



OXÍGENO DISUELTO POR ELECTRODO DE MEMBRANA

TÍTULO: **DETERMINACION DE OXÍGENO DISUELTO POR EL MÉTODO ELECTROMÉTRICO – MEDIDOR DE OXÍGENO YSI**

CÓDIGO: **TP0083**

VERSIÓN: **02**

COPIA N°: _____

ELABORADO POR: _____

OLGA NAVARRO ROA
BACTERIÓLOGA

REVISADO Y

ACTUALIZADO POR: _____

MARÍA STELLA GAITÁN
INGENIERA DE ALIMENTOSD

APROBADO POR: _____

MARTA ELENA DUQUE S.
COORDINADORA GLCA

* Este documento debe ser revisado por lo menos cada **dos** años.

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia		
	SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código: TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTO POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

OXIGENO DISUELTO – METODO ELECTROMETRICO

MEDIDOR DE OXÍGENO YSI

1 Sumario y Aplicaciones

1.1 El método de determinación por electrodo de membrana es recomendado para muestras que contengan sustancias tales como sulfito, tiosulfato, politionato, mercaptanos, cloro libre o hipoclorito, sustancias orgánicas fácilmente oxidables en medio alcalino, yodo libre, color o turbidez intensos y agregados biológicos, que interfieren con la determinación del OD por el método Winkler y sus modificaciones. Igualmente es recomendado en las pruebas de la DBO para realizar mediciones del OD no destructivas de la muestra.

1.2 El método electrométrico se basa en la tasa de difusión del oxígeno molecular a través de una membrana plástica permeable al oxígeno, que recubre el elemento sensible de un electrodo y actúa a la vez como una barrera de difusión contra muchas impurezas que interfieren en los otros métodos para la determinación del OD. Bajo condiciones regulares, la “corriente de difusión” es lineal y directamente proporcional a la concentración del OD.

1.3 En el Laboratorio del IDEAM se aplica este método para analizar muestras de agua superficial, residual doméstica e industrial, usando el medidor de oxígeno YSI Modelo 52, aplicando el método recomendado en el Standard Methods 19ed. 1995. El equipo proporciona un rango de medida de 0.0 a 19.99 mg/L de O.D y de 0.0 a 199.9 % de saturación de aire. La precisión es de $\pm 0.1\%$ del valor de saturación más una cifra significativa para lecturas en mg/L; la resolución es de 0.01 mg/L.

1.4 El medidor de OD YSI 52 es un instrumento basado en un microprocesador designado para medidas en campo y en laboratorio del oxígeno disuelto. Los electrodos YSI de O.D usan protectores de membrana, sensores polarográficos tipo Clark con termistores hechos para medida y compensación de temperatura. Una membrana permeable delgada, extendida sobre el sensor permeable al oxígeno cubre una celda electrolítica consistiendo de un cátodo de oro y un ánodo de plata, elementos del sensor aislantes del medio ambiente, excepto el oxígeno y ciertos gases permitidos a entrar. Cuando un voltaje polarizado es aplicado a través del sensor, el oxígeno se difunde a través de la membrana a una rata proporcional a la diferencia de presión a través de ella. Puesto que el oxígeno es rápidamente consumido por el cátodo puede ser asumido que la presión interna del oxígeno en la membrana es cero. Por esto, la cantidad de oxígeno difuso a través de la membrana es proporcional a la presión absoluta del oxígeno por fuera de la membrana. Si la presión del oxígeno se incrementa, más oxígeno pasa o se difunde a través de la membrana y más corriente fluye a través del sensor. Una presión más baja resulta en menor corriente.

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia		
	SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código: TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTUO POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

2. DEFINICIONES

O.D = Oxígeno disuelto

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

3. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

3.1 El uso prolongado de electrodos de membrana en aguas que contienen gases como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), tiende a disminuir la sensibilidad de la celda, interfiere si el potencial aplicado es mayor que el potencial de onda media del ión sulfuro; si el potencial aplicado es menor, no ocurre la reacción interferente, pero puede tener lugar un recubrimiento del ánodo con el sulfuro del metal anódico. Esta interferencia se elimina mediante el cambio y la calibración frecuente del electrodo.

3.2 Las sales inorgánicas disueltas afectan el funcionamiento de las sondas para OD. Las membranas responden a la presión parcial del oxígeno, la cual es a la vez función de la salinidad de la muestra. A partir de los datos de saturación de OD contra salinidad, se pueden calcular factores de conversión para aguas marinas y salinas; los factores para sales específicas deben desarrollarse experimentalmente. Las variaciones amplias en el tipo y concentración de sales en las muestras puede dificultar el uso de sondas con electrodo de membrana. Sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, halógenos, monóxido de carbono, cloruros, óxido nítrico y óxido nitroso pueden causar en el electrodo que den lecturas erróneas.

3.3 Los gases reactivos como el cloro interfieren con el desempeño del electrodo, por ejemplo, el cloro despolariza el cátodo y origina una salida de la señal mayor al valor esperado. Las exposiciones prolongadas al cloro pueden cubrir el ánodo con el cloruro del metal anódico y desensibilizar la sonda; las muestras alcalinas libres de cloro no causan interferencias.

3.4 Para conocer los efectos de la temperatura y salinidad en la respuesta del electrodo y sus respectivas correcciones, consulte el Manual de Instrucciones del Medidor de Oxígeno YSI y *Standard Methods*.

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: 52, 103, 233 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.



OXÍGENO DISUELTUO POR ELECTRODO DE MEMBRANA

5. RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

La validación se encuentra en proceso, se ha realizado la etapa de prevalidación para los dos medidores de oxígeno YSI cada uno con los electrodos de campo y de laboratorio ó DBO.

Límite de Detección del Método : no aplica. La lectura en este método es de 0.0 mg O₂/L

Rango de lectura : 0.0 a 19.99 mg O₂/L
0.0 a 199.9% de saturación de aire

Los datos de prevalidación para el Oxímetro # 1 son los siguientes:

OXIMETRO YSI #1 Electrodo de campo															
	Calibración aire					Calibración aire – agua saturada					Calibración winkler				
Temper°C	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40
Promedio	8.56	7.01	6.29	5.21	4.35	8.80	7.11	6.07	5.56	4.65	7.51	6.39	5.47	5.03	4.35
DS _{n-1}	0.13	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.12	0.01	0.01	0.01
% CV	1.50	0.44	0.33	0.55	0.23	0.17	0.29	0.33	0.45	0.81	0.34	1.90	0.18	0.11	0.13
LC 95%	0.32	0.08	0.05	0.07	0.02	0.04	0.05	0.05	0.06	0.09	0.06	0.30	0.02	0.01	0.01
% Error	4.60	6.81	5.95	-3.76	-3.97	7.54	8.43	2.19	2.71	2.58	-8.23	-2.59	-7.91	-7.09	-3.90
% Saturac.	104.6	106.8	105.9	96.2	96.0	107.5	108.4	102.1	102.7	102.6	91.8	97.4	92.1	92.9	96.1
OD Satur. 553mm Hg	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53

OXIMETRO YSI #1 Electrodo BOD o de laboratorio										
	Calibración aire – agua saturada					Calibración winkler				
Temper°C	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40
Promedio	8.52	6.85	6.08	5.24	4.22	8.69	7.13	5.74	5.19	4.41
DS _{n-1}	0.02	0.04	0.01	0.09	0.04	0.03	0.01	0.01	0.07	0.07
% CV	0.27	0.59	0.09	1.73	0.83	0.35	0.14	0.17	1.31	1.59
LC 95%	0.06	0.10	0.01	0.23	0.09	0.07	0.02	0.02	0.17	0.17
% Error	4.20	4.37	2.41	-3.08	-6.77	6.23	8.69	-3.37	-4.13	-2.58
% Saturac.	104.2	104.4	102.4	69.5	66.0	106.2	108.7	96.6	68.6	68.9
OD Satur. 553mm Hg	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53



OXÍGENO DISUELTUO POR ELECTRODO DE MEMBRANA

Los datos de prevalidación para el Oxímetro # son los siguientes:

OXIMETRO YSI #2 Electrodo de campo															
Temper°C	Calibración aire					Calibración aire – agua saturada					Calibración winkler				
	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40
Promedio	7.74	6.37	5.43	4.79	4.04	8.06	5.33	5.88	4.59	3.56	7.91	6.51	5.84	5.01	4.40
DS _{n-1}	0.01	0.07	0.04	0.02	0.07	0.01	0.02	0.05	0.02	0.01	0.02	0.06	0.03	0.02	0.01
% CV	0.07	1.13	0.66	0.43	1.65	0.14	0.32	0.78	0.33	0.16	0.19	0.93	0.43	0.30	0.26
LC 95%	0.01	0.18	0.09	0.05	0.17	0.03	0.04	0.11	0.04	0.01	0.04	0.15	0.06	0.04	0.03
% Error	-5.34	-2.90	-8.59	-	-	-1.51	-	-1.01	-	-	-3.26	-0.81	-1.74	-7.33	-2.80
				11.40	10.89		18.75		15.22	21.34					
% Saturac.	94.7	97.1	91.4	88.6	89.1	98.7	80.9	99.6	85.0	78.8	96.8	99.2	98.2	92.6	97.2
OD Satur. 553mm Hg	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53

OXIMETRO YSI #2 Electrodo BOD o de laboratorio											
Temper°C	Calibración aire – agua saturada					Calibración winkler					
	10	20	25	30	40	10	20	25	30	40	
Promedio	8.48	7.12	6.07	5.37	4.43	8.42	6.86	5.83	5.30	4.45	
DS _{n-1}	0.02	0.02	0.03	0.09	0.03	0.08	0.05	0.02	0.05	0.02	
% CV	0.18	0.21	0.53	1.73	0.60	0.97	0.67	0.26	0.86	0.47	
LC 95%	0.04	0.04	0.08	0.23	0.07	0.20	0.11	0.04	0.11	0.05	
% Error	3.63	8.49	2.24	-0.68	-2.21	2.89	4.57	-1.80	-2.03	-1.84	
% Saturac.	103.6	108.5	102.2	99.3	97.8	102.9	104.6	98.2	97.9	98.1	
OD Satur. 553mm Hg	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	8.18	6.56	5.94	5.41	4.53	

- La precisión en los oxímetros obtenida para agua destilada a diferentes temperaturas está muy cercana al valor reportado en el protocolo de 0.05 mg/L, lo cual indica que el método presenta buena precisión y exactitud con respecto a la titulación y volumen de alícuota tomado y preparación de reactivos.
- La exactitud expresada como límite de confianza del 95% se acerca bastante a la reportada en el protocolo de ± 0.1 mg/L y a la reportada por el fabricante que es de ± 0.01 mg/L.
- El porcentaje de error para agua destilada se encuentra por debajo del 10% aceptado, obteniéndose valores negativos debido a que los valores obtenidos experimentalmente son siempre menores que el valor teórico. En el oxímetro YSI #2 se obtuvo un porcentaje de error negativo grande, por debajo de -10% cuando se trabaja con electrodo de campo y se calibra al aire ó aire-agua saturada.

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia		
	SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código: TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTTO POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

6. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

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

Si el muestreo es integral, tan pronto se ha integrado la muestra sumerja la botella winkler de 300 MI 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.

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 MI 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.

Si la muestra va a ser destinada para el análisis de DBO, tome la muestra de acuerdo a lo establecido en el procedimiento de análisis del TP0087 DBO Método Incubación Electrométrico.

7. APARATOS, REACTIVOS Y MATERIALES

⇒ Aparatos

Medidor de oxígeno disuelto marca YSI Modelo 52 con electrodo de membrana para laboratorio o DBO y electrodo de campo

⇒ Reactivos

Sulfito de sodio anhidro G.R para la calibración cero.

Agua destilada y desionizada

Cloruro de potasio R.A

Solución de amoniaco al 3% para limpiar el electrodo de plata

⇒ Materiales

Botellas winkler de 250 ó 300 mL de capacidad

8. PROCEDIMIENTO

8.1 Lavado de material

Para el lavado de las botellas winkler aplicar TP0125 Procedimiento para Lavado de material de vidrio.

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia		
	SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código: TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTO POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

8.2 Tratamiento previo de los electrodos

Aplique el procedimiento del diagrama de flujo del procedimiento de manejo del oxímetro que se encuentra en TM0230 Manual Oxímetro YSI 52 y electrodos. Tener cuidado en el cambio de membrana para evitar la contaminación del elemento sensor y la retención de diminutas burbujas de aire bajo la membrana, factores que pueden disminuir la respuesta y aumentar la corriente residual. Después de estar listo el electrodo para su uso, configurar el equipo de acuerdo a las indicaciones del manual de instrucciones.

8.3 Calibración.

Siga exactamente el procedimiento de calibración dado por el fabricante para garantizar la precisión y la exactitud, que se encuentra en TM0230 Manual Oxímetro YSI 52 y electrodos. El equipo tiene tres formas de calibración a saber: calibración en aire; calibración aire – agua saturada y calibración por titulación winkler.

Normalmente se calibra con aire - agua saturada para lo cual se satura agua con aire proveniente de una bomba de acuario o por agitación en una botella winkler, preferiblemente use la muestra que se va a analizar en reemplazo del agua; y siga el procedimiento descrito para calibración en aire – agua saturada del TM0230 Manual de Instrucciones del Oxímetro. Cuando se realiza DBO se calibra con el agua de dilución. Para ajustar el valor correcto de presión barométrica en el laboratorio se introduce 73% de acuerdo a la altitud, valor que se encuentra en el anexo del manual original. Para corroborar que el equipo quedó bien calibrado se toman dos muestras del acueducto, a una se le hace OD por winkler y la otra se lee como muestra en el oxímetro y los valores en mg/L de OD deben ser iguales o similares con una desviación de ± 0.02 mg/L.

Determinación de O₂ por el método de winkler:

- Llene un Bureta con sulfato de sodio al 0.025 N
- Tome 3 botellas de winkler de una capacidad de 300 mL
- Llénelas completamente con agua del acueducto.
- Coloque la tapa, elimine el agua para el sello.
- Coloque una frente a oxímetro No.1 y otra en el oxímetro No. 2.
- A la botella no. 3 determine la cantidad de OD por el método de winkler así:
- Destape la botella agregue 10 gotas de reactivo 1(equivalente a 1 mL), sobre este mida 10 gota de-reactivo 2. Se forma un precipitado, la muestra toma un color amarillo.
- Tape bien, mezcle.
- Agregue 10 gotas del reactivo 3, mezcle fuerte hasta eliminar el precipitado y si hay necesidad agregue otras 5 gotas de este reactivo
- Ya sin precipitado mida en una probeta de 100mL de esta muestra colóquela en un erlenmeyer de 250 mL, empiece la titulación con tiosulfato de sodio, cuando



OXÍGENO DISUELTUO POR ELECTRODO DE MEMBRANA

disminuya el color amarillo (amarillo pálido) suprimimos la adición de tiosulfato de sodio, nivelamos el nivel de la Bureta hasta el número entero más cercano, anote este valor para luego le agrega el siguiente.

- Coloque de nuevo el erlenmeyer debajo de la Bureta, empiece de nuevo la titulación que va tomando un color azul-violeta va mezclando y cuando de este color solo queda un botón en el centro del erlenmeyer lo cual ocurre de forma rápida, se tiene que estar muy pendiente de este acontecimiento, por que se llega al punto final de la reacción, suprima la adición del tiosulfato de sodio.
- Sume el volumen de todo el tiosulfato de sodio agregado y calcule la cantidad de oxígeno disuelto según la fórmula.
- Este procedimiento se hace por duplicado usando otros 100mL de la misma botella.
- Calcule el oxígeno de igual manera.

$$\text{mgO}_2/\text{L} = \frac{V \text{ gastado de tiosulfato de Na} \cdot \text{concentración de tiosulfato de Na} \cdot 8000 \cdot 300V \cdot \text{botella}}{100\text{mL} \cdot (300-2)}$$

- El resultado será el promedio de estas dos determinaciones.

Este procedimiento se encuentra pegado en la pared del mesón donde se determina la DBO. Ahora sí mida el oxígeno de la primera y segunda botella de winkler con el oxímetro al cual ya lo debe haber calibrado con una muestra de agua del acueducto la cual se a airado con la bomba de acuario unos 10 minutos

-Calibración con agua saturada

- Introduzca el electrodo en la botella winkler, prenda el mezclador
- Con el botón que está a la derecha súbalo hasta calibración.
- En la pantalla aparece calibración oprima Confirmar.
- Aparece la pregunta última calibración 73 % oprima Confirmar.
- Aparece, espere por favor
- Aparece Calibrado, oprima Confirmar, lleve el botón de nuevo a temperatura.O₂.
- Ya con la calibración determinamos el oxígeno a las muestras que coloco en el oxímetro No.1 y en el No.2.
- El resultado realizado por el método winkler y el resultado del oxímetro deben ser el mismo o con una diferencia de 0.5.
- Ya se puede utilizar el oxímetro para la medición de oxígeno de las muestras.
- Lo cual es solamente introducir el electrodo en la botella prender el mezclador, esperar a que la lectura del oxígeno en la pantalla se establezca y sale un asterisco frente del % de oxígeno este es el resultado de la muestra.

-Si se requiere también se puede calibrar por medio de lecturas contra el aire o una muestra de concentración conocida (determinada por el método yodo métrico), así como en una muestra sin OD (agregar un exceso de sulfito de sodio, Na₂SO₃, y una traza de cloruro de cobalto, CoCl₂, para producir una concentración de OD igual a cero). Calibrar preferiblemente

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código: TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTO POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

con muestras de agua en estudio. Evitar la calibración por el método yodo métrico cuando se sospeche la presencia de sustancias interferentes. A continuación se ilustran los procedimientos recomendados:

- *Agua.* Para muestras no contaminadas, donde no están presentes sustancias interferentes, calibrar en la solución de prueba o en agua destilada.
- *Agua salina.* Calibrar directamente con muestras de agua de mar o con aguas que tengan una concentración constante de sal mayor de 1 000 mg/L.
- *Agua con sustancias contaminantes o interferentes.* Calibrar con agua destilada, debido a que con la muestra se obtienen resultados erróneos.
- *Agua salina con sustancias contaminantes o interferentes.* Calibrar con una muestra de agua libre de contaminantes que tenga el mismo contenido de sal que la muestra a ser analizada. A un volumen de agua destilada agregar una solución concentrada de cloruro de potasio (KCl) para producir la misma conductancia específica que en la muestra (ver el protocolo de Conductividad). Para aguas de océano contaminadas, calibrar con una muestra de agua marina no contaminada.
- *Agua estearina con cantidades variables de sal.* Calibrar con una muestra de agua marina no contaminada o agua destilada o del grifo. Determinar la concentración de cloruros o de sales en la muestra y revisar la calibración para calcular los cambios de solubilidad del oxígeno en las aguas estuarinas.

8.4 MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de calibrar el equipo, proceda a realizar las lecturas en las muestras que se han tomado de acuerdo al numeral 6 Toma de muestras, siguiendo todas las indicaciones del ítem Medición de Oxígeno Disuelto del TM0230 Manual de Instrucciones del Oxímetro para asegurar resultados aceptables.

9. RESULTADOS

El resultado se obtiene directamente del equipo en mg O.D/L o en %

	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – República de Colombia		
	SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL		
	Código:TP0083	Fecha de elaboración: 22/11/2007	Versión: 02
OXÍGENO DISUELTU POR ELECTRODO DE MEMBRANA			

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