO_3 PE y la concentración totalmente del ácido carbónico disuelto son:

$$alk = -\frac{V_S C_b - V_a C_a}{V_0} \quad (16)$$

$$C_T = \frac{(V_M - V_S)C_b}{V_0} = \frac{(V_w - V_M)C_b}{V_0} = \frac{(V_w - V_S)C_b}{2V_0} \quad (17)$$

Con los valores de alcalinidad y CO_2 disuelto total en el agua se puede calcular el pH utilizando la definición de alcalinidad respecto al H_2CO_3 PE, cuya expresión es la siguiente:

$$alk = [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (18)$$

La concentración de las especies carbónicas se expresa con las ecuaciones:

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &= C_T \alpha_0 \\ [HCO_3^-] &= C_T \alpha_1 \\ [CO_3^{2-}] &= C_T \alpha_2 \end{aligned} \quad (19)$$

Las fracciones de ionización del ácido carbónico se definen con las expresiones siguientes:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{K_1}{[H^+]}}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}} \quad (20)$$

$$\alpha_2 = \frac{\frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}$$

De este modo se puede calcular la alcalinidad, el pH, y la concentración de las especies carbónicas, aun cuando existen limitaciones prácticas para el uso de todas las funciones. Sin embargo, los cálculos de alcalinidad, pH y concentración total del CO₂ a través de las funciones F₁ y F₄ son confiables. Esto se abordará en la sección de "Resultados y discusión".

Procedimiento experimental

Se toman 50 ml de la muestra de lluvia en un vaso de vidrio y se agrega un volumen (V_a) de un ácido fuerte (H₂SO₄) con una concentración baja (aproximadamente 0.001 N), hasta llegar a un pH de ~3. Posteriormente se añaden volúmenes pequeños de una base fuerte de baja concentración (~ 0.001 N), anotando los volúmenes agregados y los cambios observados en el pH hasta llegar a un pH de ~9.5.

Para la medición del pH, en ambos laboratorios se utilizaron potenciómetros marca Orion modelo 720 con un electrodo de vidrio. Los potenciómetros se calibraron con los estándares comerciales de pH cuatro y diez. Durante el estudio, todas las determinaciones fueron realizadas a temperatura ambiental. Para el laboratorio 1 se utilizó una bureta manual en graduaciones de 0.1 ml, mientras que en el laboratorio 2 se utilizó una bureta automática marca Metrohm modelo Dosimat 665, con graduaciones en µl.

Resultados y discusión

Los datos iniciales de la titulación se presentan en el cuadro 1. Tanto los datos de titulación, como el volumen de

base fuerte (V_T) contra el pH se presentan en los cuadros 2 y 3 para el laboratorio 1 y el laboratorio 2, respectivamente. La asignación del número para los laboratorios es aleatoria. La ilustración 2 presenta las curvas de titulación para ambos laboratorios. Existe una pequeña diferencia en el comportamiento de las curvas. La primera causa de lo anterior es la diferencia en la concentración y el volumen agregado para obtener el punto inicial (ver cuadro 1). El punto inicial para el laboratorio 1 es de 3.2, mientras para el laboratorio 2 es de 3.0. Además, la concentración del titulante (solución de NaOH) también tiene diferente concentración según cada laboratorio (0.00875 N para el laboratorio 1 y 0.010652 N para el laboratorio 2). Estas son las razones por las cuales las curvas muestran tal diferencia.

El perfil de la curva del laboratorio 1 indica que existe relativamente más CO₂ en esta muestra que en la del laboratorio 2. La primera razón de esto es que existe una pequeña diferencia en las concentraciones de los estándares del ácido y la base, como se ha mencionado anteriormente. La segunda razón está relacionada con los estándares del laboratorio 1, especialmente de NaOH, los cuales fueron preparados con anterioridad y entraron en contacto con la atmósfera, captando así una pequeña cantidad del CO₂. Sin embargo, estas diferencias están dentro de los límites analíticos (± 10%). La concentración carbónica total es muy baja en las muestras de lluvia, por tanto existe mayor error analítico en los métodos de titulación.

Cuadro 1. Datos de la titulación para determinar la alcalinidad y especies carbónicas en la muestra de lluvia recolectada en la estación San Juan Xiutetelco de Los Humeros, Puebla.

Parámetro	Laboratorio 1	Laboratorio 2
pH inicial	5.48	5.33
V _o (ml)	50	50
H ₂ SO ₄ (N)	0.00973	0.012174
V _a (ml)	1.85	2.10
NaOH (N)	0.00875	0.010652
V _s a través de F ₁ (ml)	2.15	2.50
V _m a través de F ₂ (ml)	3.29	3.01
V _w a través de F ₃ (ml)	5.41	2.98
V _w a través de F ₄ (ml)	3.37	3.05
V _m a través de F ₅ (ml)	2.08	3.06
V _s a través de F ₆ (ml)	2.19	2.30
Alcalinidad (eq/l)	-1.624E-05	-2.13E-05
C _T (m)	1.0675E-04	5.9E-05
pH inicial calculado	4.72	4.65
H ₂ CO ₃ (m)	1.04E-04	5.77E-05
HCO ₃ ⁻ (m)	2.75E-06	1.28E-06
CO ₃ ²⁻ (m)	8.74E-12	3.41E-12

Cuadro 2. Datos de titulación del laboratorio 1.

V_T	pH	V_T	pH	V_T	pH
0.00	3.20	2.33	5.29	3.34	7.74
0.52	3.31	2.36	5.37	3.38	7.87
0.83	3.40	2.43	5.48	3.40	8.00
1.15	3.53	2.48	5.59	3.45	8.13
1.33	3.61	2.55	5.71	3.49	8.23
1.50	3.73	2.62	5.81	3.55	8.40
1.62	3.81	2.67	5.91	3.59	8.50
1.74	3.93	2.75	6.01	3.65	8.57
1.82	4.04	2.82	6.13	3.72	8.65
1.89	4.15	2.85	6.19	3.78	8.74
1.94	4.25	2.90	6.29	3.87	8.83
1.99	4.37	2.96	6.39	3.98	8.93
2.04	4.5	2.99	6.5	4.12	9.01
2.08	4.62	3.03	6.61	4.28	9.11
2.11	4.73	3.12	6.69	4.48	9.21
2.14	4.82	3.17	7.00	5.02	9.32
2.17	4.92	3.22	7.14	5.27	9.39
2.20	5.02	3.25	7.34	5.61	9.47
2.24	5.10	3.28	7.47	6.75	9.50
2.27	5.18	3.31	7.58		

Cuadro 3. Datos de titulación del laboratorio 2.

V_T	pH	V_T	pH	V_T	pH
0.000	2.99	2.628	5.38	2.994	7.72
0.500	3.06	2.650	5.55	3.010	7.85
1.000	3.17	2.670	5.64	3.030	7.98
1.400	3.30	2.690	5.73	3.050	8.10
1.750	3.44	2.730	5.92	3.100	8.33
1.950	3.57	2.772	6.08	3.152	8.51
2.015	3.72	2.790	6.19	3.210	8.67
2.250	3.85	2.810	6.26	3.300	8.84
2.350	4.05	2.830	6.34	3.400	8.98
2.450	4.39	2.860	6.47	3.500	9.10
2.470	4.49	2.890	6.64	3.700	9.26
2.490	4.60	2.910	6.78	3.950	9.41
2.510	4.72	2.930	6.95	4.250	9.55
2.530	4.86	2.950	7.17	4.700	9.69
2.550	4.97	2.970	7.43	5.300	9.83
2.580	5.14	2.978	7.52	6.350	10.00
2.600	5.24	2.986	7.62		

Se calcularon las funciones de Gran (F_1 a F_6) utilizando las ecuaciones presentadas anteriormente y los datos iniciales de titulación que se muestran en el cuadro 1. Las funciones normalizadas se tienen en las ilustracio-

nes 3 y 4 para el laboratorio 1 y el laboratorio 2, respectivamente. Los valores de las funciones son relativamente diferentes en orden de magnitud; debido a eso fueron normalizados, dividiéndolos entre un valor más grande de la función para presentar todas las gráficas en una sola ilustración. Se calcularon los volúmenes V_s , V_m y V_w a partir de la intersección de las funciones con el eje V_T de la parte lineal de cada una. En las ilustraciones 3 y 4 se muestran las gráficas de los ajustes lineales para las funciones F_1 y F_4 . Los valores de los volúmenes calculados con diferentes funciones son sustancialmente diferentes.

Por ejemplo, la definición de F_2 está basada en la acidez (H_2CO_3 acy) y alcalinidad (*alk*) en la región $0 < f < 1$. La acidez y la alcalinidad se han aproximado a la concentración de H_2CO_3 y HCO_3^- , respectivamente. En este caso, la región para validar tal suposición debe estar alejada de los puntos equivalentes de H_2CO_3 y HCO_3^- . Sin embargo, en las soluciones carbónicas de baja concentración, tales como las muestras de lluvia, los puntos equivalentes están muy cercanos uno del otro. Se puede observar en las ilustraciones 3 y 4, y en el cuadro 1, que para obtener el Na_2CO_3 PE desde el H_2CO_3 PE se requieren ~1.2 y 0.6 ml de titulante para los laboratorios 1 y 2, respectivamente. Esto significa que para lograr el $NaHCO_3$ PE desde el H_2CO_3 PE se necesitarán 0.6 y 0.3 ml de titulante para los laboratorios 1 y 2, respectivamente. Según la definición de las funciones F_2 y F_6 entre estos puntos, se requieren los puntos de titulación (i.e. los valores del volumen de titulante agregado y el pH) entre estos puntos equivalentes. Entonces se necesita agregar un pequeño volumen de titulante (por ejemplo, 0.06 ml de NaOH 0.00875N en la solución, más 50 ml, para obtener diez puntos en el caso del laboratorio 1) y notar el cambio en pH, lo que no es posible en realidad. Entonces, teóricamente debe existir la linealidad de la alcalinidad entre los puntos equivalentes de H_2CO_3 y HCO_3^- , pero prácticamente es difícil obtener esta parte de la curva para definir F_2 y F_6 .

La definición de F_4 está basada en la alcalinidad de la solución a la derecha del Na_2CO_3 PE, por tanto es válido que la alcalinidad sea igual a la concentración de OH^- . En conclusión, los valores de los volúmenes V_s y V_w obtenidos con las funciones F_1 y F_4 , respectivamente, son confiables para las muestras de lluvia. Los valores de alcalinidad, pH y concentración de las especies carbónicas fueron calculados a través de F_1 y F_4 (cuadro 1).

Se puede observar que los resultados para ambos laboratorios son muy parecidos. Las diferencias caen prácticamente dentro de los límites analíticos. Pankow (1991) presentó un cálculo teórico para una solución de un ácido mono-protónico débil, de concentración total 10^{-3} m. Se observó un error de hasta 28% en los volúme-

Ilustración 2. Comparación entre las curvas de titulación de las muestras de lluvia recolectada en la estación de San Juan Xiutetelco de Los Humeros, Puebla.

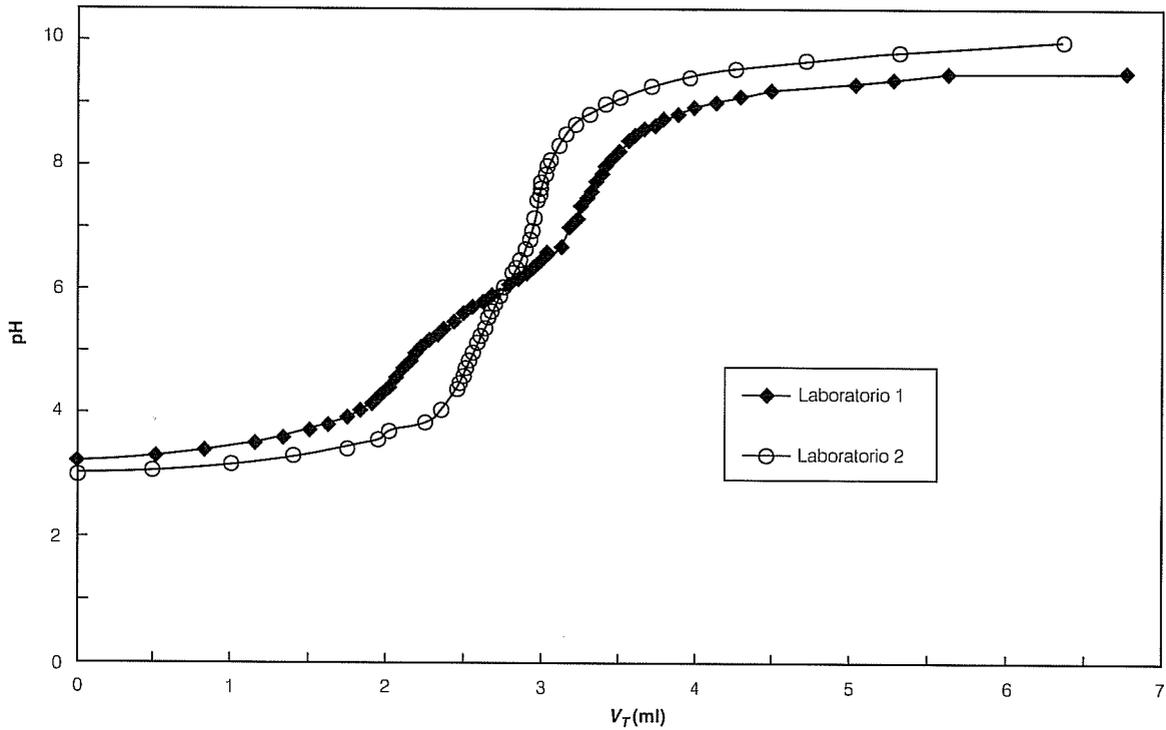


Ilustración 3. Funciones de Gran para el laboratorio 1.

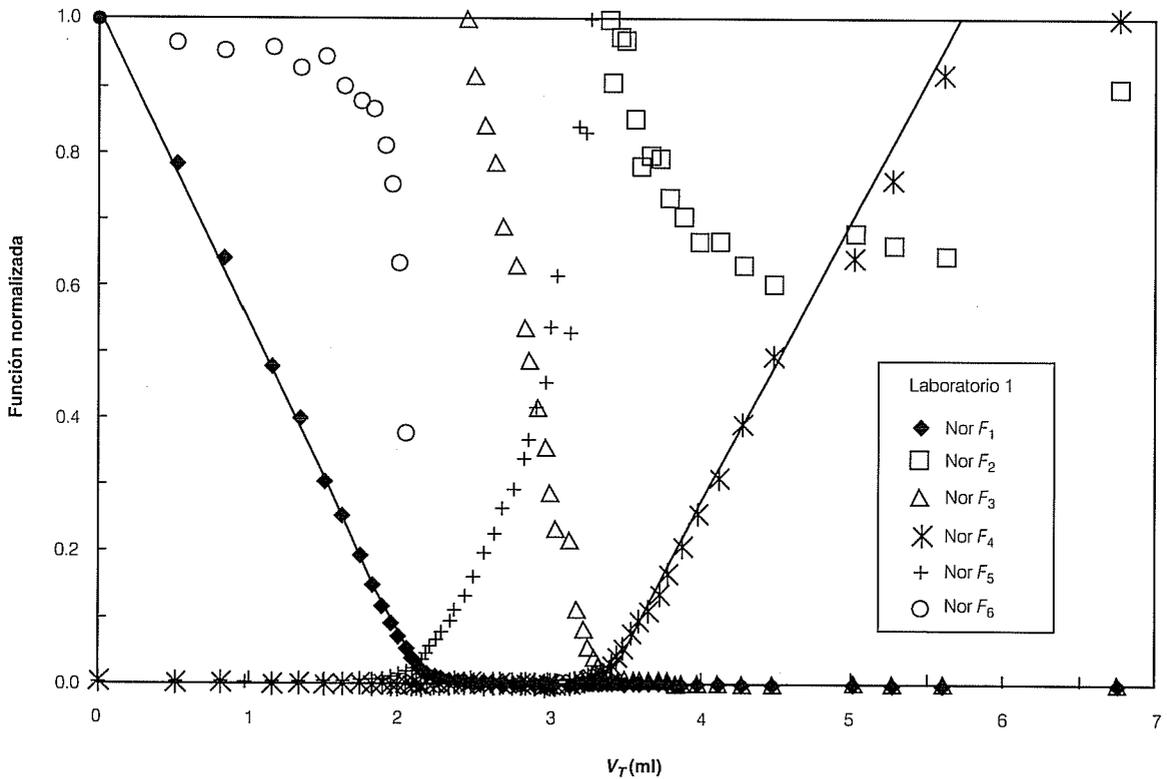
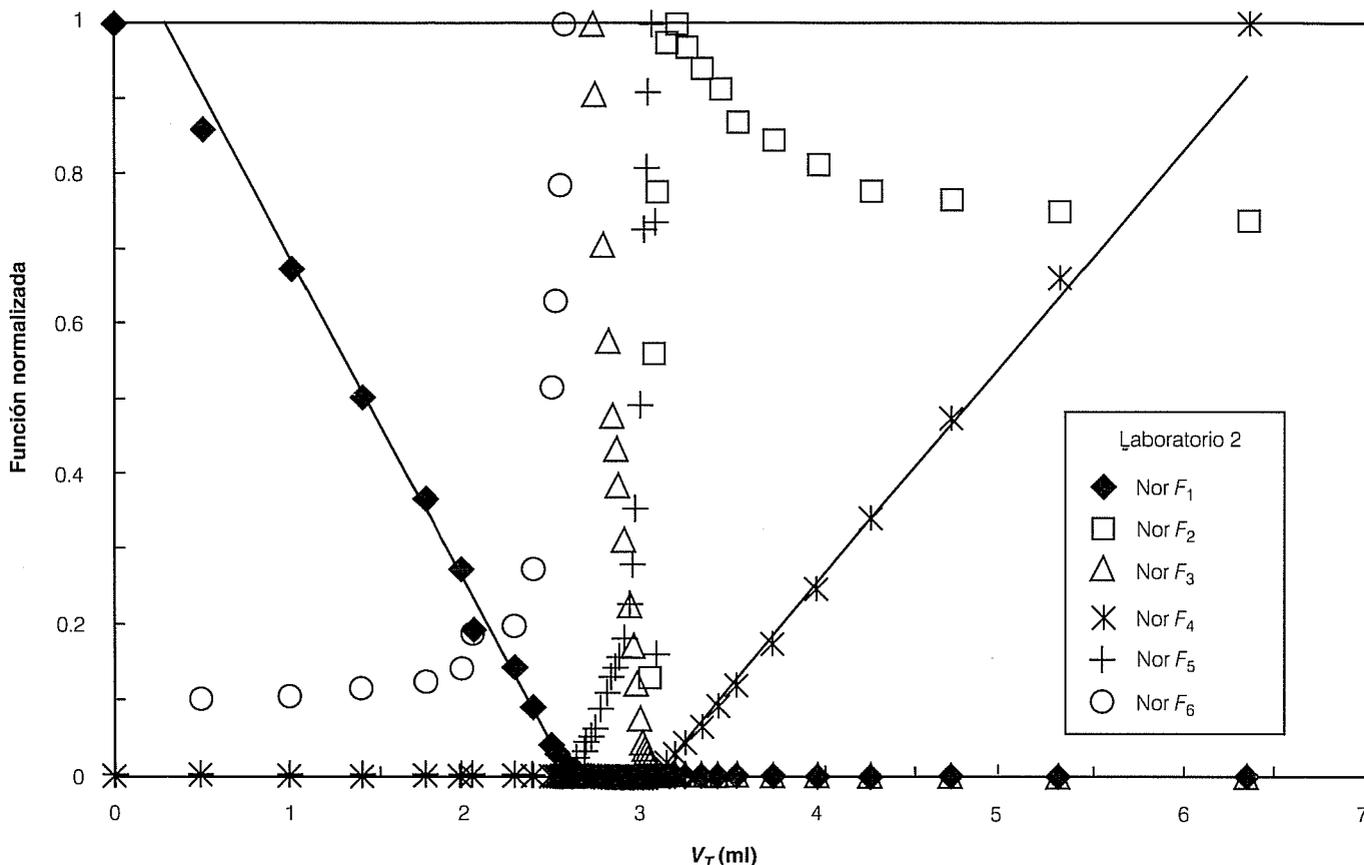


Ilustración 4. Funciones de Gran para el laboratorio 2.



nes de V_s y V_w calculados con diferentes funciones. En el caso de la lluvia, la concentración total de ácido carbónico disuelto es del orden de 10^{-5} m. Como se puede observar, los cálculos para la muestra de lluvia tienen altos errores analíticos; sin embargo, no existe ningún otro método para este tipo de determinaciones.

Como se ha mencionado, la medición del pH en la lluvia por el método del potenciómetro no es confiable. Después de que se agrega un ácido o base a la muestra de lluvia, los valores del pH por el potenciómetro son estables y suficientemente confiables. Esta es la razón de la diferencia en los valores entre el pH medido y el calculado. Sin embargo, el valor calculado también depende de la exactitud de las concentraciones de los estándares ácido-base, y de la medición del pH durante la titulación. Tomando en cuenta lo anterior, es más confiable tomar el valor promedio entre el pH medido y el calculado.

Conclusiones

El método de Gran es útil para la determinación de la alcalinidad, el pH y las especies carbónicas en las mues-

tras de lluvia. Sin embargo, únicamente las funciones F_1 y F_4 son aplicables. La precisión analítica depende de la exactitud en la concentración de los estándares de ácido y base, la precisión en la determinación del pH y el volumen agregado durante la titulación.

Recibido: 09/04/2001
Aprobado: 08/08/2001

Referencias

Charlson, R.J. y H. Rodhe, "Factors Controlling the Acidity of Natural Rainwater", *Nature*, vol. 295, 1982, pp. 683-685.
De Felice, T.P. y V.K. Saxena, "Temporal and Vertical Distribution of Acidity and Ionic Composition in Clouds", *J. Atmos. Sci.*, vol. 47, 1990, pp. 1117-1126.
Dickson, A.G., "An Exact Definition of Total Alkalinity and a Procedure for the Estimation of Alkalinity and Total Inorganic Carbon from Titration Data", *Deep-Sea Research*, vol. 28A, 1981, pp. 609-623.

- Dickson, A.G. y J.P. Rieley, "The Effect of Analytical Error on the Evaluation of the Components of the Aquatic Carbon-Dioxide System", *Marine Chemistry*, vol. 6, 1978, pp. 77-85.
- Freiser, H., "Acid-Base Reaction Parameters", *J. Chem. Edu.*, vol. 47, 1970, pp. 809-811.
- Gran, G., "Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II", *The Analyst*, vol. 77, 1952, pp. 661-671.
- Johanson, A., "Automatic Titration by Stepwise Addition of Equal Volumes of Titrant. Part I. Basic Principles", *The Analyst*, vol. 95, 1970, pp. 535-540.
- Larson T.A. y L. Henley, "Determination of Low Alkalinity or Acidity in Water", *Anal. Chem.*, vol. 27, 1955, pp. 851-852.
- MacIntyre, F., "End Point and Equivalence Point: a Tribute to John Lyman", *Marine Chemistry*, vol. 6, 1978, pp. 187-192.
- Molvaersmyr, K. y W. Lund, "Acids and Bases in Fresh-Waters: Interpretation of Results From Gran Plots", *Water Res.*, vol. 17, 1983, pp. 303-307.
- Pankow, J.F., *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis Publishers, 1991, p. 683.
- Pauss, A., A. Rozzi, M.J. Ledrut, H. Naveau y E.J. Nyns, "Bicarbonate Determination in Complex Acid-Base Solutions by a Back-Titration Method", *Environmental Technology*, vol. 11, 1990, pp. 469-476.
- Stumm, W. y J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, Nueva York, 1981, p. 780.
- Thomas, J.F.J. y J.J. Lynch, "Determination of Carbonate Alkalinity in Natural Waters", *Jour. AWWA*, vol. 52, 1960, pp. 259-268.
- Verma, M.P., "Necesidad de la determinación de la alcalinidad en la caracterización de la lluvia", *Boletín IIE*, vol. 22, núm. 1, 1998, pp. 34-44.
- Verma, M.P., V. Barrera, F. Sandoval, R. Tapia, E. Casimiro, M.E. Fernández, R. Rye, C. Gent y C. Johnson, "Caracterización química e isotópica de las precipitaciones pluviales en el campo geotérmico de Los Azufres, Mich., México y en zonas de referencia", *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, vol. 14, 1998, pp. 55-68.
- Verma, M.P., S. Santoyo, A. Aragón, M.E. Fernández, R. Tovar, E. Casimiro, F. Sandoval, C. Johnson y J. Gerardo-Abaya, "Caracterización geoquímica e isotópica de lluvia en las zonas de Los Azufres, Mich., y Los Humeros, Pue., y su relación con fluidos geotérmicos", *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, vol. 15, 1999, pp. 213-225.
- Verma, M.P., J.L. Quijano, C. Johnson, J.Y. Gerardo y V. Arellano, "Origin of Rainwater Acidity Near the Los Azufres Geothermal Field, Mexico", *Geothermics*, vol. 29, 2000a, pp. 593-608.
- Verma, M.P., M.E., Fernández, J.L. Quijano, C. Johnson y J.Y. Gerardo-Abaya, "Chemical and Isotopic Monitoring of Rainfall Around the Los Azufres and Los Humeros Geothermal Systems: Preliminary Results", *Proc. World Geothermal Congress*, Japón, 2000b, pp. 731-735.
- Waser, J., "Acid-Base Titration and Distribution Curves", *J. Chem. Edu.*, vol. 44, 1967, pp. 274-276.

Nomenclatura

- alk = alcalinidad con respecto al punto equivalente H_2CO_3 (en N).
- C_a = concentración del ácido fuerte agregado a la muestra para obtener el $pH \approx 3$ (en N).
- C_b = concentración de titulante (e.g. NaOH) agregado a la muestra a cada punto (en N).
- C_T = concentración total de especies carbónicas disueltas (en m).
- f = fracción de ácido carbónico titulado.
- F_{1a6} = funciones de Gran.
- K_{1a2} = constante de disociación del ácido carbónico.
- K_w = constante de disociación del agua.
- V_o = volumen de la muestra para titular (en ml).
- V_a = volumen del ácido fuerte (e.g. H_2SO_4) agregado a la muestra para obtener el $pH \approx 3$ (en ml).
- V_T = volumen de titulante (e.g. NaOH) agregado a la muestra a cada punto (en ml).
- V_S = volumen de titulante requerido para llegar al punto equivalente de H_2CO_3 (en ml).
- V_M = volumen de titulante requerido para llegar al punto equivalente de HCO_3^- (en ml).
- V_W = volumen de titulante requerido para llegar al punto equivalente de CO_3^{2-} (en ml).
- a_{1a3} = fracción de ionización del ácido carbónico.

Abstract

Verma, M.P., S. Santoyo-Gutiérrez, A. Aragón, D. Sánchez, M.E. Fernández, E. Tello, R. Tovar, V. Barrera & F. Sandoval, "Determination of Rainwater Alkalinity and Carbonic Species Content Using the Gran Titration Method", *Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish)*, vol. XVII, num. 3, pages 79-88, July-September, 2002.

This article revises the procedure to analyze the alkalinity, pH and concentration of carbonic species in rainwater using the Gran titration method. It is possible to define six Gran functions (F_1 to F_6); however, F_1 and F_4 calculations are only feasible in the case of rainwater. A rainwater sample, collected at the San Juan Xiutetelco station, Los Humeros, Puebla, was analyzed independently in the laboratories of Los Humeros, Puebla, and Los Azufres, Michoacán. A comparative evaluation of the results supports the validation of the methodology for the analysis of alkalinity, pH and carbonic species content in rainwater.

Key words: rainwater, alkalinity, Gran titration.

Dirección institucional de los autores:

Mahendra P. Verma
Sócrates Santoyo Gutiérrez
Alfonso Aragón
Domingo Sánchez

Gerencia de Geotermia
Instituto de Investigaciones Eléctricas
Apartado Postal 1-475
Cuernavaca, Morelos, México.

Ma. Elena Fernández
Enrique Tello

Departamento de Exploración GPG
Comisión Federal de Electricidad
Morelia, Michoacán, México.

Rigoberto Tovar

Residencia de Los Humeros
Perote, Veracruz, México.

Víctor Barrera
Fernando Sandoval

Residencia de Los Azufres
Ciudad Hidalgo, Michoacán, México.