

## ANEXO: Protocolos de muestreos sugeridos para cuantificación de Carbono en agua con: Analizador de Carbono Total TOC-L CSH con autosampler ASI-L Shimadzu

Índice:

	Pag.
A.- Protocolo de muestreo: Carbono Orgánico Total y Carbono Orgánico Disuelto	2
Artículo 1: Definición de Carbono Orgánico Total y Carbono Orgánico Disuelto	2
Artículo 2: Preparación del material de muestreo/análisis	2
Artículo 3: Protocolo de muestreo para análisis de TOC/DOC	3
Artículo 4: Medidas adicionales de la muestra	4
Artículo 5: Transporte y conservación de muestras de DOC	4
B.- Protocolo muestreo para Carbono Inorgánico y Carbono Total	4
Artículo 1: Definición de Carbono Total y Carbono Inorgánico	4
Artículo 2: Preparación del material de muestreo/análisis	4
Artículo 3: Protocolo de muestreo	5
Artículo 4: Medidas adicionales de la muestra	5
Artículo 5: Conservación	6
C.- Bibliografía	6

## A. Protocolo sugerido de muestreo para cuantificación de CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC) y CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (DOC)

*Nota: Las recomendaciones de preparación de material, muestreo y conservación aseguran la trazabilidad de los resultados, queda a criterio del solicitante seguirlas o no.*

### Artículo 1: definición de Carbono Orgánico Total y Carbono Orgánico Disuelto

El Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés: *Total Organic Carbon*) es el carbono total presente proveniente de compuestos orgánicos particulados y disueltos en el agua;

El Carbono Orgánico Disuelto (DOC, por sus siglas en inglés: *Dissolved Organic Carbon*) es la fracción del Carbono Orgánico Total (TOC) que pasa a través de un filtro de fibra de vidrio (marca Whatman) con un tamaño de poro entre 0,2 y 0,7  $\mu\text{m}$ , dependiendo del protocolo utilizado, es decir, el carbono que no queda retenido en el filtro.



**Figura 1.** Elementos (jeringa, filtros y soporte de filtros) para filtrar la muestra de agua para análisis de DOC.

### Artículo 2: preparación del material de muestreo/análisis

#### 1. Características del frasco de muestreo

Se recomienda realizar el muestreo en viales de 40 mL compatibles con el autosampler ASI-L Shimadzu<sup>1</sup> del equipo, a fin de minimizar la manipulación de la muestra.

En caso de no disponer de dichos viales, se sugiere utilizar frascos de vidrio color caramelo de 125 mL con tapa a rosca para el muestreo y almacenamiento. Alternativamente, podrán emplearse frascos de polipropileno con tapa a rosca para el muestreo.<sup>2</sup>

## I I M Y C

### 2. Limpieza del recipiente de muestreo y tapa<sup>3</sup>

Los envases deberán lavarse previamente con agua desionizada o destilada, y posteriormente someterse a un tratamiento térmico o ácido. No se recomienda el uso de detergentes.

Tratamiento térmico (opción preferente): calcinación a 450 °C durante 30 minutos, garantizando la eliminación de contaminantes orgánicos.

Tratamiento ácido (opción alternativa): en caso de no ser posible el tratamiento térmico, el recipiente podrá enjuagarse con ácido nítrico al 15% p/v o con ácido clorhídrico al 5% p/v, seguido de un enjuague con abundante agua destilada (al menos seis veces) para asegurar la eliminación total de residuos ácidos.

### 3. Limpieza de Filtros<sup>3</sup>

Mediante tratamiento térmico: se colocan en sobres de aluminio limpios, y se calientan a 450 °C por 30 minutos para eliminar compuestos orgánicos volátiles o residuos; es importante no superar los 450 °C, ya que temperaturas más altas pueden dañar la estructura de la fibra de vidrio. Una vez enfriados, los sobres de aluminio se guardan en bolsas plásticas selladas (generalmente de polietileno o polipropileno) para protegerlos de humedad, polvo y recontaminación orgánica.

### **Artículo 3: Protocolo de muestreo para análisis de TOC/DOC<sup>3</sup>**

Volumen requerido para análisis: aprox. 100 mL.

#### 1. Muestreo con viales y filtros propios

Enjuagar dos veces el recipiente de recolección (o jeringa) con la muestra a analizar. Transferir la muestra al vial mediante filtración. Sellar el vial de manera hermética.

Se recomienda utilizar un filtro por muestra. El análisis de TOC (Carbono Orgánico Total) no requiere filtración.

#### 2. Muestreo sin viales propios

2.a- DOC: Enjuagar dos veces el recipiente de recolección (o jeringa) con la muestra a analizar. Filtrar la muestra a un nuevo recipiente, sellado herméticamente. Se recomienda utilizar un filtro por muestra. No es necesario llenar el recipiente en su totalidad.

2.b.- TOC: Enjuagar dos veces el recipiente de recolección con la muestra a analizar. Transferir al recipiente y sellar herméticamente. No es necesario llenar el recipiente en su totalidad.

El LAIE ofrece el servicio de filtrado de muestras para análisis de DOC, aplicando con un costo adicional.

#### **Artículo 4: Medidas adicionales de la muestra**

Es conveniente tomar al momento del muestreo los siguientes datos de las muestras: temperatura de muestreo, pH y salinidad (o conductividad) del cuerpo de agua.

La *salinidad o la conductividad* de la muestra deben tomarse *obligatoriamente* ya que este es el valor más importante requerido para el cuidado instrumental del TOC-L CSH al momento de analizar numerosas muestras.

#### **Artículo 5: Transporte y conservación de muestras de DOC<sup>3</sup>**

Las muestras deben transportarse en una conservadora con hielo o compresas frías, manteniendo la temperatura por debajo de 8 °C. Si se congela (< 0 °C) la muestra se conserva por semanas sin alteraciones significativas.

### **B. Protocolo sugerido de muestreo para el ANÁLISIS DE CARBONO INORGÁNICO (IC) y CARBONO TOTAL (TC)**

*Nota: Las recomendaciones de preparación de material, muestreo y conservación aseguran la trazabilidad de los resultados, queda a criterio del solicitante seguirlas o no.*

#### **Artículo 1: Definición de Carbono Total y Carbono Inorgánico**

El Carbono Total (TC, por sus siglas en inglés: *Total Carbon*) es la cantidad total de carbono presente en una muestra de agua, incluyendo tanto el Carbono Orgánico como el Carbono Inorgánico. Es una medida que refleja la concentración total de carbono, tanto en forma disuelta como particulada, en el agua analizada.

El Carbono Inorgánico (IC, por sus siglas en inglés: *Inorganic Carbon*) se refiere a la fracción de carbono que proviene de fuentes inorgánicas, incluyendo principalmente el dióxido de carbono, carbonatos, bicarbonatos y otras formas de carbono inorgánico disuelto y particulado.

#### **Artículo 2: preparación del material de muestreo/análisis**

##### **1. Características del frasco de muestreo**

Se recomienda realizar el muestreo en viales de 40 mL compatibles con el autosampler ASI-L Shimadzu<sup>1</sup> del equipo, a fin de minimizar la manipulación de la muestra.

En caso de no disponer de dichos viales, se sugiere utilizar frascos de vidrio color caramelo de 125 mL con tapa a rosca para el muestreo y almacenamiento. Alternativamente, podrán emplearse frascos de polipropileno con tapa a rosca para el muestreo.<sup>2</sup>

# I I M Y C

## 2. Limpieza del recipiente de muestreo y tapa<sup>3</sup>

Los envases deberán lavarse previamente con agua desionizada o destilada, y posteriormente someterse a un tratamiento térmico o ácido.

Tratamiento térmico (opción preferente): calcinación a 450 °C durante 30 minutos, garantizando la eliminación de contaminantes orgánicos.

Tratamiento ácido (opción alternativa): en caso de no ser posible el tratamiento térmico, el recipiente podrá enjuagarse con ácido nítrico al 15% p/v o con ácido clorhídrico al 5% p/v, seguido de un enjuague con abundante agua destilada (al menos seis veces) para asegurar la eliminación total de residuos ácidos.

## Artículo 3: Protocolo de muestreo<sup>4</sup>

### 1. Enjuague del recipiente

Se recomienda enjuagar previamente el recipiente de muestreo y su tapa con aproximadamente 40 mL del agua de muestreo. En lo posible, cada muestra a analizar deberá colectarse por duplicado, con el fin de disponer de una muestra de reserva.

### 2. Llenado del recipiente

El recipiente deberá rebalsarse con la mayor cantidad de muestra posible. En condiciones óptimas de muestreo, se recomienda rebalsar el recipiente más de una vez antes de sellarlo. El volumen final deberá alcanzar aproximadamente el 99% de la capacidad del recipiente, evitando la presencia de burbujas de aire. La presencia de burbujas puede generar intercambio gaseoso en la interfaz aire-líquido dentro del envase sellado, alterando la concentración de carbono inorgánico (IC).

### 3. Conservantes

Uso de cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ): Para el análisis de IC, las muestras deberán preservarse mediante la adición de  $ZnCl_2$  como conservante. La concentración final en el recipiente de muestreo deberá ser 0,05 - 0,10 %p/v. Esta concentración se llega al adicionar 0,125 - 0,250 mL de  $ZnCl_2$  50 % p/v (2 a 5 gotas) en un volumen final de 125 mL de muestra. Este volumen no tiene un efecto de dilución en la misma. Como alternativa, puede emplearse óxido de zinc (ZnO) en la misma concentración, el cual también actúa como conservante de IC.

## Artículo 4: Medidas adicionales de la muestra

Es conveniente tomar al momento del muestreo los siguientes datos de las muestras: temperatura de muestreo, pH y salinidad (o conductividad) del cuerpo de agua.

*La salinidad o la conductividad de la muestra deben tomarse obligatoriamente ya que este es el valor más importante requerido para el*

cuidado instrumental del TOC-L CSH al momento de analizar numerosas muestras.

### **Artículo 5: conservación**

Si se encuentra el recipiente de muestreo perfectamente sellado en presencia de Zinc (II), a temperatura ambiente, la muestra se conserva por semanas sin alteraciones significativas.

En caso de no usar conservantes, se recomienda realizar el análisis dentro de las 24hs del muestreo.

## **C. BIBLIOGRAFÍA**

<sup>1</sup> <https://www.shopshimadzu.com/product/s227-34039-01>

<sup>2</sup> Sara Breitmeyer, Julie Ray, Analytical Services, Carl Harris, Heather Miller, Analytical Services. United States Department of the Interior, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, National Water Quality Laboratory - MEMORANDUM 2019.02.

<sup>3</sup> E. Halewood\*, K Opalk, L Custals, M. Carey, D. A. Hansell and C. A. Carlson\* - Determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater using High Temperature Combustion Analysis - DOI 10.3389/fmars.2022.1061646

<sup>4</sup> National Centers for environmental information (<https://www.ncei.noaa.gov/>) – Water sampling for the parameters of the oceanic carbon dioxide system ([www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook\\_2007/sop01.pdf](https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/sop01.pdf))