

| | | | | |
|------------------------------------|----|----------|------------------------------|-------------------|
| An. Inst. Invest. Mar. Punta Betín | 21 | 95 - 100 | Santa Marta - Colombia, 1992 | ISSNN 0120 - 3959 |
|------------------------------------|----|----------|------------------------------|-------------------|

APLICACION DE LA ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA PARA DETERMINAR EL OXIGENO DISUELTO EN AGUA POR EL METODO WINKLER

Gustavo Ramírez T.

RESUMEN

Se utilizó la espectrofotometría ultravioleta en remplazo de la titulación convencional con tiosulfato de sodio para determinar el oxígeno disuelto en aguas naturales por el método Winkler. La determinación del oxígeno en aguas de diferente salinidad (Río Manzanares, Ciénaga Grande y Bahía de Santa Marta) no mostró diferencias estadísticas significativas ($p < 0.05$) entre los resultados obtenidos por titulación y fotometría, por lo que es factible aplicar esta variante metodológica en sistemas acuáticos dulces y marinos.

ABSTRACT

Ultraviolet spectrophotometry as an alternative technique to the thiosulphate titration for the dissolved oxygen evaluation of natural waters by Winkler method was used. Analysis of waters with different salinities (Río Manzanares, Ciénaga Grande, Bahía de Santa Marta) did not show statistically significant differences ($p < 0.05$) between titration and photometry measurements, which suggest this technical modification can be applied in freshwater and marine aquatic systems.

INTRODUCCION

Desde principios del presente siglo el análisis del oxígeno disuelto en el agua se realiza generalmente por el método de Winkler (APHA-AWWA-WPCF, 1975; EPA, 1979). Cuando se evalúa el oxígeno en aguas naturales dulces o estuarinas, que tienen una marcada influencia terrígena, el método Winkler está sujeto a diversas interferencias de tipo químico (i.e. sulfuros, nitritos, hierro). Las interferencias se pueden eliminar empleando las modificaciones que se han introducido a la técnica original (Carrit y Carpenter, 1966); sin embargo, como el análisis implica una titulación final de yodo con tiosulfato sódico, y permanece latente la posibilidad de cometer errores sistemáticos en la estandarización del tiosulfato o durante la misma titulación, en años recientes se ha propuesto la espectrofotometría ultravioleta como una alternativa a este

último paso del proceso analítico (Broenkow y Cline, 1969) .

En este trabajo se aplicó esta variante fotométrica para analizar el oxígeno en aguas fluviales, estuarinas y marinas y se compararon estadísticamente los resultados con los obtenidos mediante la titulación convencional con tiosulfato.

MATERIALES Y METODOS

Inicialmente se estableció la relación entre la absorción UV de la solución de yodo y la concentración de oxígeno disuelto en diferentes niveles salinos. Para lo anterior se prepararon soluciones entre 0 y 35 partes por mil de salinidad con agua de mar estándar suministrada por el Institute of Oceanographic Sciences (Wormley, Inglaterra) y se aplicaron a cada una concentraciones de oxígeno entre 1 y 7 ml/l. En cada caso se llenó una botella de vidrio con 2 litros de agua de mar estándar de la salinidad ensayada, se desalojó el oxígeno burbujando nitrógeno puro y con una bomba de acuario se aireó gradualmente el agua hasta obtener cada nivel de oxígeno deseado con ayuda de un oxímetro WTW-OXI 91; en este punto se interrumpió la aireación, se submuestreó el agua a una botella de vidrio aforada de 110-120 ml y se determinó su concentración exacta de oxígeno disuelto mediante la técnica Winkler convencional (Strickland y Parsons, 1912), valorando el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0.02 N. De la misma solución de yodo se tomó una alícuota de 5 ml, se diluyó a 50 ml en un balón aforado y se midió su absorbancia en una celda de cuarzo de 10 mm contra agua destilada como blanco de referencia. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 3B y las medidas fotométricas se hicieron a 287 nm, la longitud de onda correspondiente a la máxima absorción que mostró la solución de yodo en el patrón de agua de mar de 35 o/oo (Figura 1). Las soluciones ácidas de yodo son sensibles a fotooxidación (Carrit y Carpenter, 1966; Grasshoff, 1976), por lo que los registros fotométricos se hicieron lo más rápidamente posible una vez acidificadas las muestras. Para descontar la absorbancia debida a turbidez de la muestra, coloración natural o cualquier absorción de luz UV por compuestos diferentes al yodo, cada patrón de agua de mar se diluyó 1:10 y se registró su absorbancia en las mismas condiciones. Finalmente, con la información obtenida en cada ensayo de salinidad se elaboraron las curvas de calibración de la concentración de oxígeno en función de la absorbancia.

RESULTADOS Y DISCUSION

Esta variante espectrofotométrica del método Winkler fué estudiada en agua dulce por Duval *et al.* (1974), quien indica que no hay pérdida significativa del yodo con valores de pH menores de 2 y temperaturas entre 5 y 25°C. En el presente ensayo la dilución final 1:10 condujo invariablemente a valores de pH cercanos a 1.7 y los análisis se realizaron entre 20 y 25°C, lo cual garantiza un riesgo mínimo de fotooxidación atmosférica del yodo. Además, esta dilución demostró ser adecuada para obtener

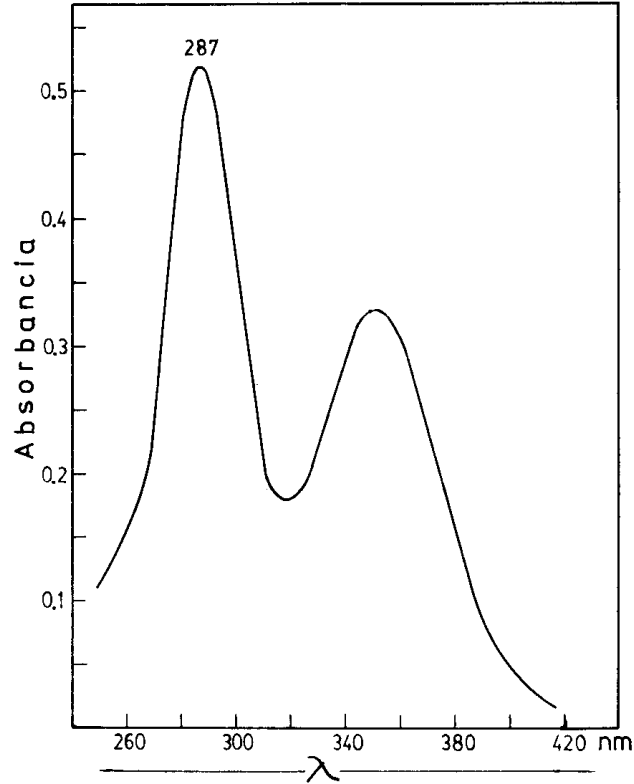


Figura 1. Espectro de absorción ultravioleta del yodo en el patrón de agua de mar (35 o/oo)

valores de absorbancia dentro del intervalo óptimo (0.2-0.8) de la Ley de Beer (Willard *et al.*, 1967).

En la Tabla 1 se presenta el análisis de regresión y las ecuaciones fotométricas que relacionan para cada ensayo de salinidad la absorbancia (A) de las soluciones de

Tabla 1. Ecuaciones de regresión y resultados del análisis estadístico a diferentes salinidades ($\alpha = 0.05$)

| Sal. | Ecuación de regresión | r | To | Tt | Decisión |
|------|-----------------------|-------|-------|------|------------|
| 0 | $C = 7.815 A - 0.192$ | 0.992 | 12.85 | 2.78 | rechaza Ho |
| 5 | $C = 7.371 A - 0.432$ | 0.995 | 10.50 | 2.57 | rechaza Ho |
| 15 | $C = 7.321 A - 0.476$ | 0.998 | 14.20 | 2.78 | rechaza Ho |
| 25 | $C = 7.141 A + 0.072$ | 0.990 | 8.10 | 2.78 | rechaza Ho |
| 35 | $C = 8.190 A - 0.244$ | 0.999 | 7.50 | 2.57 | rechaza Ho |

Ho: el coeficiente de regresión poblacional es distinto de 0. Se rechaza Ho si To (observado) es mayor que Tt (tablas)

yodo con las concentraciones de oxígeno disuelto (C) medidas por titulación. El análisis de inferencia estadística (Wonnacott & Wonnacott, 1981) demostró que el coeficiente

de regresión poblacional de cada curva corresponde a una correlación lineal verdadera entre las variables A y C ($r > 0.98$; $p < 0.05$), lo que garantiza el cumplimiento de la Ley de Beer y permite plantear en cada caso una ecuación fotométrica en la forma lineal $A = aC + b$.

Con la información global de los cinco ensayos de salinidad se elaboró una gráfica única de la absorbancia en función de la concentración de oxígeno (Figura 2); el análisis de regresión de la curva de calibración mostró una alta correlación lineal ($r > 0.98$; $p < 0.05$), lo que permitió utilizar la ecuación fotométrica resultante para calcular el oxígeno disuelto en tres tipos de agua natural dentro del intervalo salino estudiado (0-35 o/oo).

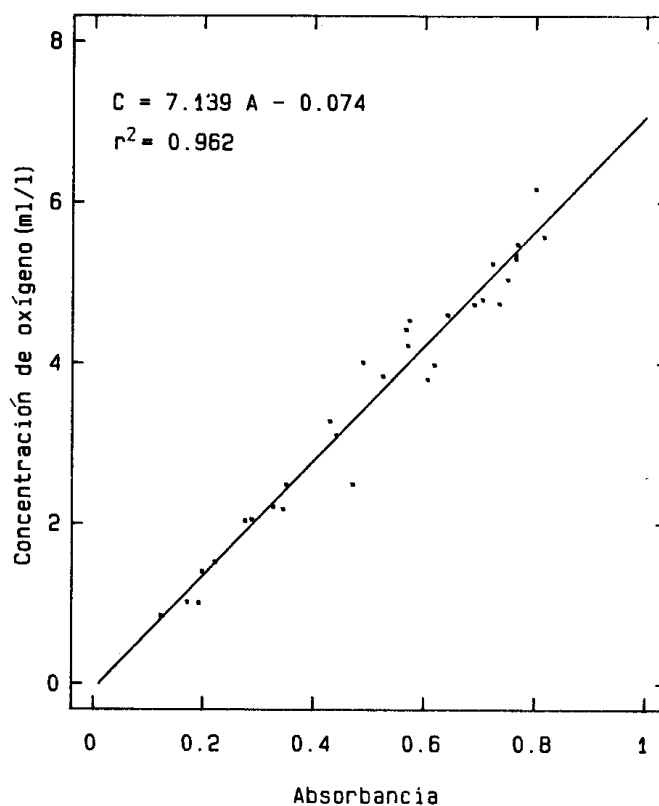


Figura 2. Curva de calibración fotométrica de A contra C obtenida utilizando la información global obtenida de los diferentes ensayos de salinidad.

En la Tabla 2 se ilustran las concentraciones de oxígeno que se obtuvieron por titulación y fotometría en muestras de agua fluvial (Río Manzanares), de un sistema salobre estuarino (Ciénaga Grande) y de agua marina (Bahía de Santa Marta), cuyas salinidades respectivas son 0.25 y 35 o/oo. Para el análisis estadístico comparativo de los resultados se aplicó la prueba T de Student según el método de las diferencias para los datos pareados (Sheffler, 1981) y se demostró que en los tres tipos de agua no hay diferencia estadística significativa ($p < 0.05$) entre las concentraciones de oxígeno obtenidas mediante ambas técnicas.

Tabla 2. Análisis estadístico comparativo de la concentración de oxígeno (ml/l) obtenida según las técnicas de titulación (A) y fotometría (B) en tres tipos de agua ($\alpha = 0.05$)

| | R. Manzanares | | Ciénaga Grande | | B. Santa Marta | |
|-----------|---------------|------|----------------|------|----------------|------|
| | A | B | A | B | A | B |
| | 4.51 | 4.56 | 5.19 | 5.22 | 5.16 | 5.15 |
| | 4.42 | 4.46 | 5.23 | 5.24 | 5.20 | 5.25 |
| | 4.38 | 4.42 | 5.16 | 5.14 | 5.20 | 5.26 |
| | 4.42 | 4.38 | 5.16 | 5.28 | 5.26 | 5.24 |
| | 4.42 | 4.38 | 5.19 | 5.27 | 5.18 | 5.28 |
| | 4.44 | 4.42 | 5.18 | 5.22 | 5.15 | 5.24 |
| | 4.42 | 4.38 | 5.14 | 5.15 | 5.18 | 5.15 |
| | 4.44 | 4.52 | 5.16 | 5.27 | 5.18 | 5.26 |
| | 4.42 | 4.42 | 5.16 | 5.14 | 5.13 | 5.12 |
| | 4.40 | 4.44 | 5.16 | 5.13 | 5.18 | 5.25 |
| | 4.40 | 4.48 | 5.18 | 5.14 | 5.20 | 5.24 |
| | 4.43 | 4.31 | 5.18 | 5.20 | 5.19 | 5.15 |
| \bar{X} | 4.42 | 4.43 | 5.17 | 5.20 | 5.18 | 5.22 |
| To | 0.60 | | 1.65 | | 1.91 | |
| Tt | 2.20 | | 2.20 | | 2.20 | |
| | no rechaza Ho | | no rechaza Ho | | no rechaza Ho | |

Ho. No hay diferencia estadística significativa entre las concentraciones de oxígeno obtenidas por ambas técnicas. Se rechaza Ho si To (observado) es mayor que Tt (tablas).

Las mediciones fotométricas consumieron entre 30 y 40 % del tiempo que se requiere para la titulación con tiosulfato; esto, conjuntamente con la economía de reactivos químicos, representa una ventaja importante sobre la técnica convencional y puede ser particularmente útil cuando se determina de manera rutinaria el oxígeno en numerosas muestras de agua. Es necesario recomendar que cada analista establezca experimentalmente la curva espectrofotométrica correspondiente al tipo de agua y equipo instrumental empleado.

Los resultados demuestran la factibilidad de aplicar la espectrofotometría ultravioleta, como una alternativa a la técnica de titulación, para analizar el oxígeno disuelto por el método Winkler en aguas naturales dentro de un amplio intervalo salino.

BIBLIOGRAFIA

- APHA-AWWWA-WPCF. 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th Ed. Washington, D.C., 1193 p.
- Bronkow, W.W. y J.D. Cline. 1969. Colorimetric determination of dissolved oxygen at low concentrations. Limnol. Oceanogr., 14:450-454.

- Carrit, D.E. y J.H. Carpenter. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater. *J.Mar. Res.*, 24: 286 - 318.
- Duval, W.S., P.J. Brockington, M.S. von Melville y G.H. Geen. 1974. Spectrophotometric determination of dissolved oxygen concentration in water. *J. Fish. Res. Board of Canada*, 31(9) : 1529-1530.
- EPA. 1979. Methods for chemical analysis of water and wastes (Method 360.1). Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio
- Grasshoff, K. 1976. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie, Weinheim, 317 p.
- Scheffler, W.C. 1981. Bioestadística. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México, 267 p.
- Strickland, D.H. y T.R. Parsons. 1972. Practical handbook of seawater analysis. Fish.Res. Board of Canada, Ottawa. 310 p.
- Willard, H.H., L.L. Merrit y J.A. Dean. 1967. Métodos instrumentales de análisis. CECSA, S.A. México, D.F., 964 p.
- Wonnacott, T.H. y R.J. Wonnacott. 1981. Regression. John Wiley and Sons, New York, 556 p.

DIRECCION DEL AUTOR

Instituto de Investigaciones Marinas de Punta de Betín, INVEMAR, A.A. 1016, Santa Marta, Colombia.