

# OXÍGENO DISUELTO (Electrodo de Membrana)

## 1. SUMARIO Y APLICACIONES

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 sólo 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 para conocer los efectos de la temperatura y la salinidad sobre la concentración de OD.
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.
3. Existen electrodos de membrana polarográficos o galvánicos, y por ser sumergibles, portables y fáciles de operar, son apropiados para análisis en campo.
4. La prueba para el OD es recomendada 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.
5. Se recomienda el método electrométrico como un sustituto para la modificación de azida del procedimiento Winkler, en el monitoreo de cuerpos de agua cuando se desea obtener un registro continuo del contenido de OD, así como en las pruebas de la DBO para realizar mediciones del OD no destructivas de la muestra. El método puede emplearse como sustituto bajo cualquier circunstancia, siempre y cuando se estandarice contra el método Winkler en muestras libres de sustancias interferentes.
6. 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.
7. Los electrodos de membrana sensibles al oxígeno, de tipo polarográfico o

galvánico, están formados por dos electrodos sólidos de metal en contacto con un electrolito de soporte separado de la solución de prueba por una membrana selectiva. La diferencia básica entre los sistemas galvánico y polarográfico, es que en el primero la reacción del electrodo es espontánea (similar a una celda de combustible), mientras que en el segundo es necesaria una fuente externa de voltaje para polarizar el electrodo indicador. Las membranas usadas comúnmente están hechas de polietileno o fluorocarbono, debido a su permeabilidad al oxígeno molecular y a su relativa resistencia.

8. El medidor electrónico de las sondas para OD está normalmente calibrado en una escala adecuada, con una sensibilidad de aproximadamente 0,05 mg/L.

## 2. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

1. Las películas plásticas usadas en los sistemas de electrodo de membrana, son permeables a varios gases además del oxígeno, que no son fácilmente despolarizables.
2. 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. Esta interferencia se elimina mediante el cambio y la calibración frecuente del electrodo.
3. No hay evidencia de interferencias en las lecturas del OD debidas a las sustancias orgánicas disueltas.
4. 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.
5. Los gases reactivos como el cloro interfieren con el desempeño del electrodo, por ejemplo, el cloro depolariza 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. El  $H_2S$  puede interferir con el electrodo de membrana 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.
6. Las sondas para determinación del OD son sensibles a la temperatura, y normalmente el fabricante suministra el compensador por temperatura. Muchas sondas tienen un dispositivo termistor que compensa la temperatura automáticamente.
7. Para conocer los efectos de la temperatura y salinidad en la respuesta del

electrodo y sus respectivas correcciones, consultar *Standard Methods*.

### 3. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

1. El electrodo de membrana ofrece la ventaja de hacer análisis *in situ*, con lo cual se elimina los errores debidos al manejo y almacenamiento de muestras. Si se requiere hacer el muestreo, seguir las siguientes indicaciones:
2. Tomar las muestras muy cuidadosamente; no dejar que la muestra permanezca en contacto con aire ni que se agite, debido a que cualquiera de estas condiciones causa un cambio en su contenido gaseoso. Los métodos de muestreo son muy dependientes de las características de la muestra y su procedencia, y del método de análisis.
3. Las muestras de profundidad o de estudios batimétricos en corrientes, lagos, o depósitos, y las muestras de aguas de caldera, requieren de precauciones especiales para eliminar cambios en las condiciones de presión y temperatura. Se han desarrollado procedimientos y equipos especiales para este tipo de muestreo, descritos en la Publicación Técnica Especial N° 148-1 de ASTM (*American Society for Testing and Materials*).
4. Las muestras de agua superficial se recolectan en botellas para la DBO de 300 mL de capacidad. Para evitar la entrada del oxígeno atmosférico, se debe taponar para evitar burbujas.
5. En el muestreo de una conducción hidráulica bajo presión, acoplar un tubo de vidrio o caucho desde la llave hasta el fondo de la botella y dejar rebosar dos o tres veces su volumen.
6. Para muestras tomadas en profundidades mayores de 2 m, emplear un muestreador tipo Kemmerer. Dejar salir la muestra del fondo del muestreador a través de un tubo que llega hasta el fondo de una botella para DBO de 250 a 300 mL de capacidad. Llenar la botella y dejarla rebosar aproximadamente 10 segundos; prevenir la turbulencia y la formación de burbujas durante el llenado. Registrar la temperatura de la muestra con aproximación al grado Celsius más cercano, o con mayor precisión.

### 4. APARATOS

1. Electrodo de membrana sensible al oxígeno, polarográfico o galvánico, con el medidor o sonda apropiado.

### 5. PROCEDIMIENTO

1. Calibración. Seguir exactamente el procedimiento de calibración dado por el fabricante para garantizar la precisión y la exactitud. Calibrar los electrodos de membrana por medio de lecturas contra el aire o una muestra de concentración conocida (determinada por el método yodométrico), así como en una muestra sin OD (agregar un exceso de sulfito de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y una traza de cloruro de

cobalto,  $\text{CoCl}_2$ , para producir una concentración de OD igual a cero). Calibrar preferiblemente con muestras de agua en estudio. Evitar la calibración por el método yodométrico cuando se sospeche la presencia de sustancias interferentes. A continuación se ilustran los procedimientos recomendados:

1. Agua. Para muestras no contaminadas, donde no están presentes sustancias interferentes, calibrar en la solución de prueba o en agua destilada.
2. 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.
3. Agua con sustancias contaminantes o interferentes. Calibrar con agua destilada, debido a que con la muestra se obtienen resultados erróneos.
4. 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.
5. Agua estuarina 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.

Medición de las muestras. Seguir todas las precauciones recomendadas por el fabricante para asegurar resultados aceptables. 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. Suministrar un flujo de muestra suficiente a través de la superficie de la membrana para evitar la respuesta errática.

Validación del efecto de la temperatura. Chequear frecuentemente uno o más puntos para verificar los datos de corrección de temperatura.

## 6. PRECISIÓN

1. Con los sistemas de electrodo de membrana comercialmente disponibles se puede obtener una exactitud de 0,1 mg de OD/L y una precisión de 0,05 mg de OD/L.