1. OBJETIVO

Establecer los lineamientos para la determinación de oxígeno disuelto por yodometría - modificación de azida y preparar los reactivos requeridos para aplicar la técnica.

2. ALCANCE

En el Laboratorio de Calidad Ambiental del IDEAM se aplica este método para analizar muestras de agua superficial, residual doméstica e industrial, en un rango de medida de 0 a 8 mg/L implementando el método recomendado en el Standard Methods 23 ed. 2017.

3. DEFINICIONES

Abreviaturas

O.D.: Oxígeno Disuelto

mg OD/L: miligramos de oxígeno disuelto por litro

4. ASPECTOS DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO

Antes de iniciar el análisis revisar el Manual de Higiene, Salud Ocupacional y Seguridad en el Laboratorio y las hojas de Seguridad que se encuentran en el laboratorio.

Utilizar los implementos de seguridad de acuerdo con lo señalado en el instructivo: bata, zapatos antideslizantes, guantes, respirador para ácidos y gafas protectoras.

Tratar los residuos producto del análisis de la determinación, de acuerdo al documento de disposición final de residuos.

5. EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES

5.1 Reactivos

- Solución de sulfato manganoso. Disolver 364 g de $MnSO_4.H_2O$ 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 y 135 g de NaI en agua destilada y diluir a 1 L. Agregar 10 g de NaN_3 disuelto en 40 mL de agua destilada. Cuando se diluya y acidifique, el reactivo no debe dar color con la solución de almidón. **PRECAUCIÓN**: No acidificar esta solución porque se pueden producir vapores tóxicos de ácido hidrazoico.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4, concentrado
- Tiosulfato de sodio titulante estándar 0,025N. Disolver 6,205 g de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ en agua destilada, agregar 1,5 mL de NaOH 6N o 0,4 g de NaOH sólido y diluir a 1000 mL.
- Solución de yodato de potasio 0,025N: Disolver 0,8917 g de yodato de potasio KIO_3 en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- Solución de biyodato de potasio estándar 0,0021 M equivalente a 0,025N. Disolver 812,4 mg de $KH(IO_3)_2$ en agua destilada y diluir a 1000 mL.
- 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.
- Estandarización Tiosulfato de Sodio 0,025 N

En un erlenmeyer disolver aproximadamente 2 g de KI, libre de yodato, con 100 a 150 mL de agua destilada, agregar 1 mL de H_2SO_4 6N o unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado y 20 mL de solución estándar de biyodato ó 20,00 mL de solución estándar de yodato.

Diluir a 200 mL y titular con tiosulfato el yodo liberado. Agregar almidón cerca al punto final de la titulación, es decir, cuando se alcance un color pajizo tenue. La solución se torna de color azul. Continuar con la titulación hasta viraje a incoloro. Registrar el volumen gastado de tiosulfato.

Cuando las soluciones son equivalentes, se requieren 20 mL de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 0,025 N. Calcular la concentración con la ecuación:

$$NTiosulfato = \frac{Vol.Biyodato * ConcentraciónBiyodato}{Vol.Gastado\ Tiosulfato}$$

5.2 Materiales

- Botellas winkler de 300 mL
- Probeta en vidrio o 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
- Microbureta de 10 mL de capacidad con tolerancia de 0.02 mL Clase A

6. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Agentes oxidantes o reductores, iones nitrato, ferroso y materia orgánica. Los procedimientos más usados para eliminar las interferencias son: las modificaciones de la azida para los nitritos, del permanganato para el hierro ferroso, de la floculación con alumbre para los sólidos suspendidos, y de la floculación con sulfato de cobre-ácido sulfámico aplicada para muestras de lodos activados.

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.

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.

6.1 Condiciones ambientales

No aplica.

7. CONTROL Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

El material usado para la determinación de oxígeno disuelto debe someterse a lavado siguiendo las instrucciones del instructivo para el lavado de material de vidrio.

8. DESARROLLO

8.1 Principio del método

El método yodométrico es el método más reproducible y preciso para la determinación de oxígeno disuelto, es sensible a un cierto número de interferencias. Sólo se aplica cuando el agua no contiene sustancias reductoras u oxidantes tales como cantidades importantes de hierro ferroso o férrico, nitritos o cloro libre.

Básicamente el oxígeno oxida el Mn^{+2} a un estado de valencia más alto, bajo condiciones alcalinas, luego este manganeso en un estado de valencia alto, oxida el I^- para liberar IO_2 bajo condiciones ácidas. Así, la cantidad de I^2 libre será equivalente a la cantidad de OD originalmente presente y la cantidad de I^2 remanente es medida con una solución estándar de tiosulfato de sodio e interpretada en términos de OD.

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.

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 μg NO_2–-N/L y no más de 1 mg de hierro ferroso/L. Los compuestos oxidantes y reductores interfieren en la determinación.

8.2 Toma y preservación de muestras

Realizar el muestreo de acuerdo con lo establecido en el Instructivo de Toma de Muestras de Agua Superficial M-S-LC-I004. Las muestras deben ser analizadas inmediatamente.

En cuanto a la preservación puede ser titulada después de la acidificación, pero preferiblemente se realiza la totalidad del análisis en campo. Si por alguna razón no se puede titular en el sitio, se adicionan los reactivos y se sigue el procedimiento hasta la adición del ácido sulfúrico y se traslada la botella winkler tapada hasta el sitio en donde se va a titular.

8.3 Ejecución de la técnica

Destapar la botella winkler llenar con muestra hasta que rebose y taparla. Destapar y agregar1 mL ó 20 gotas de solución de $MnSO_4$ (reactivo 1) a la muestra en la botella, seguido de 1 mL ó 20 gotas del reactivo de álcali-yoduro-azida (reactivo 2); tapar cuidadosamente para evitar burbujas de aire y mezclar varias veces por inversión de la botella.

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, agregar 1 mL ó 20 gotas de H_2SO_4 concentrado (reactivo 3), sino se disuelve el precipitado agregar 10 gotas más, tapar y mezclar varias veces por inversión de la botella, hasta disolución completa. Si no hay disolución completa agregar exceso de ácido sulfúrico. Hasta aquí ya está fijado el oxígeno.

Medir con una probeta 100 mL de la solución y trasvasarlos a un erlenmeyer de 250 mL.

Purgar la bureta de 10 mL con una porción de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0,025N; llenar la bureta con tiosulfato de sodio hasta cero.

Titular con solución 0,025 N 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 agregar de 3 a 5 gotas de solución de almidón (Reactivo No. 5) en donde vira a color azul y continuar 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. Ignorar ignore subsecuentes reapariciones del color.

Registrar en el formato Captura de datos en campo para agua superficial M-S-LC-F001, 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.

8.4 Formatos

Formato Solicitud de reactivos, vidriería y materiales M-S-LC-F039.

Control de preparación de soluciones M-S-LC-F064.

Formato Rótulos de reactivos M-S-LC-F014.

Formato Captura de datos en campo para agua superficial M-S-LC-F001

8.5 Cálculos

Para la titulación de una muestra de 200 ml, 1 ml de $Na_2S_2O_3$ 0,025 N equivale a 1 mg de OD / L. Si la normalidad calculada en la estandarización del tiosulfato es diferente de 0,025 N, calcular así:

$$\text{mg de OD/L} = \frac{Volumen\ Na_2S_2O_3 \times Normalidad\ del\ Na_2S_2O_3\ \times 8000}{mL\ de\ muestra\ valorada}$$

Reportar con una cifra decimal.

9. DIAGRAMA

No aplica

10. DOCUMENTOS DE REFERENCIA Y BIBLIOGRAFÍA

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 23ed., New York, 2017, Modificación de azida 4500-O C.

11. HISTORIAL DE CAMBIOS

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN
01	24/04/2019	Actualización del documento en el SGI
02	21/10/2020	Nueva versión producto de la actualización de la documentación del Sistema Integrado de Gestión.

ELABORÓ:	REVISÓ:	APROBÓ:
NURY ALEJANDRA MESA BUITRAGO Profesional Universitario Laboratorio de Calidad Ambiental	**CARLOS MARTÍN VELASQUEZ MARTINEZ** Líder Técnico	**NELSON OMAR VARGAS MARTINEZ** Subdirector de Hidrología