



TÍTULO: **DETERMINACIÓN DE OXIGENO DISUELTO POR EL
MÉTODO YODOMÉTRICO MODIFICACIÓN DE AZIDA**

CÓDIGO: **TP0084**

VERSIÓN: **01**

FECHA ÚLTIMA REVISIÓN:

COPIA N°: _____

ELABORADO POR: _____

MARÍA STELLA GAITÁN

INGENIERA DE ALIMENTOS

REVISADO POR: _____

ANA MARIA HERNÁNDEZ

OFICIAL DE CALIDAD

APROBADO POR: _____

GUSTAVO ALFONSO COY

COORDINADOR



OXÍGENO DISUELTO MÉTODO YODOMÉTRICO - MODIFICACIÓN DE AZIDA

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El oxígeno disuelto (OD) es necesario para la respiración de los microorganismos aerobios así como para otras formas de vida aerobia. No obstante, el oxígeno es ligeramente soluble en el agua; la cantidad real de oxígeno que puede estar presente en la solución está determinada por a) la solubilidad del gas, b) la presión parcial del gas en la atmósfera, c) la temperatura, y d) la pureza del agua (salinidad, sólidos suspendidos). La interrelación de estas variables debe ser consultada en textos apropiados (ver bibliografía) para conocer los efectos de la temperatura y la salinidad sobre la concentración de OD.

1.2 Las concentraciones de OD en aguas naturales dependen de las características fisicoquímicas y la actividad bioquímica de los organismos en los cuerpos de agua. El análisis del OD es clave en el control de la contaminación en las aguas naturales y en los procesos de tratamiento de las aguas residuales industriales o domésticas.

1.3 En el Laboratorio del IDEAM se aplica este método para analizar muestras de agua superficial, residual doméstica e industrial, en un rango de medida de 0.0 a 19.99 mg/L aplicando el método recomendado en el Standard Methods 19ed. 1995.

1.4 La muestra obtenida se trata con sulfato manganoso ($MnSO_4$), hidróxido de sodio (NaOH) y yoduro de potasio (KI), estos dos últimos reactivos combinados en una solución única, y finalmente se acidifica con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Inicialmente se obtiene un precipitado de hidróxido manganoso, $Mn(OH)_2$, el cual se combina con el OD presente en la muestra para formar un precipitado carmelito de hidróxido mangánico, $MnO(OH)_2$; con la acidificación, el hidróxido mangánico forma el sulfato mangánico que actúa como agente oxidante para liberar yodo del yoduro de potasio. El yodo libre es el equivalente estequiométrico del OD en la muestra y se valora con una solución estándar de tiosulfato de sodio 0.025N.

Para minimizar el efecto de los materiales interferentes existen algunas modificaciones del método yodométrico.

La modificación de la azida elimina la interferencia causada por los nitritos (esta es la más común en efluentes tratados biológicamente y en muestras incubadas para la prueba de la DBO); se emplea en el análisis del OD en la mayoría de aguas residuales, efluentes y aguas superficiales, especialmente si las muestras tienen concentraciones mayores de $50 \mu g NO_2^-$ -N/L y no más de 1 mg de hierro ferroso/L. Los compuestos oxidantes y reductores interfieren en la determinación.

2. DEFINICIONES

O.D = Oxígeno disuelto

mg O.D/L = miligramos de oxígeno disuelto por litro.



3. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

3.1 Existen numerosas interferencias en la prueba del OD, estas incluyen los agentes oxidantes o reductores, los iones nitrato, ferroso y la materia orgánica. Los procedimientos más usados para eliminar las interferencias son: la modificación de la azida para los nitritos; la modificación del permanganato para el hierro ferroso, la modificación de la floculación con alumbre para los sólidos suspendidos, y la modificación de la floculación con sulfato de cobre-ácido sulfámico aplicada para muestras de lodos activados.

3.2 La modificación de la azida no es aplicable bajo las siguientes condiciones: (a) muestras que contengan sulfito, tiosulfato, politionato, cantidades apreciables de cloro libre o hipoclorito; (b) muestras con concentraciones altas de sólidos suspendidos; (c) muestras que contengan sustancias orgánicas fácilmente oxidables en solución fuertemente alcalina, o que sean oxidadas por yodo libre en solución ácida; (d) aguas residuales domésticas sin tratar; y (e) interferencias de color que incidan en la detección del punto final. En los casos de inaplicabilidad de la modificación de la azida, se debe usar el método electrométrico para la evaluación de OD.

3.3 Ciertos agentes oxidantes liberan yodo a partir del yoduro (interferencia positiva) y algunos agentes reductores transforman el yodo en yoduro (interferencia negativa); la mayor parte de la materia orgánica se oxida parcialmente cuando se acidifica el precipitado de manganeso oxidado, lo que causa errores negativos.

3.4 En presencia de 100 a 200 mg de hierro férrico/L el método es aplicable si se agrega 1 mL de solución de KF antes de acidificar la muestra, y si esta adición no interfiere en la titulación. Se elimina la interferencia de Fe(III) por acidificación con ácido fosfórico (H_3PO_4) de 85 a 87% en lugar de usar el ácido sulfúrico (H_2SO_4); este procedimiento no ha sido probado para concentraciones de Fe(III) mayores de 20 mg/L.

4. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL

Revise antes de iniciar la práctica el Manual de Higiene Seguridad AM0165 y las Hojas de Seguridad números: 44, 50, 67, 163, 220, 244, 257 que reposan en los AZ I y II TC0180, en el mueble de la entrada en el Area de recepción de muestras ó en el PSO en el puesto de trabajo.

En el desarrollo de todo el análisis utilice de manera obligatoria los siguientes implementos de seguridad: bata, guantes, gafas protectoras, respirador para ácidos.

5. RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

La validación se encuentra en proceso, se ha realizado la etapa de prevalidación.

Límite de Detección del Método : no aplica. La lectura en este método es de 0.0 mg O_2/L

Rango de lectura : 0.0 a 19.9 mg O_2/L



DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO MÉTODO YODOMÉTRICO MODIFICACIÓN DE AZIDA

- Las mediciones de oxígeno disuelto en agua destilada saturada presentaron los siguientes resultados:

| Temperatura °C | 10°C | | 20°C | | 25°C | | 30°C | | 40°C | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 200 mL | 100 mL | 200 mL | 100 mL | 200 mL | 100 mL | 200 mL | 100 mL | 200 mL | 100 mL |
| Alícuota | | | | | | | | | | |
| Promedio | 7.93 | 7.88 | 6.29 | 6.24 | 5.71 | 5.72 | 5.70 | 5.63 | 4.38 | 4.25 |
| DS_{n-1} | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.07 | 0.04 | 0.09 | 0.06 | 0.11 |
| % CV | 0.66 | 1.05 | 0.31 | 0.79 | 0.75 | 1.22 | 0.75 | 1.55 | 1.30 | 2.64 |
| LC 95% | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.10 |
| % Error | -3.1 | -3.7 | -4.1 | -4.9 | -3.9 | -3.7 | 5.4 | 4.1 | -3.3 | -6.2 |
| % Saturación | 97.0 | 96.3 | 95.9 | 95.1 | 96.1 | 96.2 | 105.3 | 104.1 | 96.7 | 93.7 |
| OD saturación a 553 mm Hg | 8.18 | | 6.56 | | 5.94 | | 5.41 | | 4.53 | |

- Las mediciones de oxígeno disuelto en soluciones de cloruro de potasio saturadas presentaron los siguientes resultados:

| [KCl], M | 0.02 | 0.05 | 0.5 |
|-------------------------|-------------|-------------|------------|
| C. E, mS/cm | 2.76 | 6.67 | 58.6 |
| Promedio | 5.85 | 5.77 | 5.05 |
| DS_{n-1} | 0.05 | 0.08 | 0.04 |
| % CV | 0.86 | 1.42 | 0.75 |
| LC 95% | 0.05 | 0.09 | 0.04 |
| % Saturación | 98.4 | 97.1 | 85.0 |



6. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

6.1 Realice el muestreo de acuerdo a lo establecido en el Procedimiento de Muestras TP0079 Toma y preservación de muestras. Las muestras deben ser analizadas inmediatamente se toman.

6.2 Si el muestreo es integral, tan pronto se ha integrado la muestra sumerja la botella winkler de 300 mL de capacidad y llene la botella hasta rebosar aproximadamente 10 segundos sin permitir la entrada de aire atmosférico, no agite, tape inmediatamente para evitar la formación de burbujas, analice inmediatamente.

6.3 Si el muestreo es puntual o sencillo, emplee un muestreador tipo Kemmerer. Deje salir la muestra del fondo del muestreador a través de un tubo que llega hasta el fondo de la botella para winkler de 300 mL de capacidad. Llene la botella y déjela rebosar aproximadamente 10 segundos; prevenir la turbulencia y la entrada de aire atmosférico durante el llenado, no agite, tape inmediatamente para evitar la formación de burbujas, analice inmediatamente.

7. APARATOS, REACTIVOS Y MATERIALES

7.1 APARATOS

- ◆ *Botellas de incubación para DBO*, de 250 a 300 mL de capacidad, con boca angosta de reborde ancho y tapa de vidrio esmerilado terminada en punta.

7.2 REACTIVOS

- ◆ *Solución de sulfato manganoso*. Disolver 480 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, 400 g de $MnSO_4 \cdot 2H_2O$, o 364 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ en agua destilada, filtrar y diluir a 1 L. Cuando se adicione la solución de $MnSO_4$ a una solución acidificada de yoduro de potasio (KI), no debe producir color con el indicador de almidón.
- ◆ *Reactivo álcali-yoduro-azida*.
 - Para muestras saturadas o sin saturar. Disolver 500 g de NaOH (o 700 g de KOH) y 135 g de NaI (o 150 g de KI) en agua destilada y diluir a 1 L. Agregar 10 g de NaN_3 disuelto en 40 mL de agua destilada. Las sales de potasio y de sodio pueden usarse alternadamente. Cuando se diluya y acidifique, el reactivo no debe dar color con la solución de almidón.
 - Para muestras supersaturadas. Disolver 10 g de NaN_3 en 500 mL de agua destilada. Agregar 480 g de hidróxido de sodio (NaOH) y 750 g de yoduro de sodio (NaI), y agitar hasta disolver. Puede presentarse turbidez blanca debido al carbonato de sodio (Na_2CO_3), pero esto no es perjudicial. PRECAUCIÓN: No acidificar esta solución porque se pueden producir vapores tóxicos de ácido hidrazoico.
- ◆ *Acido sulfúrico*, H_2SO_4 , concentrado. 1 mL es equivalente a aproximadamente 3 mL del reactivo de álcali-yoduro-azida.
- ◆ *Solución de Almidón*. Para preparar una solución acuosa, disuelva 2 g de almidón soluble grado analítico y 0,2 g de ácido salicílico como preservativo, en 100 mL de agua destilada caliente.



DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTUO MÉTODO YODOMÉTRICO MODIFICACIÓN DE AZIDA

- ◆ *Tiosulfato de sodio titulante estándar, 0.025N.* Disuelva 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, agregar 1,5 mL de NaOH 6N o 0,4 g de NaOH sólido y diluir a 1000 mL. **Estandarizar con solución de biyodato de potasio $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, ó si no hay biyodato estandarizar con solución de yodato de potasio KIO_3 .**
 - *Solución de yodato de potasio 0.025N:* Disuelva 0.8917 g de yodato de potasio KIO_3 en agua destilada y diluya a 1000 mL.
 - *Solución de biyodato de potasio estándar, 0,0021 M.* Disuelva 812,4 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua destilada y diluya a 1000 mL.Estandarizar de la siguiente manera: 1) Si se va a estandarizar con biyodato de potasio, en un erlenmeyer disuelva aproximadamente 2 g de KI, libre de yodato, con 100 a 150 mL de agua destilada, agregue 1 mL de H_2SO_4 6N o unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado y 20,00 mL de solución estándar de biyodato. 2) Diluya a 200 mL y titular con tiosulfato el yodo liberado, agregue almidón cerca al punto final de la titulación, o sea cuando se alcance un color pajizo tenue, al agregar el almidón se torna de color azul, continúe con la titulación hasta incoloro. Anote el volumen gastado de tiosulfato.
Si se va a estandarizar con yodato de potasio, en un erlenmeyer disuelva aproximadamente 2 g de KI, libre de yodato, con 100 a 150 mL de agua destilada, agregue 1 mL de H_2SO_4 6N o unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado y 20,00 mL de solución estándar de yodato. 2) Diluya a 200 mL y titular con tiosulfato el yodo liberado, agregue almidón cerca al punto final de la titulación, o sea cuando se alcance un color pajizo tenue, al agregar el almidón se torna de color azul, continúe con la titulación hasta incoloro. Anote el volumen gastado de tiosulfato. Cuando las soluciones son equivalentes, se requieren 20,00 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 M, de lo contrario, ajustar la concentración del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0,025 M.

7.3 MATERIALES

- ◆ Botellas winkler de 300 mL
- ◆ Probeta en vidrio ó plástica de 100 mL
- ◆ Erlenmeyer de 250 mL
- ◆ Balones aforados de 1L clase A para la preparación de reactivos
- ◆ Pipeta graduada de 1 mL ó gotero plástico
- ◆ Bureta plástica de 10 mL ó Microbureta de 10 mL de capacidad con tolerancia de 0.02 mL Clase A

8. Procedimiento de limpieza de vidriería

El material usado para la determinación de oxígeno disuelto debe someterse a lavado siguiendo las instrucciones del TP0215 Lavado de Material de Vidrio.

9. PROCEDIMIENTO

9.1 Llene con muestra una botella winkler hasta que rebose y tápela.



9.2 Destape la botella y agregue 1 mL ó 20 gotas de solución de $MnSO_4$ (reactivo 1) a la muestra en la botella de DBO, seguido de 1 mL ó 20 gotas del reactivo de álcali-yoduro-azida (reactivo 2); tape cuidadosamente para evitar burbujas de aire y mezcle varias veces por inversión de la botella.

9.3 Cuando el precipitado se haya decantado hasta aproximadamente la mitad del volumen de la botella, para dejar un sobrenadante claro sobre el floc de hidróxido de manganeso, agregue 1,0 mL ó 20 gotas de H_2SO_4 concentrado (reactivo 3), tape y mezcle varias veces por inversión de la botella, hasta disolución completa, hasta aquí ya está fijado el oxígeno. Si no hay disolución completa agregue exceso de ácido sulfúrico.

9.4 Mida con una probeta 100 mL de la solución y trasváselos a un erlenmeyer de 250 mL

9.5 Purgue la bureta de 10 mL con una porción de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.025N; llene la bureta con tiosulfato de sodio hasta cero.

9.6 Titule con solución 0,025 M de $Na_2S_2O_3$ (reactivo 4) agregándolo gota a gota y agitando el erlenmeyer hasta obtener un color amarillo pajizo pálido; en ese punto agregue de 3 a 5 gotas de solución de almidón (Reactivo No. 5) en donde vira a color azul y continúe la titulación hasta la desaparición del color azul. **Este es el punto final de la titulación.** Si el color azul reaparece no se debe agregar más tiosulfato, ignore subsecuentes reapariciones del color.

9.7 Anote en el formato de campo TF0010 el volumen gastado de tiosulfato de sodio, el volumen de alícuota que son 100 mL y la concentración del tiosulfato, que generalmente es 0.025N.

10. CÁLCULOS

Para titular un volumen correspondiente a 100 mL de la muestra original, calcular la corrección por la pérdida de muestra desplazada por los reactivos, así: para un total de 2 mL de reactivos de $MnSO_4$ y álcali-yoduro-azida (1 mL de cada uno) en una botella de 300-mL, tomar $100 \times 300 / (300 - 2) = 101$ mL.

$$\text{mg de OD/L} = \frac{\text{Volumen de } Na_2S_2O_3 \text{ x Normalidad del } Na_2S_2O_3 \text{ x } 8000 \text{ x Volumen de la botella}}{\text{mL de muestra valorada x (Volumen de la botella - 2)}}$$

Cuando se titula 200 mL de muestra, 1 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,025 M = 1 mg OD/L.

Para expresar los resultados como porcentaje de saturación a 101,3 KPa, emplear los datos de solubilidad reportados en *Standard Methods*, donde también se encuentran las ecuaciones para corregir las solubilidades a presiones barométricas diferentes al nivel promedio del mar y para varias clorinidades.



DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO MÉTODO YODOMÉTRICO MODIFICACIÓN DE AZIDA

La solubilidad del OD en agua destilada a cualquier presión barométrica, P (mm Hg), temperatura, T°C, y presión de vapor saturado, u (mm Hg), para la T dada entre 0 y 30°C, puede calcularse como:

$$\text{mL OD / L} = \frac{(P - u) \times 0,678}{35 + T}$$

y entre 30° y 50°C como:

$$\text{mL OD / L} = \frac{(P - u) \times 0,827}{49 + T}$$

NOTA. Cuando se sale a campo para mayor facilidad se tiene el instructivo TI0077 INSTRUCTIVO PARA DETERMINACION DE OXIGENO DISUELTO POR METODO YODOMETRICO MODIFICACION DE AZIDA

REFERENCIAS

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation*. 19ed., New York, 1995. Pp 4-96 a 4-104

Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, 1983.

BIBLIOGRAFÍA

RODIER, J. Análisis de Aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar. Omega, Barcelona, 1981.

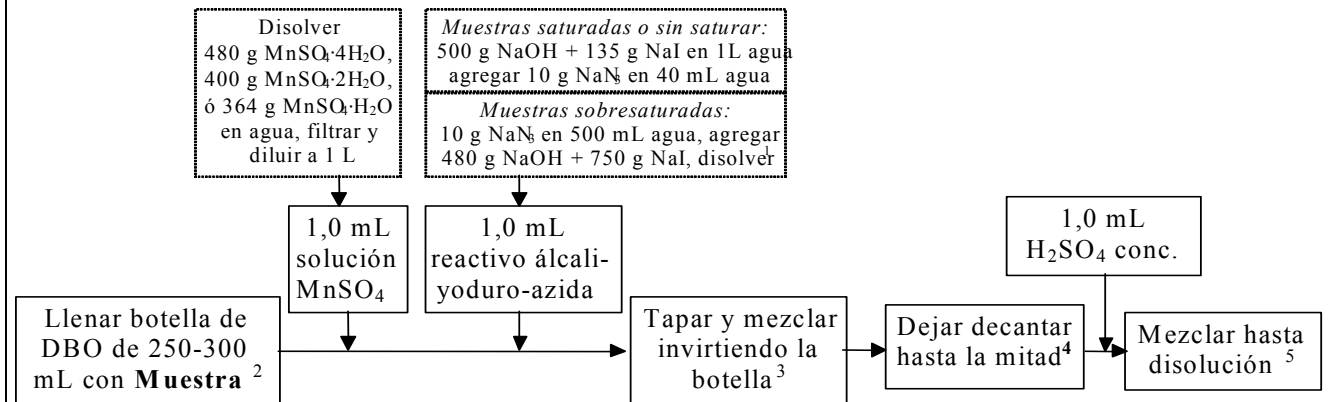
SAWYER, C.; McCARTY, P. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw Hill, New York, 1996

GARAY, J.; PANIZZO, L.; LESMES, L.; RAMIREZ, G.; SANCHEZ, J. Manual de Técnicas Analíticas de Parámetros Físico-Químicos y Contaminantes Marinos. 3ª ed. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas. Cartagena, 1993

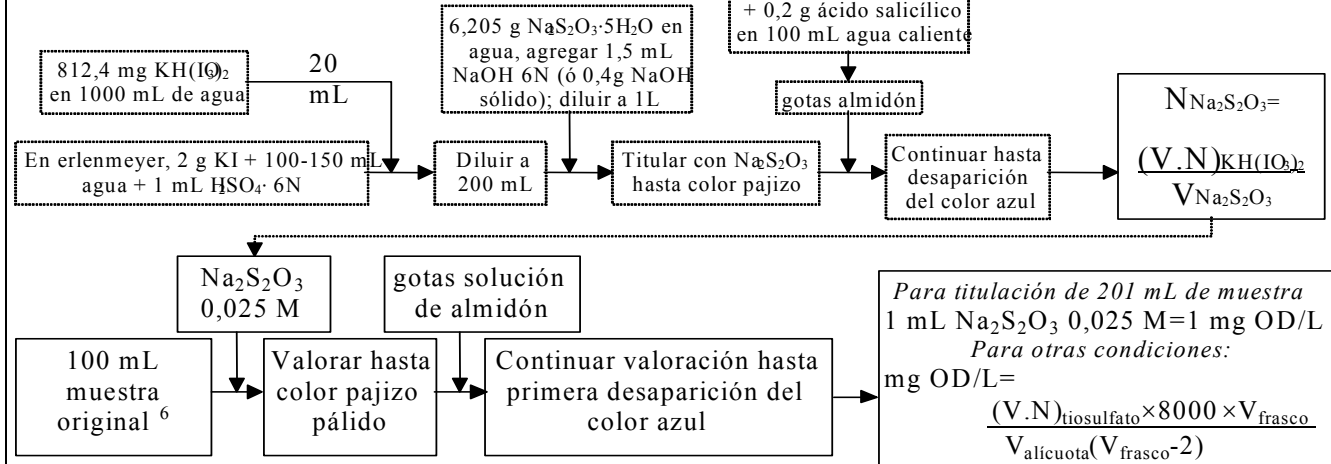


OXÍGENO DISUELTUO DIAGRAMA DE FLUJO

1. Adición de Reactivos



2. Valoración con Tiosulfato de Sodio



¹ Puede presentarse turbidez blanca, no perjudicial, debido al Na_2CO_3 . **No acidificar porque se pueden producir vapores tóxicos de ácido hidrazoico.**

² La botella con la muestra debe estar completamente llena, sin burbujas de aire.

³ Tapar cuidadosamente para evitar burbujas de aire y mezclar invirtiendo la botella varias veces.

⁴ Dejar decantar el precipitado hasta aprox. la mitad del volumen de la botella antes de agregar el H_2SO_4 .

⁵ Tapar evitando burbujas de aire y mezclar invirtiendo la botella hasta que la disolución sea completa.

⁶ Titular un volumen correspondiente a 100 mL de la muestra original después de la corrección por la pérdida de muestra desplazada por los reactivos. Así, para un total de 2 mL (1 mL cada uno) de reactivos de $MnSO_4$ y álcali-yoduro-azida en una botella de 300-mL, titular $100 \times 300 / (300 - 2) = 101$ mL. Ignorar subsecuentes reapariciones del color debidas al efecto catalítico del nitrito o a trazas de sales férricas que no han sido acomplejadas con fluoruro.