

2 of 6  
63065



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES  
UNIDAD DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO  
PROYECTO ACADÉMICO DE ESPECIALIZACIÓN, MAESTRIA  
Y DOCTORADO EN CIENCIAS DEL MAR  
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA

**ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE NUTRIENTES INORGANICOS DISUELTOS EN EL GOLFO DE CALIFORNIA Y CARIBE MEXICANO, MEDIANTE UN NUEVO ANALIZADOR CAPILAR AUTOMATICO**

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN CIENCIAS DEL MAR  
(ESPECIALIDAD OCEANOGRAFIA QUIMICA)  
P R E S E N T A I  
JOSE MARTIN RIVERO RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1989



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

Este trabajo es parte de un proyecto sobre desarrollo de multianalizadores automáticos. Se diseñó, construyó y montó un analizador automático de flujo segmentado para el análisis simultáneo de nitritos, nitratos, silicatos, fosfatos y amonio disueltos en el agua de mar. El analizador se integró con componentes ya existentes y con componentes nuevos, fabricados para el propósito. Se diseñaron y construyeron los circuitos analíticos de mezcla y reacción para los cinco nutrientes, empleando materiales diferentes a los convencionales (acrílico, teflón y polietileno en sustitución del vidrio), con lo cual se obtuvieron mejoras en la hidráulica, en la química analítica y en el costo y tamaño del equipo.

Los circuitos analíticos construidos son de dimensiones más reducidas y las técnicas químicas que se probaron, asociadas a ellos, son comparables y en algunos casos mejores a las existentes. El costo de los circuitos fue de un orden de magnitud menor en relación al equipo disponible en el comercio. El costo promedio en 1985 para un circuito analítico fue de \$50,000.00 MN contra \$500,000.00 MN del equipo comercial equivalente. El equipo se probó y se utilizó con éxito para la obtención de datos oceanográficos en 3 cruceros al Caribe Mexicano (PROIBE IV, 1985; PROIBE V, 1986 y SURCAY I, 1987).

Adicionalmente, se estudiaron algunos problemas relativos al manejo y la preservación de las muestras (material de envases, congelamiento y diluciones), comprobándose que es indispensable el análisis inmediato de ellas con equipo de análisis automático como el que se montó, llevado a bordo de los buques oceanográficos. Puesto que si las muestras se almacenan, independientemente de la técnica de preservación, las concentraciones de los nutrientes se modifican.

Por último, para ilustrar la utilidad de estos dispositivos se hizo un estudio de la distribución de las concentraciones de nutrientes en la parte sur del Golfo de California con datos del crucero BERMEJO I, 1984, medidos in situ. Se encontró que la distribución está relacionada con los procesos de afloramiento y advección horizontal, producidos por el régimen de vientos y por las mareas respectivamente, los cuales tienen una influencia importante en la fertilización de esta área marina.

## INDICE

	PAGINA
1.- INTRODUCCION .....	1
2.- AREAS DE ESTUDIO .....	7
2.1.- Golfo de California .....	7
2.2.- Mar Caribe Mexicano .....	8
3.- METODOLOGIA .....	11
3.1.- Montaje y construcción de componentes.....	11
3.2.- Comprobación de las técnicas químicas.....	13
3.3.- Manejo y preservación de muestras.....	15
3.4.- Distribución de nutrientes en el Golfo de California.....	17
4.- RESULTADOS Y DISCUSION .....	18
4.1.- Montaje de los componentes.....	18
4.2.- Construcción del deburbujeador.....	18
4.3.- Construcción de serpentines.....	21
4.4.- Circuito analítico de nitritos.	
4.4.1.- Construcción.....	21
4.4.2.- Características de la técnica química.....	29
4.4.3.- Discusión.....	33
4.5.- Circuito analítico de nitratos.	
4.5.1.- Construcción.....	36
4.5.2.- Características de la técnica química.....	39
4.5.3.- Discusión.....	45
4.6.- Circuito analítico de silicatos.	
4.6.1.- Construcción.....	49
4.6.2.- Características de la técnica química.....	53
4.6.3.- Discusión.....	59
4.7.- Circuito analítico de fosfatos.	
4.7.1.- Construcción.....	61
4.7.2.- Características de la técnica química.....	64
4.7.3.- Discusión.....	68
4.8.- Circuito analítico de amonio.	
4.8.1.- Construcción.....	72
4.8.2.- Características de la técnica química (CA acríl./PE).....	76
4.8.3.- Características de la técnica química (CA de vidrio).....	79
4.8.4.- Discusión.....	84
4.9.- Manejo y preservación de muestras.....	89
4.10.- Distribución de las concentraciones de nutrientes en el Golfo de California.....	95

	PAGINA
4.10.1.- Nitritos.....	97
4.10.2.- Nitratos.....	101
4.10.3.- Silicatos.....	105
4.10.4.- Fosfatos.....	109
4.10.5.- Valores de la relación N/P.....	109
4.10.6.- Discusión.....	115
5.- COMENTARIOS FINALES.....	121
6.- CONCLUSIONES.....	123
7.- LITERATURA CITADA.....	125

## 1. INTRODUCCION.

En la actualidad es de gran importancia para un país tener conocimiento de la fertilidad oceánica de su mar patrimonial. Los estudios en esta área contribuyen, entre otras cosas, a planificar adecuadamente la explotación racional de sus recursos naturales marinos. Para estudiar los procesos de fertilización de las aguas oceánicas es necesario medir las concentraciones de los nutrientes inorgánicos disueltos en éstas (nitritos, nitratos, silicatos, fosfatos y amonio, comúnmente). La naturaleza de estos procesos requiere para su comprensión de muestreos intensivos, con la consecuente obtención de grandes volúmenes de datos, por lo que el manejo de las muestras y el método de análisis químico seleccionado se convierten en factores limitantes de la frecuencia de muestreo, lo que a su vez incide en la calidad de los datos y su utilidad en cuanto al conocimiento de los procesos bajo estudio.

Es importante el manejo de las muestras desde la toma de éstas hasta el final de su análisis. Es recomendable y conveniente analizarlas inmediatamente después de colectarlas, ya que aun cuando existen diferentes técnicas de preservación ninguna puede considerarse del todo satisfactoria, como lo señalan los estudios realizados por diferentes autores (Gilmartin, 1967; Jenkins, 1968; Riley, 1975; Macdonald y McLaughlin, 1982; Grasshoff, 1983; Mee, 1986).

Por lo anteriormente mencionado, es necesaria la obtención de datos de la más alta calidad posible y a una elevada tasa de muestreo, lo que involucra la medición inmediata de los parámetros requeridos y el empleo de técnicas de análisis químico con sensibilidad y precisión adecuadas, que son condiciones que solo pueden lograrse con el análisis automatizado.

El análisis automatizado de agua de mar puede llevarse a cabo de diferentes maneras. Sin embargo, el principio más ampliamente usado, dada su versatilidad y costo (Mee, 1986) es el del análisis de flujo continuo (AFC). El AFC puede dividirse en dos categorías: el análisis de flujo segmentado (AFS) desarrollado por Skeggs (1957), y el análisis por inyección de flujo (AIF) desarrollado por Růžička y Hansen (1975) y por Beecher et al. (1975).

En el AFS, a una corriente de muestra que circula de manera continua se le agregan secuencialmente los reactivos, y todo el líquido es segmentado mediante burbujas de aire, las cuales son eliminadas justo antes de la detección del analito. El objeto de la segmentación es controlar la dispersión de la muestra y los reactivos, que puede producir una

excesiva dilución de la especie analítica y la consecuente pérdida de sensibilidad y precisión. En el AIF, a una corriente transportadora inerte o a una corriente constituida por los reactivos se le inyecta una porción de muestra de volumen definido. La mezcla fluye hacia el detector en un circuito cuya dispersión está limitada por el diseño del mismo.

En ambos sistemas del AFC puede trabajarse bajo condiciones de régimen no permanente (unsteady state). Sin embargo, en el caso del AFS la presencia del aire, que es compresible (el flujo tiende a pulsar debido a esto), puede afectar la precisión del método (Růžička y Hansen, 1981). Por esta razón para este tipo de análisis es preferible trabajar en condiciones de régimen estacionario (steady state), lo que incrementa la precisión pero, dado que se requiere mayor tiempo de residencia, se disminuye la frecuencia de muestreo.

Como ya se señaló es muy importante controlar la dispersión de la muestra y los reactivos a lo largo de los circuitos analíticos de los equipos de AFC, por lo que su diseño debe tomar en cuenta este factor. La fricción exagerada en las paredes de los conductos, la presencia de volúmenes muertos grandes y en el AFS, la existencia de deburbujeadores, tienden a incrementar la dispersión (Mee, 1986). En particular para el AFS, con el cual está relacionado este trabajo, sus circuitos se han fabricado tradicionalmente de vidrio. Este material ocasiona problemas de fricción en casi todas las técnicas para el análisis de nutrientes, los cuales se resuelven añadiendo a los circuitos pequeñas cantidades de detergente. Sin embargo, esto último puede producir a su vez interferencia química y turbidez, lo que hace necesaria una selección adecuada del tipo de detergente de acuerdo a la técnica de análisis empleada.

Los circuitos de vidrio son además más voluminosos, dando lugar a volúmenes muertos mayores y son también más caros. Afortunadamente existen en el mercado materiales como el teflón, el polietileno y el acrílico, que pueden sustituir al vidrio, obteniéndose las siguientes ventajas: Las dimensiones del equipo se reducen, su costo es menor y por ser hidrofóbicos no es necesario el empleo de detergentes. En los circuitos construidos de vidrio el uso de detergentes es útil para mantener un patrón regular de burbujas. En la mayoría de los manuales se recomienda el detergente libre de fosfatos Levor IV para el análisis de fosfato reactivo y el detergente polifosfatado Brij-35, para los otros parámetros. Un estudio amplio realizado por Loder y Glibert (1977) reveló que el Levor IV tiende a precipitar en el agua de mar, produciendo resultados con precisión baja y valores altos de los blancos. El efecto se reduce a concentraciones

muy bajas de detergente, aunque tiende a ser impredecible. Existe no obstante, un nuevo detergente libre de fosfato, el Aerosol-22, que no presenta este problema. Otro inconveniente de estas sustancias es que aumentan la turbidez, de manera que si podemos evitar su empleo estamos eliminando una posible fuente de interferencia química.

Otra ventaja de los tubos de teflón (TFE) y polietileno (PE) es que se fabrican en diámetros más reducidos lo que hace disminuir la dispersión. Si la dispersión no se controla se produce un ensanchamiento de los picos y la pérdida de sensibilidad. La segmentación del fluido tiene por objeto limitar este problema, pero aun así existen otros factores que hay que considerar. Cuando la longitud del circuito es grande aumenta la dispersión; sin embargo, como lo menciona Mee (1986), en algunos casos la cinética de ciertas reacciones es relativamente lenta y para alcanzar un estado estacionario se requieren trayectorias de flujo largas.

Empleando tubos más estrechos se favorece la cinética de la reacción, debido a efectos de pared (Hansen y Grasshoff, 1983) y se alcanza el estado estacionario más rápidamente reduciéndose la longitud del circuito y por consiguiente la dispersión, puesto que como lo indican Růžička y Hansen (1981) refiriéndose al trabajo de Taylor (1954) sobre flujo laminar, la dispersión axial aumenta como una función de la raíz cuadrada de la distancia recorrida corriente abajo del tubo, del cuadrado del diámetro del tubo y del gasto volumétrico.

Los volúmenes muertos son otro factor asociado con la dispersión. Estos pueden evitarse construyendo cuidadosamente los sistemas de flujo y usando conectores cónicos donde es necesario un cambio en el diámetro del tubo (Růžička y Hansen, 1981; Hansen y Grasshoff, 1983). Haciendo las conexiones en el bloque de acrílico con perforaciones de diámetro similar al de los tubos de TFE o PE e insertándolos lo más cerca posible uno del otro, se eliminan volúmenes muertos. Por otro lado este tipo de conexiones ocupa menos espacio, permitiendo la miniaturización del equipo. Adicionalmente en los sistemas de AFS el uso de deburbujeadores, necesarios para eliminar el aire de segmentación justo antes de la detección, es otra fuente de volúmenes muertos. Puede reducirse el problema construyendo celdas de flujo de acrílico con perforaciones de diámetro pequeño (Betteridge et al., 1978). Si se usan las celdas normales de vidrio se disminuye al máximo este problema ajustando el flujo diferencial en la celda (el gasto volumétrico de entrada debe ser mayor al de salida) de tal manera de arrastrar la mínima cantidad posible de líquido por la línea de eliminación de aire. Cuando se arrastra mucho líquido puede ocurrir un mezclado de una muestra con la siguiente produciéndose el

efecto de coleo (tailing) (Mee, 1986) que le genera colas a los picos, es decir, se incrementa la altura de cada pico consecutivo dando valores de concentración excedidos y mala reproducibilidad.

En resumen, podemos considerar que la fabricación de los circuitos analíticos con los nuevos materiales debe de introducir en los sistemas de AFS mejoras en los aspectos hidráulico, químico y económico.

Los dispositivos de AFS son comúnmente denominados autoanalizadores y están constituidos por una serie de componentes que permiten el manejo de muestras y su análisis mediante un proceso de flujo continuo que va desde la succión de la muestra hasta su detección y eliminación a desecho. Los análisis pueden realizarse en forma continua o discreta. En el modo continuo, se aspira agua de mar a una profundidad fija o variable (bajando una manguera de succión a una velocidad constante), se filtra y se alimenta al autoanalizador. Este sistema hace posible estudiar variaciones temporales y espaciales de las concentraciones de los parámetros de interés. En el modo discreto, se requiere coleccionar muestras, usualmente a diferentes profundidades y en sitios distintos, filtrarlas y colocarlas en los recipientes apropiados y aspirarlas secuencialmente. El tratamiento de cada muestra debe ser similar por lo que se hace necesario utilizar un muestreador, que dotado de relojes, permita procesar de la misma manera todas las muestras.

Un sistema multianalizador para nutrientes consta además de los siguientes elementos (ver Figura 1.1):

- Bomba peristáltica. Constituida por una serie de rodillos movidos por cadenas que comprimen contra una placa los tubos flexibles de "tygon" por donde circulan el aire de segmentación, la muestra y los reactivos hacia los circuitos analíticos.
- Deburbujeador. Este dispositivo elimina el aire que se succiona cuando la aguja del muestreador pasa de la botella de muestra al depósito de agua de lavado (línea base) y viceversa. El agua de lavado es necesaria para diferenciar una muestra de otra. Este aire aspirado involuntariamente no debe confundirse con el aire de segmentación, el cual se introduce posteriormente al sistema y se elimina en pequeños deburbujeadores justo a la entrada de la celda de medición.
- Circuito analítico. Formado por una serie de serpentines de tubo enrollado y conectores donde la muestra, el aire de segmentación y los reactivos se mezclan y reaccionan, fluyendo continuamente hasta llegar al detector.

- Baño de calentamiento. Consta de un depósito que contiene el fluido de calentamiento, un serpentín por donde circula la mezcla de reacción, un agitador, un termostato y un termómetro. Se emplea en los sistemas que requieren mayor temperatura para acelerar la reacción.
- Colorimetro de multicanales. Constituye el sistema detector utilizado para las técnicas de análisis de nutrientes, que son colorimétricas. La mezcla de muestra y reactivos produce una especie colorida cuya intensidad es proporcional a la concentración del parámetro analizado. Para otras técnicas pueden emplearse otro tipo de detectores. Los componentes básicos de un colorimetro son: Fuente de luz, filtro de interferencia, celda de medición y elemento sensor (fotoresistencia, fotodiodo o fototransistor).
- Graficador. La señal de salida del colorimetro (voltaje) mueve la plumilla de este equipo, que traza sobre un papel un pico cuya altura es proporcional a la concentración del parámetro analizado presente en la muestra. El valor de concentración se obtiene comparando esta altura vs la altura de un estándar de concentración conocida.

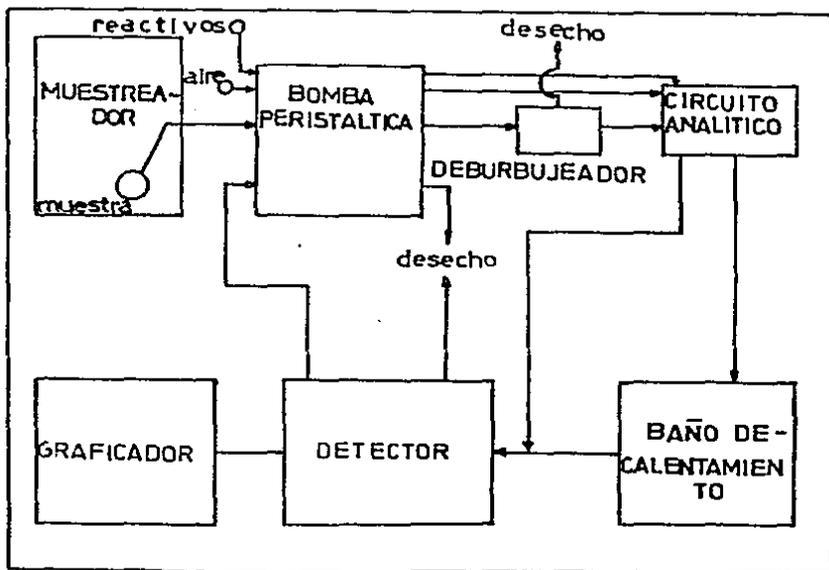


Fig. 1.1. Diagrama esquemático de un autoanalizador.

Los autoanalizadores de flujo segmentado son dispositivos fabricados en su mayoría por la Compañía Technicon y tienen múltiples aplicaciones. Pueden analizarse con ellos una gran cantidad de especies analíticas presentes en distintos medios, como agua de mar, agua dulce, suelos, sedimentos, etc. Son ampliamente utilizados para análisis clínicos, pueden acoplarse a una infinidad de diferentes detectores y permiten analizar una gran cantidad de muestras, por lo que su empleo es necesario en muchas dependencias e instituciones de nuestro país. Sin embargo, debido al monopolio que ejerce la Cia. mencionada su costo es muy elevado.

En consecuencia, considerando la necesidad de contar con equipos como los autoanalizadores--de los cuales hay pocos en México--porque permiten realizar estudios en diferentes áreas cumpliendo con los requerimientos de calidad y volumen de información, y considerando la necesidad de desarrollar tecnología propia de alta eficiencia y menor costo para el logro de esos fines; se plantean como objetivos de este trabajo los siguientes:

- 1.- Diseñar, construir y montar un analizador automático basado en el principio del AFS para el análisis simultáneo de nitritos, nitratos, silicatos, fosfatos y amonio.
- 2.- Determinar algunos efectos del manejo y la preservación de las muestras en la concentración de los nutrientes, empleando información obtenida con muestras del Mar Caribe Mexicano y del Golfo de California, procesadas por el autoanalizador.
- 3.- Hacer un estudio de la distribución de nutrientes en el Golfo de California, con datos obtenidos in situ utilizando un autoanalizador.

Los dos últimos objetivos permitirán demostrar la necesidad e importancia del uso de estos dispositivos para estudios que requieren una alta frecuencia de muestreo y datos de buena calidad (confiables).

## 2. AREAS DE ESTUDIO.

### 2.1. Golfo de California:

El Golfo de California es un área marina muy fértil, considerada como un mar encerrado y profundo que se une al Pacífico Tropical Este por un sistema complejo y de variabilidad estacional de grandes giros y corrientes costeras (Roden y Emilsson, 1985). Dos importantes procesos físicos intervienen en la fertilización de sus aguas (Alvarez-Borrego y Mee, 1983; Mee et al., 1985). En la parte norte se presenta un rango de mareas muy grande que mezcla y homogeniza las aguas a todas las profundidades. En la parte sur, los afloramientos producidos por vientos suben aguas ricas en nutrientes a las capas superficiales. La parte norte del Golfo se considera hasta el umbral sur de la cuenca Salsi-puedes. La parte sur, hacia abajo de dicha cuenca (Gaxiola, Alvarez-Borrego y Schwartzlose, 1978). Ver la Figura 2.1.

Topográficamente el Golfo se divide en una serie de cuencas y trincheras que se profundizan hacia el sur, separadas entre sí por cordilleras transversales (Alvarez-Borrego, 1983). La circulación superficial en el Golfo consiste en un patrón general de flujo hacia el sur en invierno. En verano, al sur de las islas Tiburón, San Esteban y San Lorenzo, el flujo general es hacia el norte. Igualmente se tiene un flujo en la misma dirección en la parte norte del Golfo, con circulación de giros. Durante primavera y otoño el flujo puede ser en muchas direcciones, detectándose en la parte norte giros en dirección contraria a las manecillas del reloj (Alvarez-Borrego, op. cit.).

De acuerdo a Alvarez-Borrego y Mee (1983) en la entrada del Golfo se presentan tres tipos de aguas superficiales: agua fría de la corriente de California ( $S=34.6$ ); agua templada del Pacífico Tropical Este ( $S=34.65-34.85$ ) y agua templada muy salina del Golfo de California ( $S=34.9$ ). Esta última debido a su mayor temperatura se sitúa encima de las otras. Bajo estas masas de agua se encuentran sucesivamente: agua subsuperficial subtropical ( $S=34.8$  máx.); agua intermedia del Antártico ( $S$  mínima de  $34.5$  aprox.) y agua de fondo del Pacífico ( $S=34.68$  máx.). La penetración de estas masas de agua hacia el interior del Golfo es variable en diferentes épocas del año.

Alvarez-Borrego et al. (1978) hacen un estudio de los nutrientes en el Golfo, encontrando una distribución vertical al sur de las islas Angel de la Guarda y Tiburón muy similar a la del Pacífico Tropical Noroeste. Se reportan valores mayores a  $2 \mu\text{g-at/l}$  de fosfatos,  $15 \mu\text{g-at/l}$  de nitratos y  $30 \mu\text{g-at/l}$  de silicatos en la capa superficial de 100 m.

En el canal de Ballenas (cuenca Salsipuedes) la concentración de nutrientes aumenta hacia el fondo hasta valores de 3  $\mu\text{g-at/l}$  de fosfatos, 30  $\mu\text{g-at/l}$  de nitratos y 70  $\mu\text{g-at/l}$  de silicatos a una profundidad de 1500 m. Los valores máximos de concentraciones superficiales se presentan en el canal de Ballenas, disminuyendo gradualmente hacia el norte y el sur del Golfo. Para los nitritos se obtienen valores máximos subsuperficiales entre 30 y 80 m. de profundidad en toda el área, variando de 0.2 a 0.6  $\mu\text{g-at/l}$ , con concentraciones hasta de 1.0  $\mu\text{g-at/l}$  en el canal de Ballenas. En la boca del Golfo detectan un segundo máximo de nitritos entre 150 y 400 m., característico de zonas con baja concentración de oxígeno disuelto. Alvarez-Borrego y Mee (1983) reportan en la parte sur del Golfo máximos de fosfatos de 3.5  $\mu\text{g-at/l}$  entre 800 y 1200 m., máximos de nitratos entre 43 y 44  $\mu\text{g-at/l}$  a 1000-1300 m. y un aumento continuo de silicatos con la profundidad con valores hasta de 170  $\mu\text{g-at/l}$  a 3000 m.

## 2.2. Mar Caribe Mexicano:

El Mar Caribe Mexicano (Ver Figura 2.1) es también un área marina importante para México. En relación a su topografía, Abdeev y Beloussev (1971) señalan la existencia cerca de la Península de Yucatán de terrazas sobre el talud continental a profundidades de 500, 1000, 1300 y 1500 m. ; mientras que el fondo en la cuenca de Yucatán es descrito como un plano subhorizontal acumulativo con pequeñas elevaciones hasta de 150 m. o un poco mayores.

Lozano y Merino (1985) con base en los estudios realizados en los cruceros PROIBE I (oct. 1983), PROIBE II (jul. 1984) y PROIBE III (abril 1985) dividen el Caribe Mexicano en dos secciones: la primera, al sur de Puerto Morelos, presenta una plataforma continental de anchura menor a 5 Km que contiene una barrera y laguna arrecifales. La segunda, al norte de Puerto Morelos, presenta una plataforma continental más amplia que se extiende hacia la parte norte de la Península de Yucatán. En ambas zonas se considera que el origen geológico y la composición son similares, correspondiendo a un sustrato calcáreo de origen marino con ausencia de terrígenos, a los que se asocia la inexistencia de ríos y una mínima influencia terrestre sobre las aguas. Señalan además, la importancia de este mar en cuanto a recursos para el país.

En la zona norte el enriquecimiento de las aguas generado por afloramientos (Ruiz, 1979) y la ampliación de la plataforma permiten el desarrollo de una alta producción primaria que da lugar a importantes pesquerías. En la parte sur el ambiente se considera oceánico-oligotrófico, lo cual,

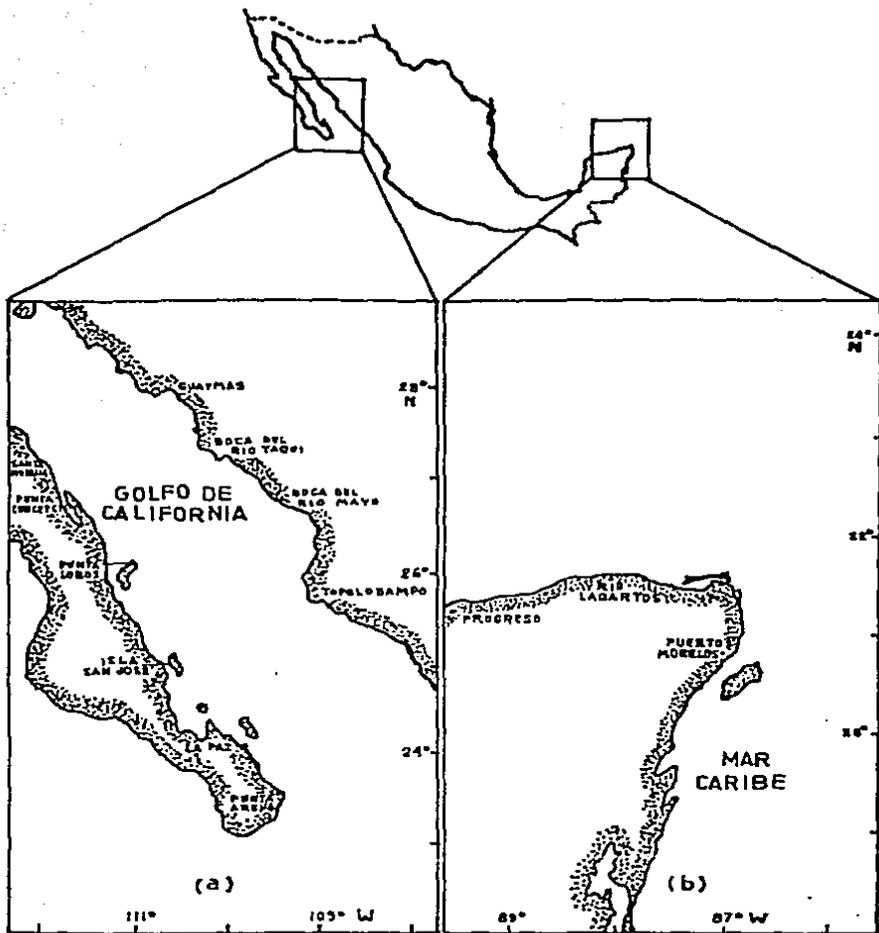


FIG. 2.1. Areas de estudio. (a) Golfo de California. (b) Mar Caribe Mexicano.

aunado a una plataforma continental corta, permite la existencia de un arrecife coralino y una gran diversidad de organismos asociados a éste.

En cuanto a la circulación los estudios de oceanografía física han demostrado una característica dominante de las corrientes de esta área, consistente en un alto grado de variabilidad temporal y espacial (Molinari, 1978; UNESCO/informe de reuniones de trabajo No. 26, 1979). Merino (1986), utilizando tarjetas de deriva, hace una descripción de la circulación superficial en la zona del Mar Caribe Mexicano abarcando una extensión de 60 mn. de la costa del estado de Quintana Roo. Observándose un flujo general hacia el norte debido a la corriente de Yucatán, con flujos a contracorriente hacia el sur, cercanos a la costa, que producen giros de forma alargada con el flujo hacia el norte. Señala también una fuerte variación en la intensidad, extensión y existencia de estos giros con el tiempo, probablemente por efectos de viento y mareas.

Nelepo et al. (1978) hacen una descripción de las masas de agua del Caribe. Las aguas superficiales son de tipo tropical, traídas por el régimen de vientos hacia el norte, y se caracterizan por una alta temperatura y salinidad. Las aguas intermedias son formadas por la mezcla de dos tipos de masas de agua intermedia que entran a través de los pasajes de las islas antillanas. Un tipo se forma en latitudes subantárticas y se caracteriza por muy bajos valores de salinidad y oxígeno disuelto y un máximo en la concentración de fosfatos. El otro tipo procede del Atlántico Norte, con valores mayores de salinidad y oxígeno disuelto y valores bajos de fosfatos. Las aguas profundas se producen por la mezcla de tres tipos de aguas: agua intermedia inferior subantártica, agua intermedia inferior noratlántica y agua profunda superior noratlántica. Las aguas de fondo se forman básicamente por aguas profundas noratlánticas.

Hay pocos estudios sobre la distribución de nutrientes en la zona. Nelepo et al. (1978) reportan valores de fosfatos de 0.5  $\mu\text{g-at/l}$  a 200 m. y de 1.5 a 1.8  $\mu\text{g-at/l}$  a 1000 m, en el área del canal de Yucatan. Berberian y Starr (1978) reportan valores máximos de 2  $\mu\text{g-at/l}$  de fosfatos a 800-1000 m., de 30  $\mu\text{g-at/l}$  de nitratos a 1000 m. y de 20  $\mu\text{g-at/l}$  de silicatos a 1500 m. Reportan también distribuciones irregulares de estos parámetros que atribuyen a la variación del régimen de flujo de las corrientes en el área.

### 3. METODOLOGIA.

#### 3.1. Montaje y construccion de componentes:

Un autoanalizador como ya se indic6, es un dispositivo de AFS que puede analizar una gran cantidad de especies quimicas y consta de un conjunto de componentes, algunos de los cuales son independientes de la especie a analizar y otros como los circuitos analiticos funcion de esta. Para el montaje del autoanalizador motivo de este trabajo se contaba con el equipo siguiente:

- Un muestreador para 50 muestras (Technicon).
- Dos bombas peristalticas (Chemlab).
- Dos baños de calentamiento; uno de aceite (Chemlab) y otro de agua (Haake FJ).
- Un colorimetro para 5 canales (Chemlab).
- Tres graficadores de dos plumas c/u (dos Chemlab y un Varian).
- Una valvula múltiple para la introducción de reactivos y líquidos de lavado a los cinco circuitos.
- Tres enfriadores (refrigerantes) de vidrio.

Y se requeria fabricar:

- Un plato para colocar los frascos de muestra en el muestreador.
- Un deburbujeador.
- cinco circuitos analiticos de mezcla y reaccion (CA), para el análisis simultaneo de los cinco nutrientes.

Para armar el autoanalizador se construyo una estructura de acero en dos niveles en donde se colocaron todas las piezas con excepcion del muestreador, el cual se puso a un lado de esta estructura. Para este ultimo, se fabric6 un plato contenedor de muestras utilizando una placa de acrilico de 3 mm de espesor que se recorto en forma circular y sobre la cual se realizaron 50 perforaciones alineadas y cercanas a la orilla de la placa.

El deburbujeador se construy6 usando una placa de acrilico de 10 mm de espesor, en la cual se perfor6 un canal de entrada de muestra o agua de lavado y aire, una cámara para eliminar el aire con una salida por arriba, y cinco canales de salida de muestra o agua de lavado hacia los CA. Para las perforaciones en los bloques de acrilico del deburbujeador y de los CA fue necesario usar el taladro girando a baja velocidad, introduciendo y extrayendo la broca continuamente y lubricando con agua, para reducir el calentamiento de la broca debido a la fricción y evitar la fusion del acrilico o su fractura. Para disminuir las rpm del ta-

ladró se utilizó un controlador de voltaje, y se trabajó en un rango de 20 a 30 % del voltaje de línea ( $\pm 120$  V).

El diseño y construcción de los 5 circuitos analíticos (CA) está estrechamente ligado a la técnica de análisis químico utilizada. Se requiere de una técnica como punto de partida para diseñar y construir un CA. Al probar el CA pueden producirse modificaciones en la técnica (v.g. cambio en las concentraciones de reactivos, premezclado de éstos, etc.) que también pueden producir cambios en el diseño del CA. La selección de la técnica analítica inicial se realizó con base en la información obtenida mediante una investigación bibliográfica abarcando los años de 1965 a 1985.

Con la técnica analítica escogida, se fabricó cada CA. Como ya ha sido mencionado, los CA se construyen tradicionalmente de vidrio, el cual presenta algunos inconvenientes. Para resolverlos y con la intención de mejorar la tecnología, se construyeron los CA usando como materiales: acrílico, "tygon", teflón y polietileno. La secuencia de fabricación consistió en:

- Recortar un bloque de acrílico de 18 mm de espesor.
- Hacer perforaciones con taladro en este bloque para la entrada de muestra, aire, reactivos y entradas y salidas de los serpentines de mezcla. Se hicieron también perforaciones para atornillar los serpentines al bloque, y en el caso del CA de nitratos para poner la columna de reducción.
- Ampliar los extremos de las perforaciones de entrada de muestra, aire, reactivos y serpentines usando brocas de punta plana, para evitar volúmenes muertos (ver Fig. 3.1).
- Hacerle rosca a las perforaciones para atornillar los serpentines.
- Recortar una varilla de acrílico de 10 o 25 mm de diámetro (serpentin de mezcla o de reacción) y hacerle una perforación en cada extremo.
- Recortar una placa de acrílico de 3 mm de espesor y hacerle perforaciones iguales a las del punto anterior.
- Hacer un serpentin de mezcla o reacción enrollando tubo flexible de teflón (TFE) o polietileno (PE) en la correspondiente varilla de acrílico.
- Atornillar el serpentin al bloque de acrílico sujetándolo por arriba con la placa de acrílico de 3 mm. Los últimos 4 puntos de esta secuencia se repitieron de acuerdo al número de serpentines requerido.
- Conectar los extremos de cada serpentin a las perforaciones correspondientes en el bloque. Para estas conexiones se insertó un trozo de manguera de "tygon" (TY) en cada extremo de un serpentin. Esto se hizo para poder sellar la conexión adecuadamente y evitar fugas. Al introducir el extremo en el bloque se agregó un poco de ciclohexanona para lubricar y sellar (la ciclohexanona pega el TY al acrílico).

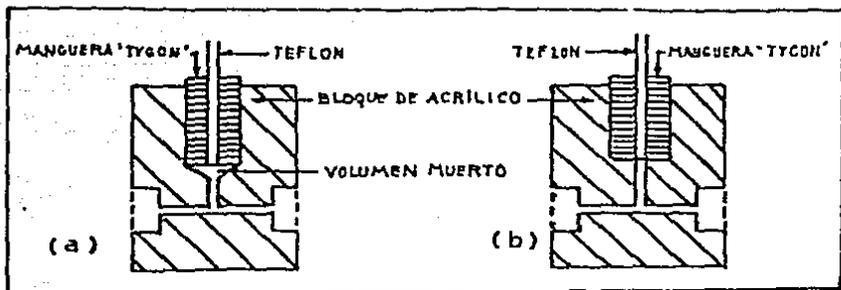


Fig. 3.1. Perforaciones para las conexiones en el bloque de acrílico. a) Usando broca cónica; b) usando broca plana.

-Colocar el CA y conectarle las mangueras que transportan la muestra, el aire y los reactivos. Estas conexiones se hicieron de modo similar a las del punto anterior.

Con relación a los serpentines, el tubo se enrolló sobre una varilla cilíndrica dándole vueltas en el plano vertical y para sujetar los serpentines se emplearon tornillos de latón de 3/16". Se utilizaron tubos flexibles de PE de 0.8 mm y 1.0 mm de diámetro interno (DI) aprox. y tubos flexibles de TFE de 1.2 mm y 1.6 mm de diámetro interno aprox. Para unir un tubo flexible a otro de igual o diferente diámetro directamente, se usaron conectores cónicos, para no crear volúmenes muertos.

### 3.2. Comprobación de las técnicas químicas:

Cada circuito construido se montó y probó individualmente. La prueba se hizo considerando dos aspectos: por un lado la hidráulica del sistema, que requiere de un flujo continuo con un patrón regular de burbujas de aire y ausencia de fugas, y por el otro lado la química de cada CA, que requiere realizar reacciones colorimétricas que alcancen el régimen estacionario con sensibilidad, reproducibilidad y rangos de linealidad adecuados. Después de probar cada circuito por separado, se operaron los cinco circuitos simultáneamente.

Las pruebas iniciales se realizaron utilizando subestándares preparados con agua destilada y usando agua destilada para la línea base. Después se utilizaron subestándares para calibración preparados con agua de mar libre de nutrientes y agua de línea base del mismo tipo y se analizaron muestras de agua de mar colectadas con anterioridad. Finalmente se llevó el equipo a tres cruceros de investigación al Caribe Mexicano (PROIBE IV, octubre de 1985, PROIBE V,

enero de 1986 y SURCAY I, mayo de 1989) para optimizar las técnicas y realizar el análisis in situ de las muestras colectadas. En particular en el crucero SURCAY I se analizaron de manera continua e inmediata y con éxito, a bordo del B.O. Justo Sierra, las muestras de 193 estaciones, tomadas a 10 niveles de profundidad en promedio, que corresponden a cerca de 2000 muestras por parámetro (10,000 muestras en total para los cinco nutrientes analizados).

Para la prueba de los circuitos y de las técnicas químicas se emplearon como variables de control:

- La longitud de los serpentines de mezcla. La longitud de estos dispositivos se asocia al tiempo de residencia de la mezcla de reacción. Una longitud adecuada favorece la mezcla de muestra y reactivos y permite alcanzar un régimen estacionario, lo que redundará en una mejor precisión. Por otro lado una longitud excesiva aumenta la dispersión.
- El tiempo de succión de muestra y de agua de lavado entre muestras. La suma de estos tiempos determina la frecuencia de muestreo. Si el tiempo de succión de agua de lavado es muy corto, puede ocurrir mezclado entre muestras. Si el tiempo de aspiración de muestra es muy corto puede presentarse una excesiva dilución de ésta. Si los tiempos son largos se reduce la tasa de muestreo.
- El diámetro de las perforaciones en el bloque de acrílico. Este factor se relaciona con el tamaño de las burbujas del aire de segmentación. El diámetro de la perforación para la entrada de aire se ajusta para obtener burbujas que cubran toda el área transversal de los conductos del circuito, pues de otro modo se presenta un mezclado indeseable que produce coleo y dispersión.
- Los flujos volumétricos de muestra, aire, reactivos y líquidos de desecho. Estos factores son importantes por varias razones: En general, los flujos de muestra, aire y reactivos no deben ser muy grandes porque se favorece la dispersión. El flujo de aire está en relación con los flujos de muestra y reactivos, porque determina el tamaño de los segmentos de líquido. Si los segmentos son muy grandes la mezcla de muestra y reactivos es pobre y la línea base resulta muy ruidosa y la precisión mala. El flujo volumétrico de los líquidos de desecho que proceden de la celda de medición debe ajustarse para reducir el mezclado entre muestras que puede producirse en el deburbujeador de la celda.
- El premezclado de reactivos. En algunos casos la mezcla entre muestra y reactivos o entre reactivos no es sufi-

cientemente homogénea si se realiza en los serpentines. En ese caso el problema se resuelve mezclando previamente los reactivos antes de introducirlos en el circuito. Esto evita inestabilidad de la línea base. La mezcla puede realizarse si se mantiene estable el tiempo necesario.

- La concentración de los reactivos. En general sus valores están basados en la técnica manual correspondiente. Puede haber modificaciones por razones específicas. Si se requiere eliminar alguna especie química interferente y la concentración de la sustancia que realiza esta función es insuficiente para las cantidades presentes de la sustancia que interfiere, será necesario aumentar la concentración. Si los reactivos son muy corrosivos conviene reducir su concentración.
- La temperatura de reacción. En algunas técnicas se trabaja incrementando la temperatura de la reacción, para acelerarla y alcanzar el estado estacionario, evitando circuitos muy largos. Hay una temperatura óptima la cual produce una mejor precisión y evita en ocasiones ciertas interferencias.

Para determinar la precisión (reproducibilidad) se corrieron series de 10 subestándares de igual concentración para cada parametro, calculando posteriormente la desviación estándar (DE) y la desviación estándar relativa (DER) para la serie. Las formulas utilizadas para el cálculo fueron:

$$DE = [\sum(X - \bar{X})^2 / N - 1]^{1/2}$$

$$DER(\%) = (DE / \bar{X}) * 100$$

Para determinar el rango de linealidad se corrieron series de 5 subestándares de diferente concentración y se graficaron las alturas de los picos contra la concentración de los subestándares para obtener las curvas de calibración correspondientes.

### 3.3. Manejo y preservación de muestras.

En este caso se analizaron duplicados de muestras y se calcularon las desviaciones estándares de la diferencia de concentraciones de los duplicados para cuatro parámetros (nitritos, nitratos, fosfatos y silicatos). La desviación estándar se obtuvo con la fórmula  $DE = (\sum d^2 / N - 1)^{1/2}$ . Donde: d=diferencia en la concentración de cada par de muestras y  $\bar{X}=0$ . Se consideraron duplicados de muestras idénticas y duplicados de muestra en envase de PVC/muestra en envase de

vidrio, muestra no congelada/muestra congelada (5 horas) y muestra no diluida/muestra diluida. Se consideró un nivel de significación de 5 % y se utilizó el estadístico "t" para determinar los intervalos de confianza (95%) para las DE en cada caso. Se tomó el intervalo de confianza para la DE de duplicados iguales, como una medida de la precisión de las técnicas químicas empleadas, para condiciones reales de trabajo en buque. O sea, tomando en cuenta todas las manipulaciones que experimenta una muestra desde que se colecta hasta que se analiza.

Para estudiar los efectos de los diferentes tratamientos dados a los duplicados se hizo una prueba F ( $S_1^2/S_2^2$ ) de comparación de varianzas, contrastando la hipótesis de varianzas de población iguales, al nivel de significación de 5 % (prueba de una sola cola). Rechazando la hipótesis si la F calculada ( $F_c$ ) resultaba mayor a la F tabulada ( $F_t$ ).

El punto de mayor interés en este estudio se asocia al tiempo de almacenamiento de las muestras preservadas con alguna técnica. Para estudiar los efectos de un tiempo de almacenamiento corto se tomaron duplicados de muestras sin congelar y de muestras congeladas y almacenadas 5 horas, como ya se indicó en párrafos anteriores. Y para observar los efectos de un tiempo de almacenamiento grande se tomaron datos del crucero FUMA-8503 realizado en el Golfo de California en abril de 1985, que fueron obtenidos por análisis con el autoanalizador ocho meses después del muestreo y se compararon con datos analizados in situ del crucero BERMEJO I, también realizado en el Golfo de California en enero-febrero de 1984, para estaciones de latitud y longitud similares.

Todas las muestras se filtraron y no se estudiaron efectos debidos a este tratamiento. La técnica de filtración que se utilizó para todas las muestras de todas las campañas de investigación que se mencionan en este trabajo fue la siguiente: Se toma la muestra de la botella Niskin con una jeringa de PVC de 60 ml que está acoplada a un portafiltros de plástico para filtros de membrana de 0.45  $\mu$ m de poro y 45 mm de diámetro. Se lava el filtro con 40 ml de muestra presionando el émbolo de la jeringa y se filtran los 20 ml restantes vaciándolos en botellas de PVC u otro material que se colocan directamente en el muestreador del autoanalizador. La técnica de preservación para las muestras congeladas y almacenadas fue: filtrar de acuerdo al método que se acaba de señalar, agregar unas gotas de cloroformo y congelar inmediata y rápidamente a  $-20^\circ\text{C}$ . Las muestras de duplicados que se usaron para este estudio corresponden a muestras tomadas durante el crucero FROIBE V al Caribe Mexicano realizado entre el 13 y el 28 de enero de 1986.

### 3.4. Distribución de nutrientes en el Golfo de California.

Para este estudio se emplearon los datos de nitritos, nitratos, silicatos y fosfatos obtenidos durante la campaña oceanográfica BERMEJO I al Golfo de California, realizada de enero 21 a febrero 10 de 1984. El plan del crucero consistió en 73 estaciones de muestreo cubriendo la parte sur del Golfo, la zona exterior a la boca del mismo y las aguas circundantes a la Isla Socorro (Archipiélago de Revillagigedo). Los datos que aquí se revisan son los referentes a la zona sur del Golfo (desde la cuenca de Guaymas hasta la boca) que abarca 43 estaciones de muestreo.

Con la información mencionada se estudio la distribución espacial de los parámetros, para lo cual se elaboraron tablas con los valores de sus concentraciones a las diferentes profundidades de muestreo y gráficas de perfiles verticales de concentración contra profundidad por estación, de perfiles de transectos y de distribuciones horizontales para cada parámetro en el área muestreada a diferentes profundidades. Para los perfiles verticales y los de transectos se interpolaron los datos usando el método de la "spline cúbica libre" tal como se describe en Burden y Fairies (1984). Se hizo una comparación de los resultados obtenidos con respecto a los reportados por otros autores y se seleccionaron las distribuciones verticales y horizontales que ayudan a explicar algunos procesos oceanográficos que ocurren en el área.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

##### 4.1. Montaje de los componentes:

Todos los componentes que constituyen el autoanalizador de flujo segmentado, excepto el muestreador, se montaron en una estructura de acero en dos niveles, como ya se indicó. En la Figura 4.1 se muestra la distribución y la ubicación de los diferentes componentes. Pueden observarse arriba y al frente los graficadores; al centro y atrás la válvula de distribución de reactivos y los recipientes contenedores de estos; abajo y atrás las dos bombas peristálticas y frente a éstas los cinco circuitos analíticos; finalmente abajo y adelante el colorímetro y los baños de calentamiento. A un lado de la estructura puede observarse el muestreador.

La Fig. 4.2 es un diagrama de flujo que describe este sistema de análisis automático. La explicación del proceso es la siguiente: La muestra o el agua de línea base (lavado) es succionada del frasco o recipiente en el muestreador por la bomba P1 empleando tres mangueras de TY; de ahí el líquido pasa al deburbujeador general (D), en donde se elimina el aire introducido en la línea cuando la aguja succionadora del muestreador pasa de la botella de muestra al tubo de agua de línea base y viceversa. El líquido ya sin aire se distribuye a los cinco CA en cada uno de los cuales es segmentado con aire (A) y mezclado con los reactivos que se ven en la parte superior del diagrama y que son succionados por las bombas P1 y P2. El flujo de cada circuito se dirige a la correspondiente celda colorimétrica (CC) donde se realiza la detección. En tres de los circuitos la mezcla es calentada para acelerar la reacción y después enfriada antes de su entrada a la celda. En cada celda se tiene un deburbujeador que elimina el aire de segmentación enviándolo a la línea de desecho (DE). El líquido sin aire circula por la celda y es mandado también a la línea de desecho.

##### 4.2. Construcción del deburbujeador:

Como se observa en la Figura 4.2, antes de distribuir la muestra a los cinco canales es necesario un deburbujeador porque se succiona aire entre muestra y muestra. Este dispositivo consiste en una cámara de volumen tal que pueda contener el aire succionado, el cual se elimina por la parte superior de dicha cámara, mientras la muestra sale por la parte inferior de esta y se envía a los cinco CA. Para que pueda realizarse la operación anterior se requiere que el flujo volumétrico de entrada a la cámara (flujo total de muestra) sea mayor a los flujos de salida (flujo bombeado a cada CA).

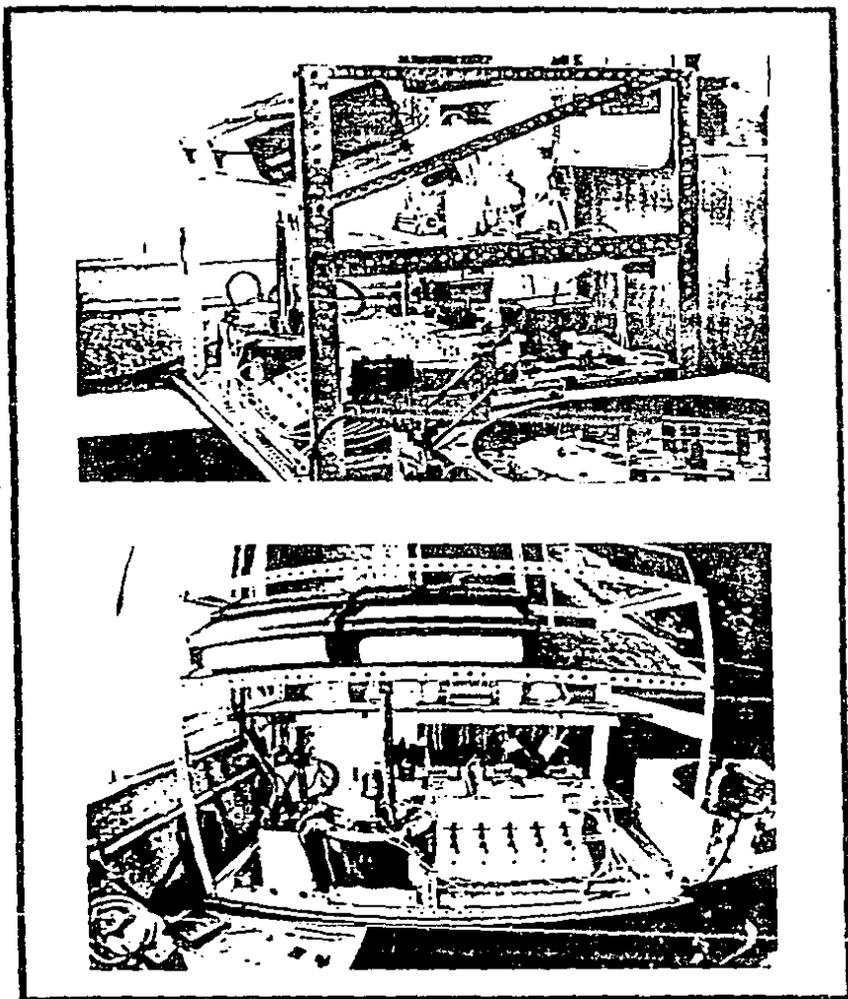


Fig. 4.1. Analizador automático de flujo segmentado para nutrientes (dos vistas).

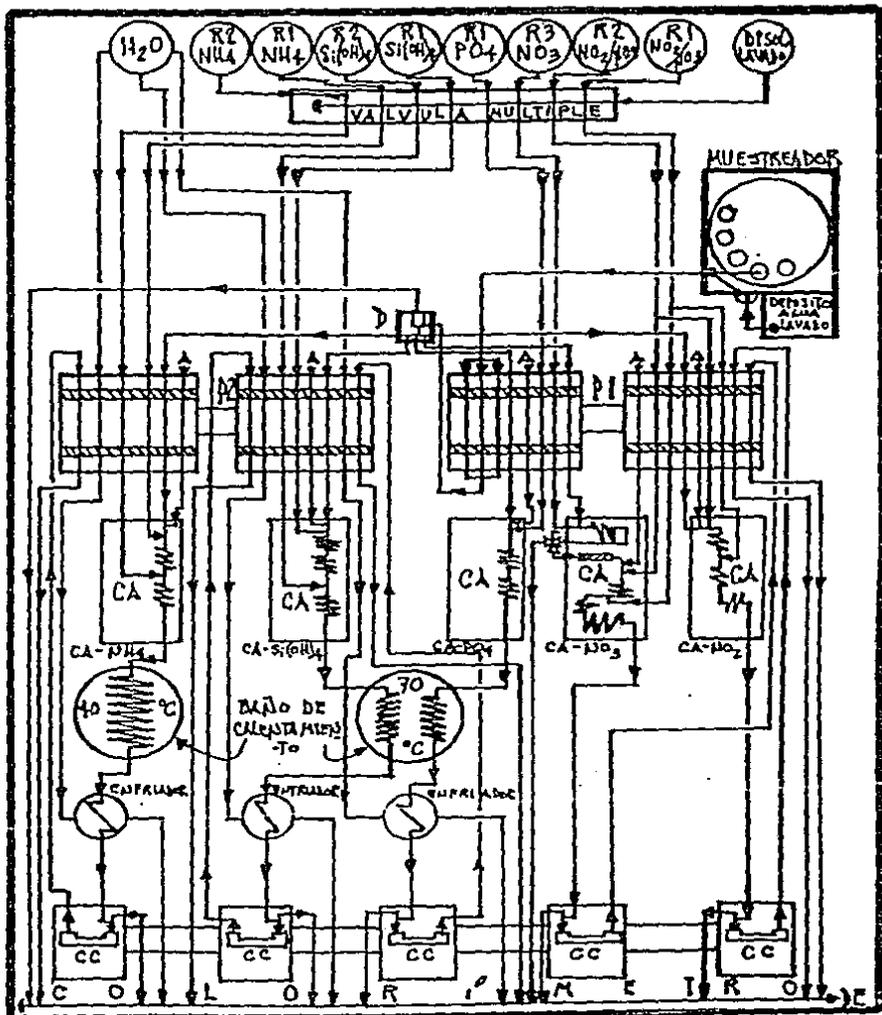


FIG. 4.2. Diagrama de flujo del multianalizador de cinco canales (para detalles ver texto).

El deburbujeador se construyo haciendo las perforaciones adecuadas y las conexiones correspondientes en un bloque de acrilico de 18 mm. Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los detalles de construcción del dispositivo.

#### 4.3. Construcción de serpentines:

Los CA constan de un bloque de conexiones de acrilico sobre el cual se montan los serpentines de mezcla y reaccion. Los detalles de construcción de los serpentines se muestran en las Figuras 4.5 y 4.6. En la Figura 4.5 se observa un serpiente de mezcla sencillo y en la Figura 4.6 un serpiente de reaccion. Este último se requirió para las circuitos de nitritos y nitratos. Para los restantes CA los serpentines de los baños de calentamiento funcionaron como serpentines de reaccion. Para los circuitos donde se requieren serpentines de mezcla doble la construcción es similar a la de uno sencillo, pero se emplea un tramo de tubo continuo del doble de longitud o más enrollado en dos varillas de acrilico.

#### 4.4. Circuito analítico de nitritos:

##### 4.4.1. Construcción:

Para este circuito se usó un bloque de acrilico de 30 x 65 x 18 mm en el que se hicieron 5 perforaciones, dos horizontales y tres verticales. Estas últimas se unieron en "to" a las primeras. En la perforación horizontal por donde entra la muestra se conectan de manera equidistante y perpendicular dos perforaciones verticales. La primera es para la entrada del aire de segmentación y la segunda para el primer reactivo. En la otra perforación horizontal se conecta la restante perforación vertical, por la cual se inyecta el segundo reactivo. Sobre el bloque se montan dos serpentines sencillos de mezcla y un serpiente de reaccion.

En la Figura 4.7a se muestra una fotografia de este CA y las Figuras 4.8 y 4.9 son esquemas con los detalles de construcción del mismo. La perforación para la entrada de aire produjo burbujas las cuales resultaron demasiado pequeñas, lo que origino un patrón irregular de burbujas, con segmentos de liquido de diferente longitud, y excesiva mezcla y dispersión. Esto se debió a que las burbujas no ocupaban toda el área transversal en el serpiente de reaccion, acumulándose varias de ellas hasta formar una burbuja de mayor tamaño, la cual entonces continuaba su movimiento a lo largo del circuito. Para aumentar el volumen de las burbujas se amplio el diámetro de la perforación para la entrada de aire de 0.8 mm a 1.2 mm. Con esto se corrigió el problema y se logro un patrón de flujo regular, sin necesidad de emplear detergente en el sistema. Las demás perforaciones no fueron modificadas.

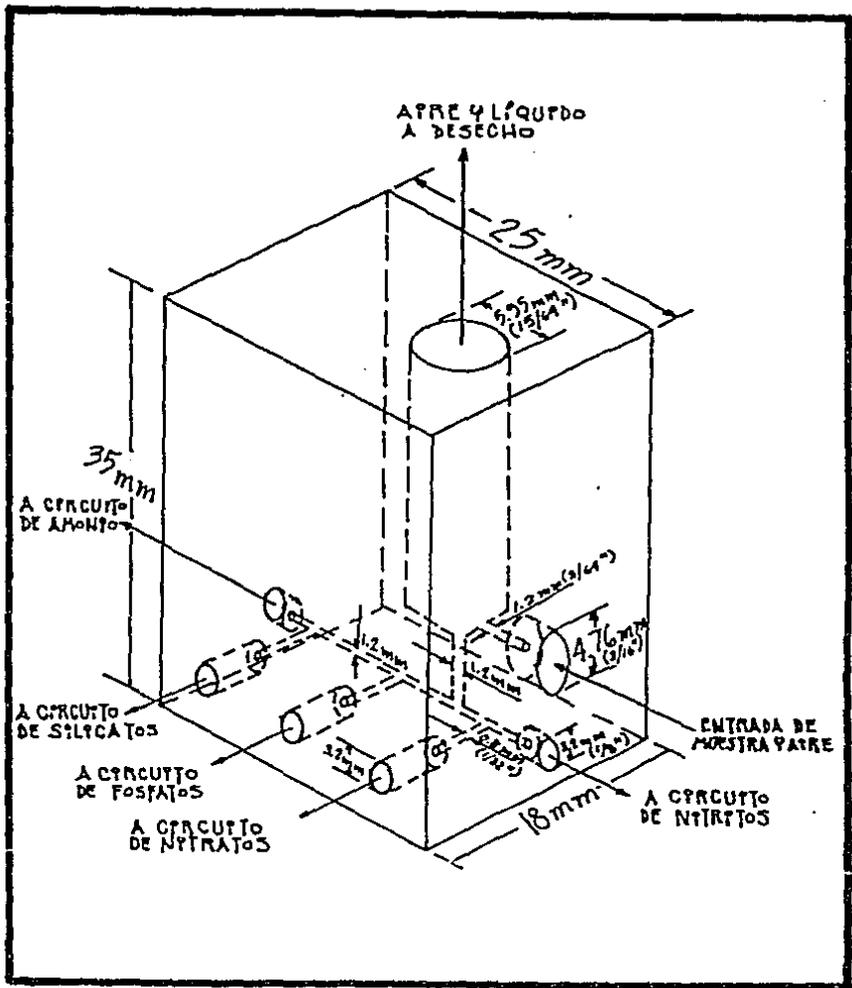


Fig. 4.3. Deburbujeador general. Esquema mostrando las dimensiones y las perforaciones realizadas en el bloque de acrílico.

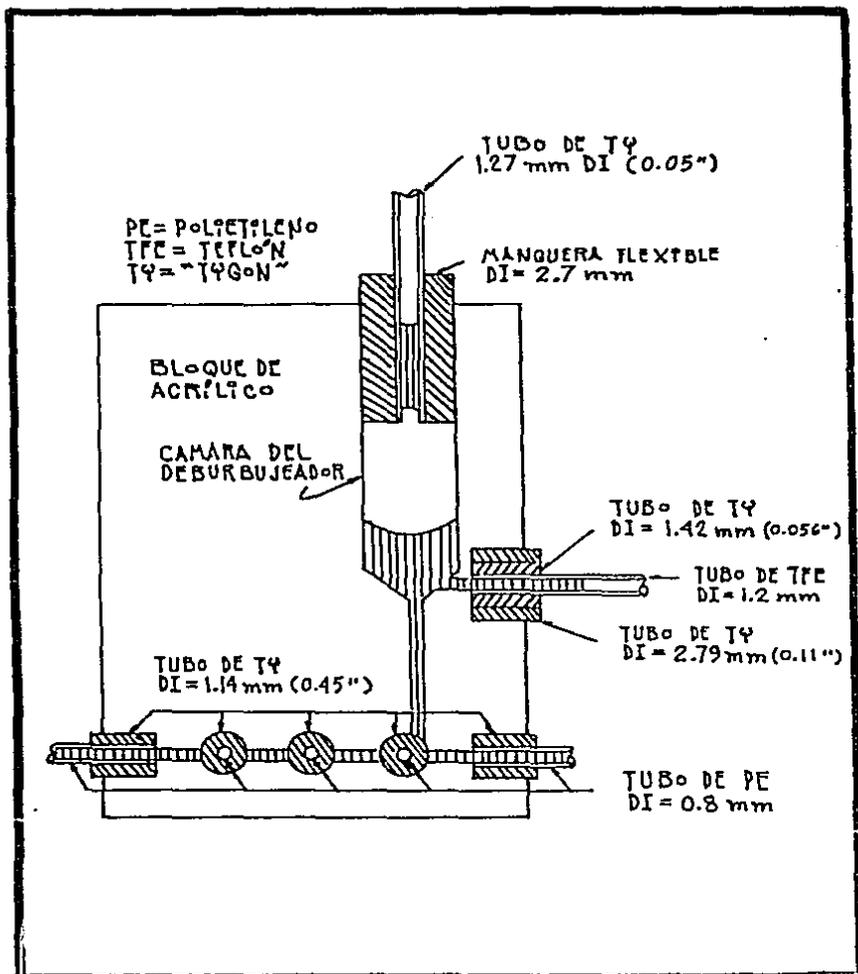


Fig. 4.4. Condiciones en el deburbujeador. Diagrama que muestra las conexiones en el bloque. La cámara puede ajustarse según sea necesario subiendo o bajando la conexión superior (en el diagrama D.I. = diámetro interno).

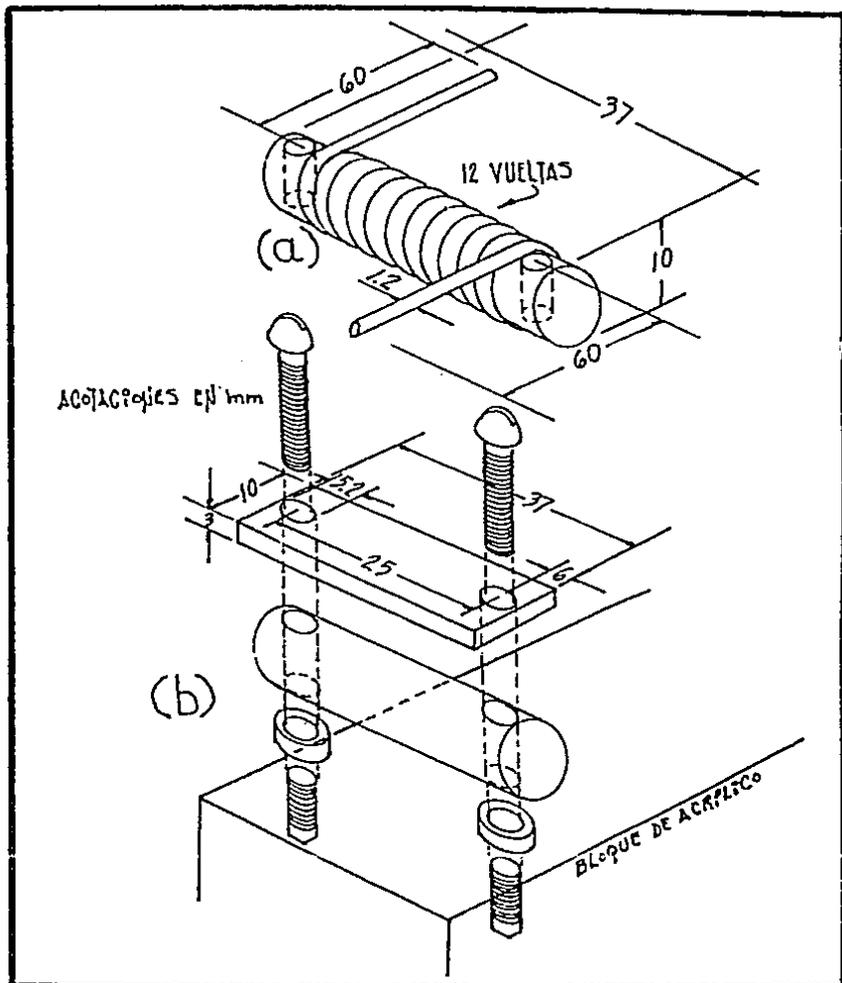


Fig. 4.5. Diagrama de un serpentin de mezcla sencillo. (a) Enrollamiento del tubo alrededor de la varilla y dimensiones de esta. (b) Montaje del serpentin en el bloque base.

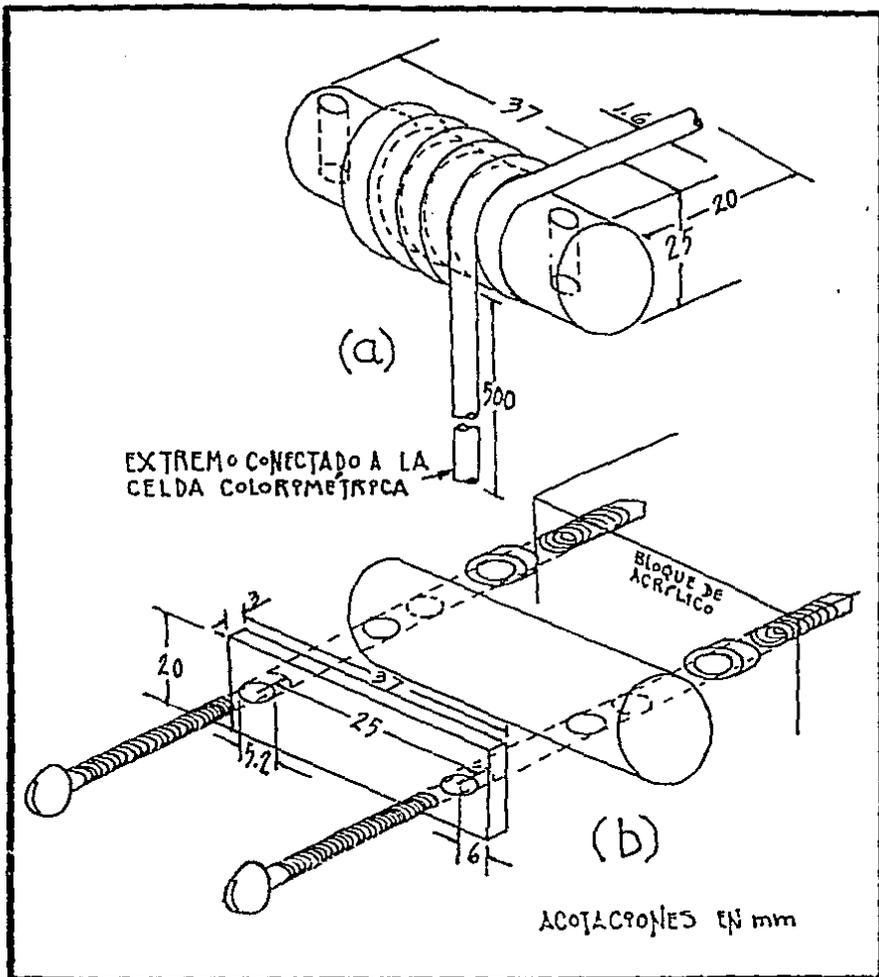
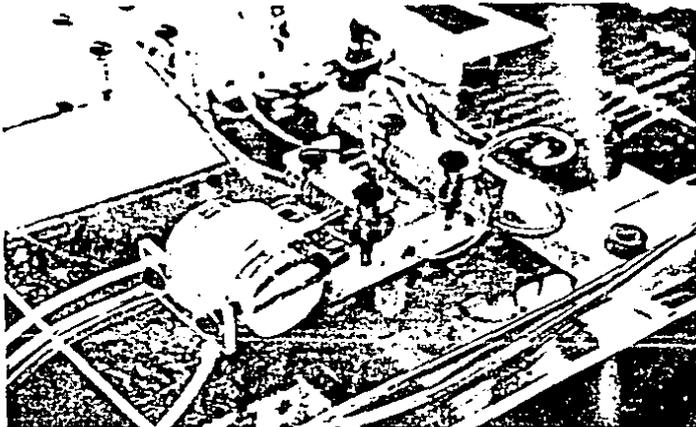
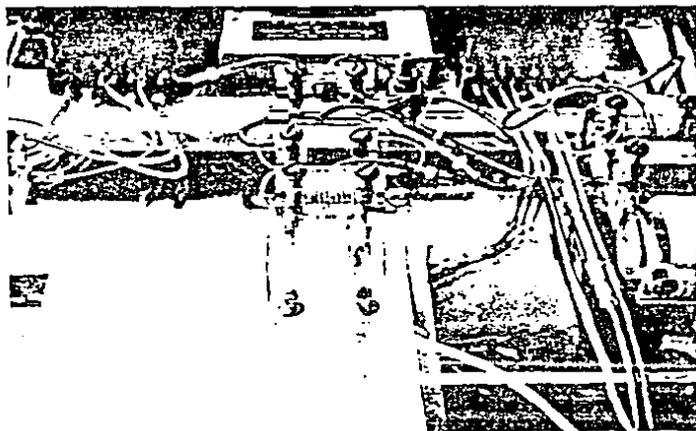


Fig. 4.6. Diagrama de un serpentin de reaccion (CA de nitritos y nitratos). (a) Enrollamiento del tubo (10 vueltas) (b) Montaje del serpentin en el bloque base.



(a)



(b)

Fig. 4.7. Circuitos analíticos. (a) Para nitritos. (b) Para nitratos.

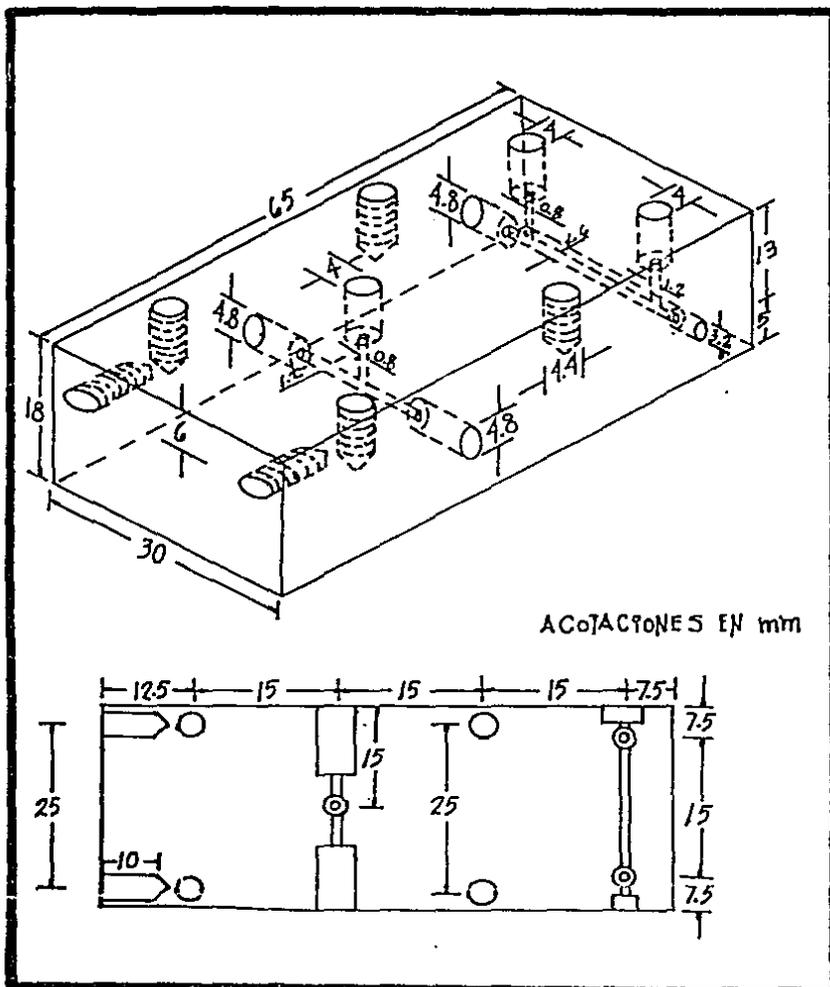


Fig. 4.8. Bloque base de acrílico para el CA de nitritos. Se muestran las dimensiones y las perforaciones realizadas en el mismo.

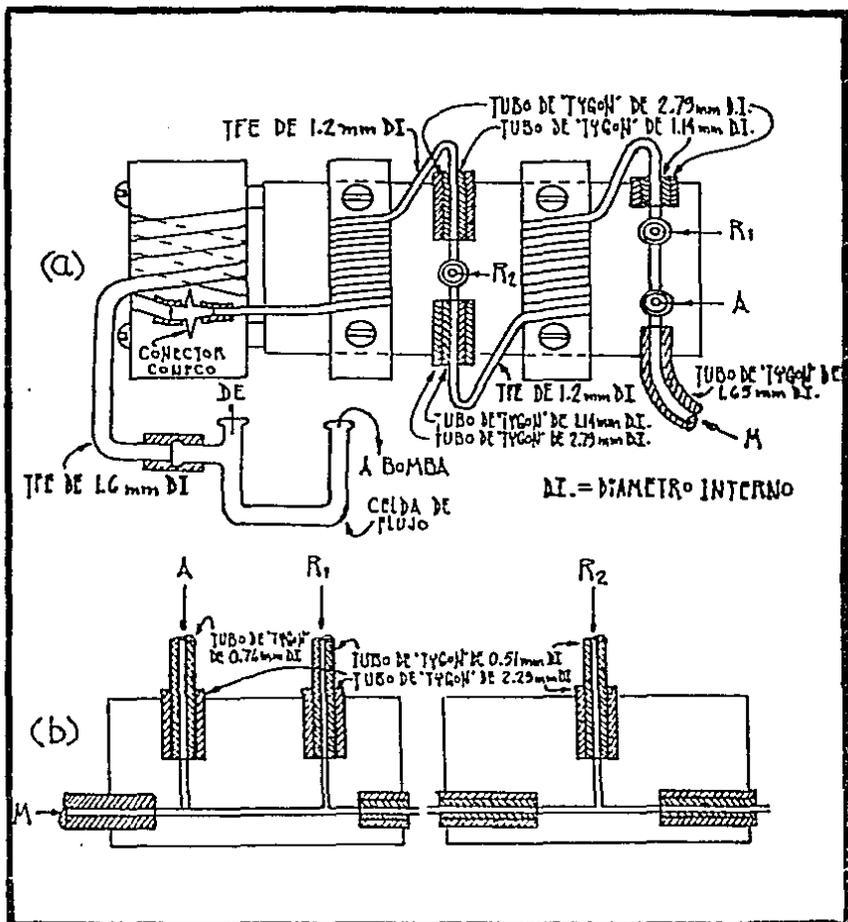


Fig. 4.9. Conexiones de los serpentines y líneas de reactivos, muestra y aire, en el bloque base del CA de nitritos. (a) Vista superior del circuito con los detalles de las conexiones laterales (serpentines y muestra). (b) Vista lateral del bloque (en dos cortes) con los detalles de las conexiones superiores (aire y reactivos).

#### 4.4.2. Características de la técnica química:

Las especificaciones de la técnica química automatizada correspondiente a este circuito, en su estado final, se presentan a continuación:

**Principio químico:** Modificación de la reacción de Griess-Ilosvay en la cual el nitrito es diazotizado en condiciones ácidas con sulfanilamida y el producto acoplado con el N-(1-naftil)-etilendiamino dihidrocloruro (NED) para formar

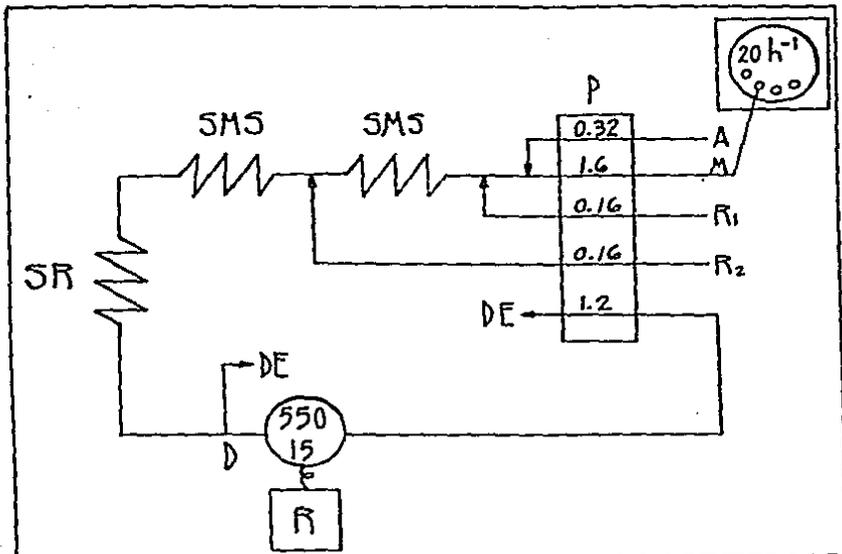


Fig. 4.10. Sistema de análisis automático para nitritos.

un colorante azo soluble. El método manual fue desarrollado por Bendschneider y Robinson (1952). Strickland y Parsons (1968) lo automatizaron para el autoanalizador (AA) Technicon y Treguer y Le Corre (1974) lo aplican al sistema AA-II también de Technicon. Todos los métodos automatizados para nitritos en el agua de mar reportados hasta la fecha usan este principio químico. El método empleado aquí es una adaptación del de Treguer y Le Corre (op.cit.).

**Diagrama esquemático:** En la Figura 4.10 arriba se representa el sistema de análisis para este parámetro. En esta Figura se usó la siguiente simbología: A=aire; M=muestra; R1=

reactivo sulfanilamida; R2=reactivo NED; P=bomba peristáltica; SMS=serpentin de mezcla sencillo; SR=serpentin de reaccion; D=deburbujeador; DE=fluido a desecho; R=graficador. Los números bajo P representan flujos volumetricos en cc/min. Los numeros dentro del circulo inferior corresponden a la longitud de onda en nanometros, arriba, y la longitud de la celda de flujo en mm, abajo. En el extremo superior derecho, dentro del muestreador, se indica la tasa de muestreo (número de muestras por hora). Esta misma simbología se utilizara en los diagramas posteriores de este tipo.

Tasa de muestreo: El tiempo de succion de muestra es de dos minutos y el tiempo de succión de agua de lavado (línea base) es de un minuto. Esto da un tiempo total de tres minutos por muestra, lo que corresponde a una frecuencia de muestreo de 20 muestras por hora (20 h<sup>-1</sup>).

Precisión: La reproducibilidad de la técnica calculada como desviación estándar DE es de  $\pm 0.015 \mu\text{g-at/l}$  para 10 réplicas (N=10) al nivel de  $2 \mu\text{g-at/l}$ , lo que corresponde a una desviación estándar relativa DER de 0.75%. En la Fig. 4.11 puede verse la corrida de las 10 réplicas requerida para el cálculo anterior.

Rango de linealidad: La ley de Lambert-Beer es valida en el rango de 0 a  $5 \mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$  (Figura 4.12).

Rango de medicion:  $0.00\text{-}4.9 \mu\text{g-at/l}$ . Este rango se determino en funcion de los valores minimo y maximo que fueron medidos en las muestras de los cruceros en los que se utilizo el autoanalizador.

Interferencias: El método está libre de interferencias. Sin embargo, presentó un efecto salino cuando se usó agua de mar artificial preparada con agua destilada y NaCl, para la línea base. Con agua de mar natural no mostró ningún efecto de índice de refraccion.

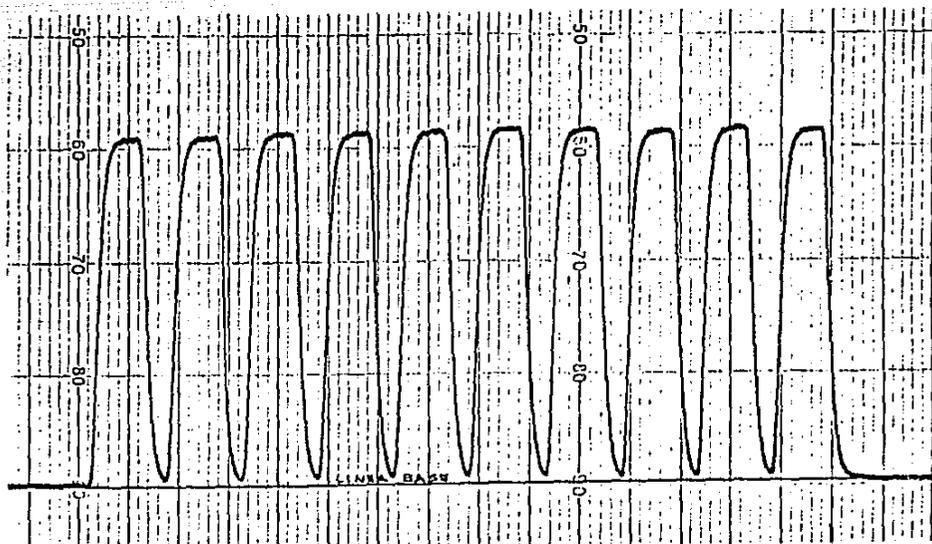


Fig. 4.11. Reproducibilidad de nitritos. 10 réplicas al nivel de concentración de  $2 \mu\text{g-at NO}_2^-/\text{l}$ .

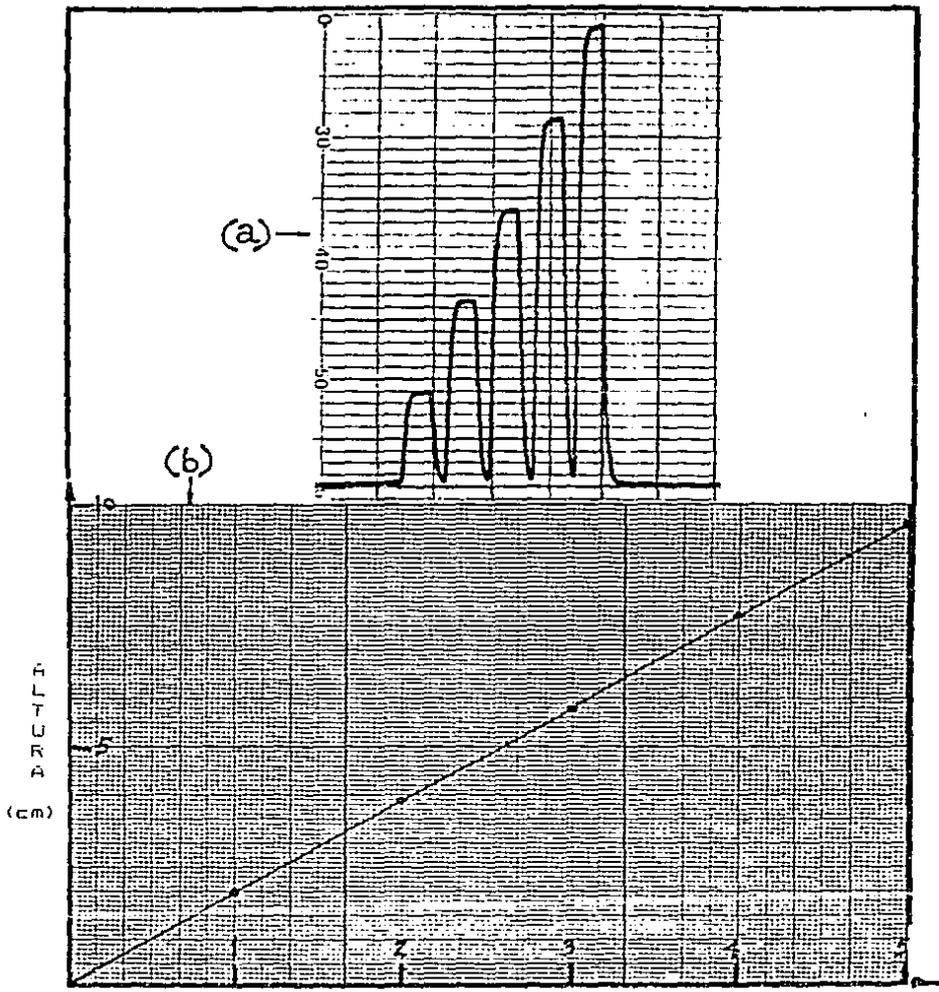


Fig. 4.12. Rango de linealidad de nitritos. (a) Corrida de estándares de nitritos desde 1 hasta 5 µg-at NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N/l. (b) Curva de calibracion (altura [cm] vs concentración [µg-at/l]).

#### 4.4.3. Discusión:

Para este CA no hubo cambios en las condiciones iniciales de longitud de los serpentines, flujos volumétricos de aire, muestra y reactivos, y concentración de reactivos. Para determinar la tasa de muestreo se probaron tres combinaciones de tiempos de succión de muestra y agua de lavado: 1.5 min muestra/ 1.5 min agua de lavado; 2.0 min muestra/ 1.0 min agua de lavado y 1.5 min muestra/ 2.0 min agua de lavado. Con la combinación 2 min muestra/ 1.0 min agua se obtuvieron la precisión y el rango de linealidad reportados. La frecuencia de muestreo para esta combinación de tiempos es igual a 20 h<sup>-1</sup>.

Como este analizador automático se diseñó para el análisis simultáneo de los cinco parámetros, empleando un solo muestreador, los tiempos de succión de muestra y agua deben ser iguales para todos ellos. Aunque las tres combinaciones para nitritos eran aceptables, la seleccionada fue la que mejor opero considerando los cinco circuitos.

Con relación a la reproducibilidad los valores obtenidos de DE Y DER son excelentes (DE=  $\pm 0.015$  al nivel de 2  $\mu\text{g-at/l}$ ; DER= 0.75%). Treguer y Le Corre (1974) reportan un valor de DE=  $\pm 0.01$  al nivel de 0.25  $\mu\text{g-at/l}$  y Hansen y Grasshoff (1983) un valor de DE=  $\pm 0.02$  al nivel de 2  $\mu\text{g-at/l}$  (DER=1%).

Para el rango de linealidad se hicieron dos corridas, una para 0 a 2.5  $\mu\text{g-at/l}$  y otra para 0 a 5  $\mu\text{g-at/l}$  (Fig. 4.12). En ambos casos se obtuvo una curva de calibración lineal, lo cual da un rango más amplio que los reportados por Treguer y Le Corre y Hansen y Grasshoff (op. cit.) de 0-2 y 0-3  $\mu\text{g-at/l}$  respectivamente.

El rango de medición se obtuvo del rango de valores medidos durante los cruceros oceanográficos en los cuales se utilizó el instrumento. El valor inferior nos da una idea de la sensibilidad del método (0.03  $\mu\text{g-at/l}$ ), aunque el límite de detección puede ser un valor mas bajo. Considerando a este último como dos veces el ancho de la línea base y ajustando la ganancia en el colorímetro y el rango de señal en el graficador para tener una altura de pico igual a la escala total para un subestandar de 2  $\mu\text{g-at/l}$ , el límite de detección así evaluado sería inferior a 0.02  $\mu\text{g-at/l}$ .

El método se considera libre de interferencias, sin embargo, se presentó un efecto salino cuando se uso para la línea base agua de mar artificial preparada con NaCl, en particular para muestras con bajas concentraciones de nitritos. La Figura 4.13 es un ejemplo de este problema. Normalmente este efecto se deriva de los cambios de salinidad entre las muestras y entre muestras y línea base, aunque en

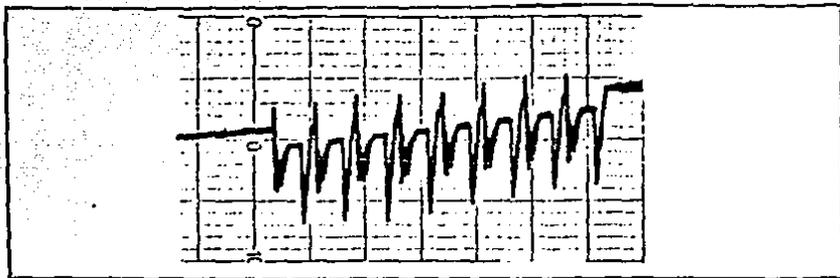


Fig. 4.13. Efecto salino por diferencia de salinidad entre muestras y línea base.

nuestro caso se preparo agua con salinidad similar a la de las muestras. Es posible que el reactivo no estuviera lo suficientemente puro o quizá hubiera sido conveniente preparar agua de mar artificial con varias sales, de acuerdo a la tecnica de Strickland y Parsons (1972). El problema desapareció al usar para la línea base agua de mar natural. El efecto se atribuye a la forma con que se diseñan las celdas de flujo de los colorímetros, las cuales tienen extremos redondeados para eliminar espacios hidrodinámicos muertos causantes de dispersión. La curvatura produce que parte de la luz incidente sea refractada en la interfase celda-muestra con lo que la trayectoria de la luz resultante puede ser compleja (ver Figura 4.14) y es una función del índice de refracción del líquido transportador o de la muestra. Froelich y Pilson (1978) han establecido que el error sistemático o falsa señal que se produce puede ser considerable cuando se comparan muestras de agua de mar con una línea base de agua destilada o con estándares preparados en agua

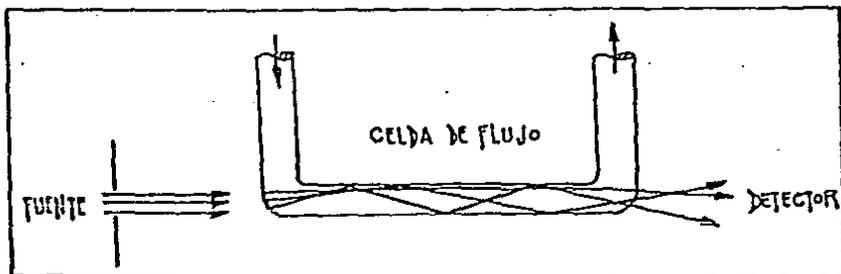


Fig. 4.14. Refracción de luz en una celda colorimétrica de flujo continuo.

destilada. El problema puede ser resuelto si el índice de refracción para los estándares, muestras y línea base se hacen similares, pero puede ser una limitante cuando se realizan estudios en lugares con amplios gradientes de salinidad, como en los estuarios.

El uso de una disolución de línea base de agua de mar para preparar estándares, no solo para nitritos sino para todos los parámetros, es siempre recomendable, ya que evita tanto el efecto del índice de refracción como cualquier otro efecto salino químico (variación de la absorbancia estándar como una función de la salinidad) que pueda presentarse. Sin embargo, es muy importante, aunque a veces difícil, obtener una línea base libre de nutrientes. Tanto el uso de agua de mar natural como el de agua de mar preparada artificialmente con agua destilada para disoluciones de línea base y para preparar estándares, son procedimientos riesgosos, dado que los reactivos para preparar el agua de mar pueden estar contaminados o el agua de mar colectada y filtrada puede incluir concentraciones detectables de algunos nutrientes (particularmente  $\text{Si(OH)}_4$  y  $\text{NH}_4^+$ ). Se recomienda por lo tanto hacer ensayos manuales de nuevos lotes de agua de línea base como control, además de correr blancos de agua destilada desionizada. Para análisis de amonio, el amonio residual puede ser oxidado del agua de línea base usando luz ultravioleta después de la adición de una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno (Reusch Berg y Abdullah, 1977).

#### 4.5. Circuito Analítico de nitratos:

##### 4.5.1. Construcción:

Este circuito es similar al de nitritos, de hecho es posible usarlo para el análisis de ambos nutrientes, porque el principio químico consiste en la reducción de los nitratos a nitritos y la determinación colorimétrica de estos últimos por el método anteriormente descrito. Sin embargo, no podríamos hacer el análisis simultáneo de ambos, razón por la cual se construyeron circuitos independientes.

En este caso se utilizó un bloque de acrílico de 110 x 30 x 18 mm. En este bloque se hicieron tres perforaciones horizontales y cuatro perforaciones verticales de diámetro reducido. Se hicieron dos perforaciones horizontales de mayor diámetro para colocar la columna de reducción. A la primera perforación horizontal, por donde entra el reactivo R1, se le une en "Te" la primera perforación vertical para inyectar la muestra. La muestra y R1 se mezclan en un primer serpentín hecho de PE de 0.8 mm de DI. La salida de este serpentín se conecta a una válvula de tres vías para desvío de la columna, y la válvula a su vez se une a la columna de reducción.

La salida de la columna de reducción va unida a la segunda perforación horizontal a la que se conectan en "Te" dos perforaciones verticales para inyectar aire y el reactivo R2. De ahí la mezcla pasa a un serpentín de TFE de 1.2 mm de DI, el cual se une a la tercera perforación horizontal que también está conectada en "Te" con la última perforación vertical para agregar el reactivo R3. La salida de la perforación horizontal se une a otro serpentín de TFE de 1.2 mm de DI y este va conectado por el otro extremo a un serpentín de reacción hecho con TFE de 1.6 mm de DI, mediante un conector cónico. El extremo de salida del serpentín de reacción se conecta a la celda de medición. Para todas las conexiones en el bloque se usan trozos de manguera de TY. Este es el circuito más laborioso. La Figura 4.7b es una fotografía del mismo y las Figuras 4.15 y 4.16 son los diagramas esquemáticos que muestran los detalles de fabricación de este circuito.

Como en el circuito de nitritos, en este sistema fue necesario modificar el diámetro de la perforación en el bloque de acrílico que permite introducir el aire de segmentación, de 0.8 mm a 1.2 mm, para tener burbujas de aire de tamaño conveniente.

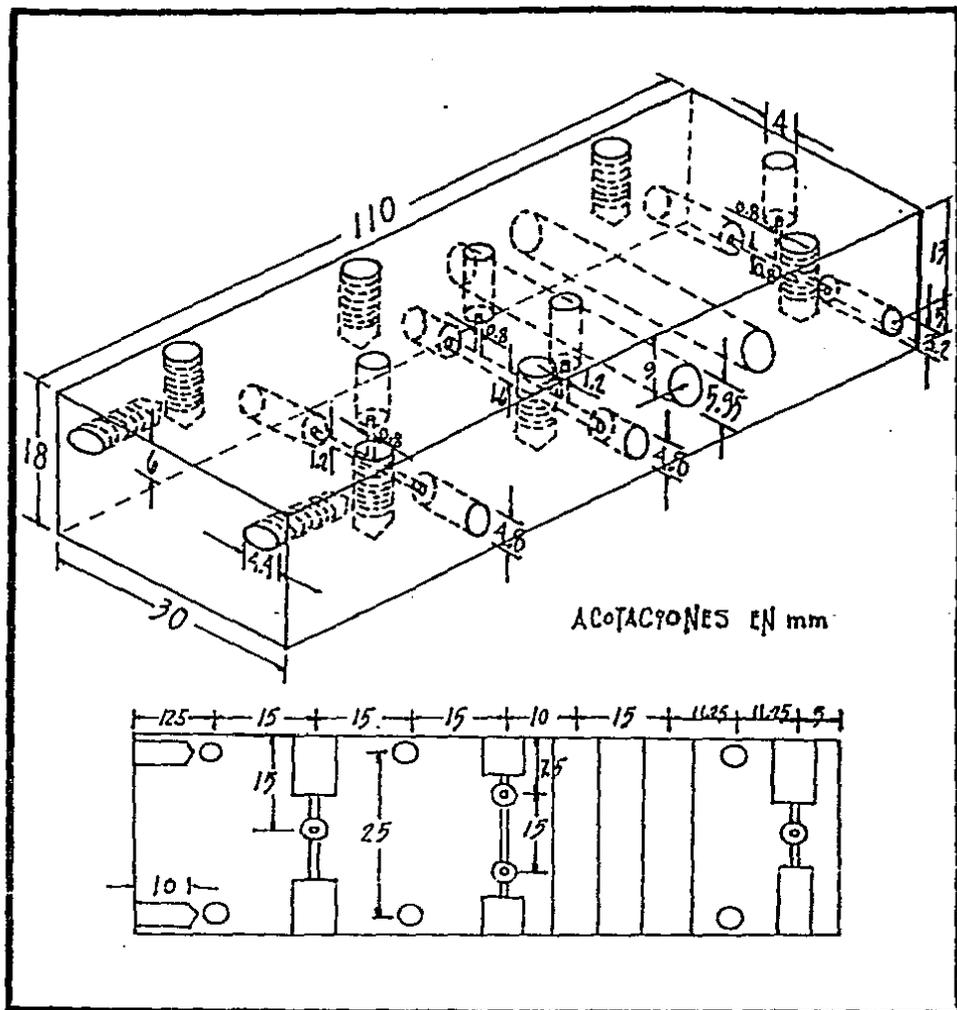


Fig. 4.15. Bloque base para el CA de nitratos. Distribución de las perforaciones en el bloque.

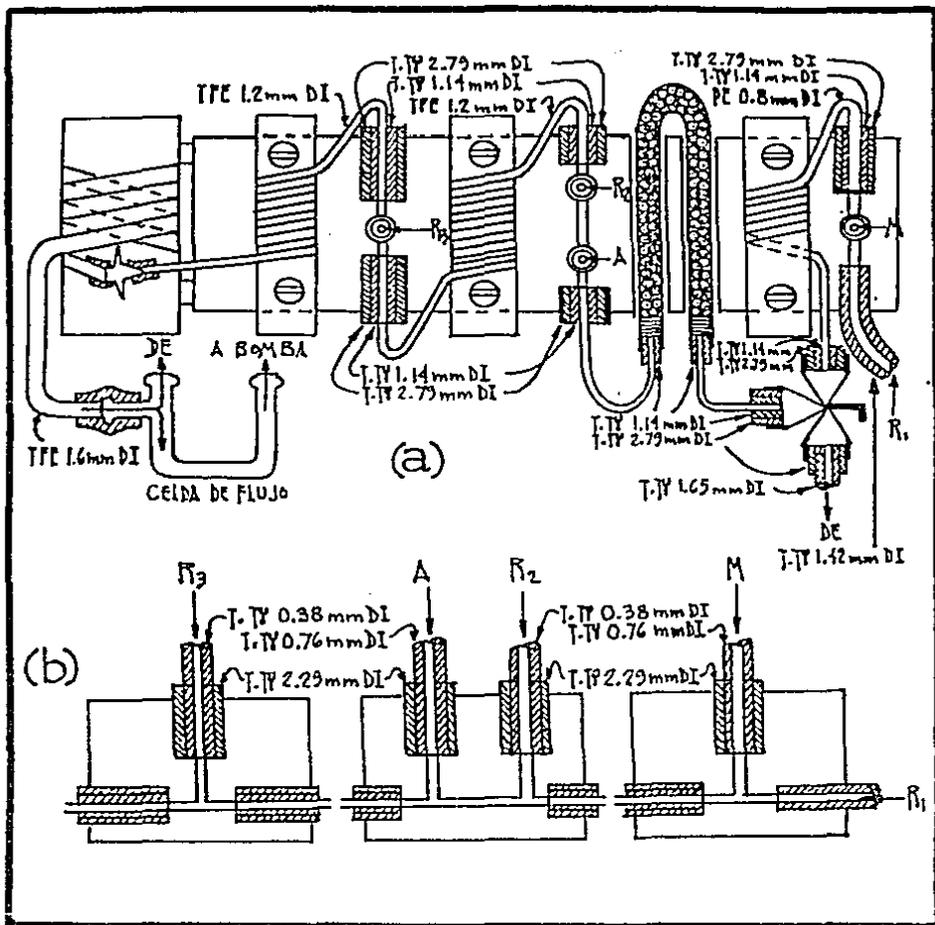


Fig. 4.16. Conexiones en el bloque del CA de nitratos. (a) Vista superior con los detalles de las conexiones laterales de los serpentines, columna de reducción, válvula de desvío de la columna y reactivo R1. (b) Cortes transversales en tres partes, con los detalles de las conexiones de muestra, aire y reactivos R2 y R3.

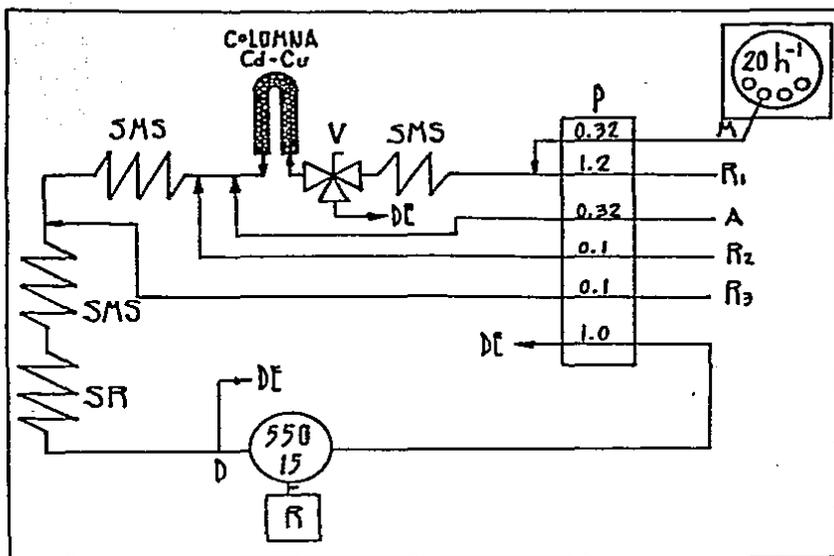


Fig. 4.17. Sistema de análisis automático para nitratos.

#### 4.5.2. Características de la técnica química:

**Principio químico:** Reducción de nitratos a nitritos y su determinación colorimétrica por el método de Bendschneider y Robinson (1952). El método fue automatizado por Brewer y Riley (1965) y la técnica que nosotros utilizamos es otra adaptación de dicho método, empleando como reductor una columna empacada con limaduras de cadmio recubiertas de cobre acondicionada con cloruro de amonio. La preparación de la columna se hizo de acuerdo a Treguer y Le Corre (1974).

**Diagrama esquemático:** Ver la Figura 4.17. La simbología es similar al sistema de nitritos. Se esta agregando la válvula de tres vías (V) y la columna de reducción. R1 es cloruro de amonio, R2 sulfanilamida y R3 NED. La columna consiste en un tubo de vidrio doblado en "U" de 4 mm de diámetro interno y 12 cm de largo, lleno con limaduras de cadmio recubiertas de cobre. Por las características de la técnica lo que se cuantifica es la suma de nitratos más nitritos por lo que es necesario determinar independientemente la concentración de nitritos y hacer las operaciones aritméticas correspondientes para obtener la cantidad de nitratos.

Tasa de muestreo: La frecuencia de muestreo es de 20 muestras por hora, con dos minutos de succión de muestra y uno de agua de lavado.

Precisión: La DE obtenida fue de  $\pm 0.14 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$  al nivel de  $10 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ , que corresponde a una DER de 1.4%, con  $N=10$ . (Ver Figura 4.18).

Rango de linealidad: 0 a  $25 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$  aproximadamente (ver Figuras 4.19, 4.20 y 4.21).

Rango de medicion: 0.1 a  $45 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ .

Interferencias: Fosfatos a altas concentraciones, presentes en muestras oceánicas profundas o estuarinas. Se elimina con una dilucion de las muestras, previa a su análisis.

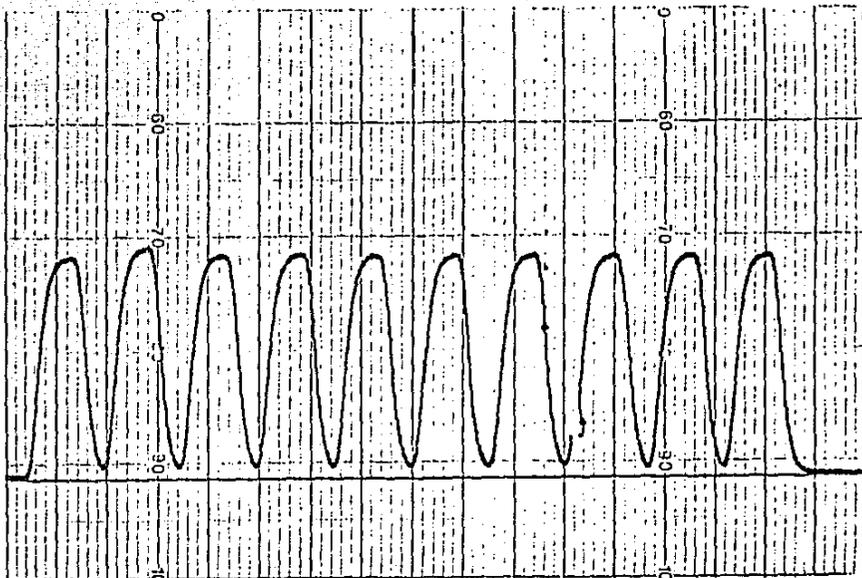


Fig. 4.18. Reproducibilidad de nitratos. 10 réplicas al nivel de concentración de  $10 \mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ .

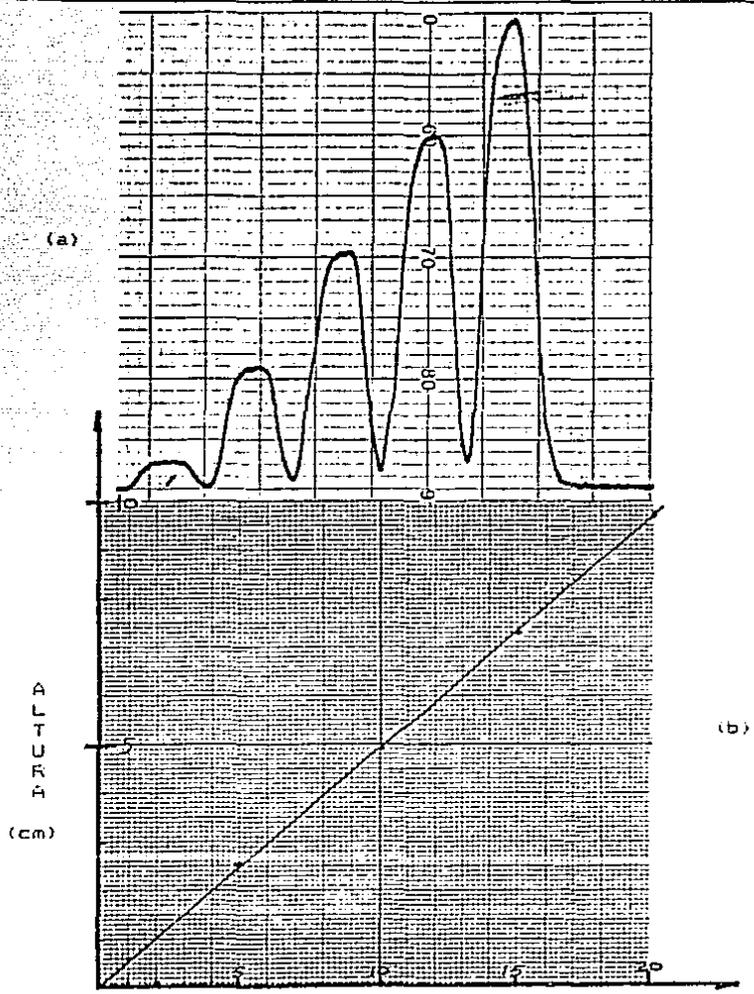


Fig. 4.19. Rango de linealidad de nitratos. (a) Estándares de 1.5, 10, 15 y 20  $\mu\text{g-at NO}_3\text{-N/l}$ . (b) Curva de calibración.

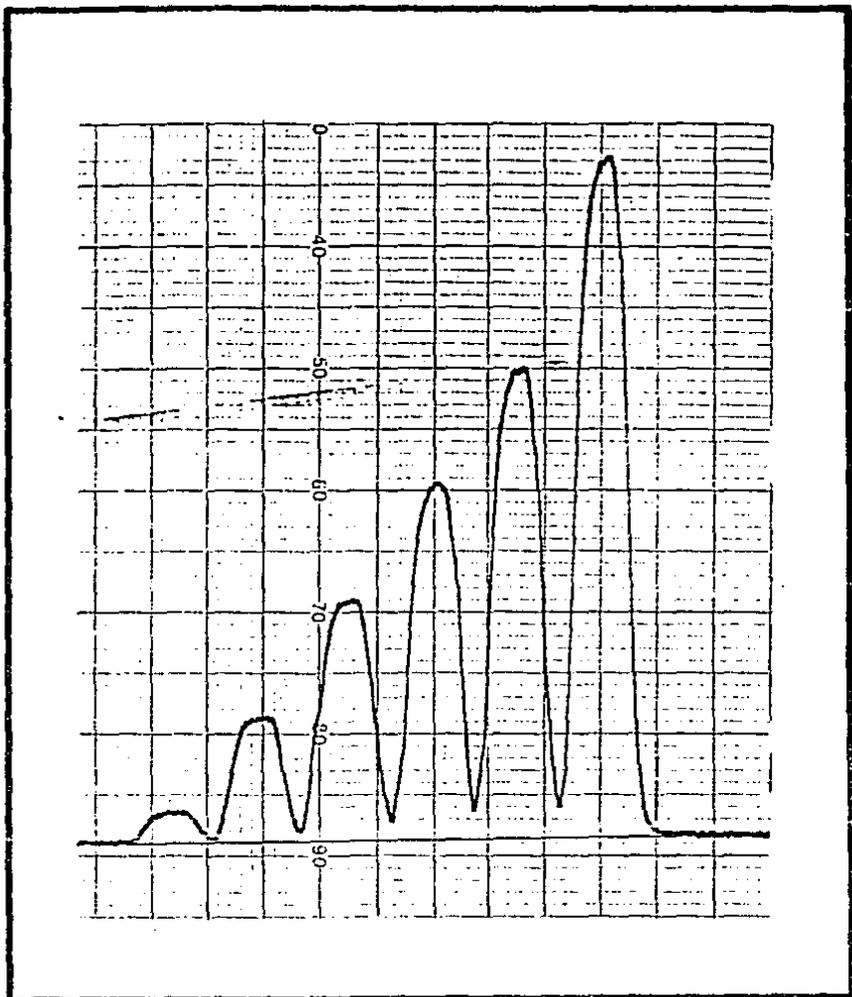


Fig. 4.20. Rango de linealidad de nitratos. Corrida con estándares de 1,5,10,15,20 y 30  $\mu\text{g-at NO}_3\text{-N/l}$ .

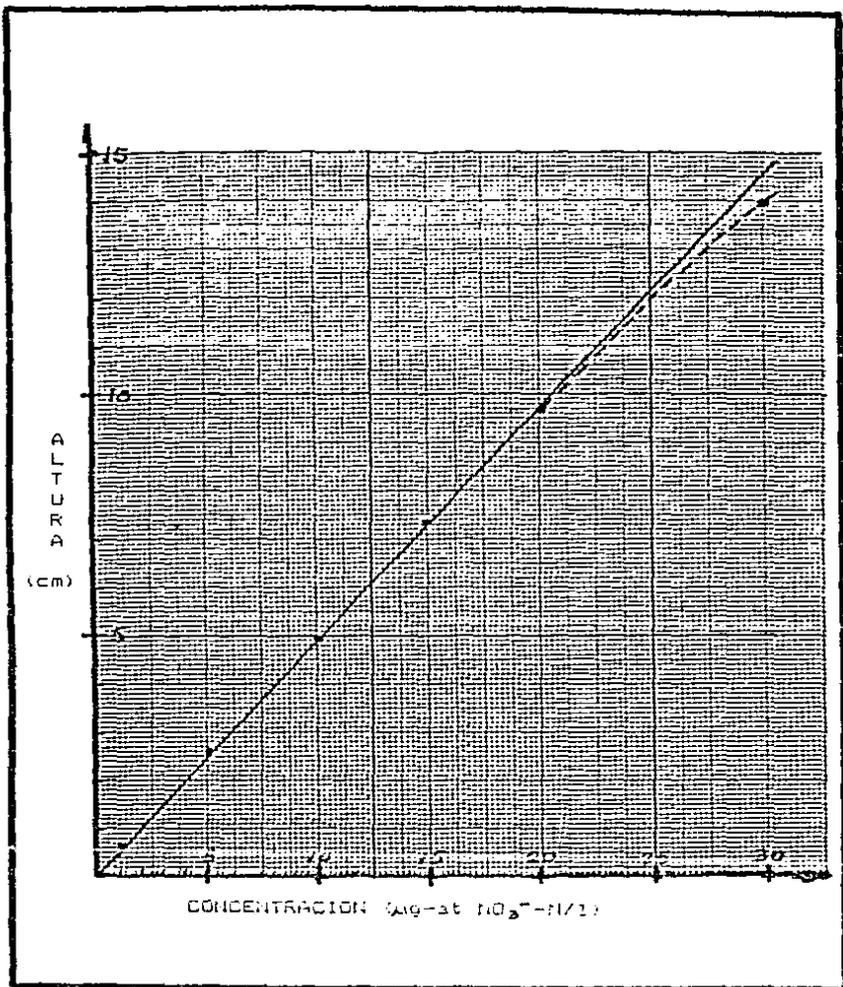


Fig. 4.21. Curva de calibracion de nitratos para el rango de 0 a 30  $\mu\text{g-at NO}_3\text{-N/l}$ .

#### 4.5.3. Discusión:

Refiriéndonos al principio químico de esta técnica, todos los métodos reportados a la fecha utilizan el mismo principio. Las diferencias de un método a otro se confinan al método de reducción empleado. En algunos circuitos analíticos que se desarrollaron primero (Henriksen, 1965b; Kamphake et al., 1967) se empleó hidracina como agente reductor, pero como Riley (1975) menciona, este reductor tiende a dar resultados erráticos y la precisión global es pobre. Una columna de reducción heterogénea de cadmio o de cobre-cadmio da mejores resultados. Brewer y Riley (1965) usaron una columna constituida por un serpentín de mezclado corto, empacado con limaduras de cadmio, que mantuvieron activa con un flujo constante de EDTA. El paso de las burbujas de aire no interfirió en la eficiencia de la columna la cual se mantuvo en el orden de 70 a 95 %. El principal inconveniente de este método es la tendencia del EDTA a cristalizar en la celda de flujo colorimétrica. En las técnicas más recientes se han utilizado columnas de reducción empacadas con limaduras de cadmio recubiertas de cobre, acondicionadas con una disolución amortiguadora de cloruro de amonio.

La técnica descrita aquí emplea este sistema de reducción, obteniéndose una eficiencia de 90 % (Ver Fig. 4.22). La eficiencia puede variar en función de la pureza del Cd. El cloruro de amonio necesita un manejo cuidadoso en los analizadores de canales múltiples como este, porque es un contaminante potencial del análisis de amonio. Es también necesario segmentar el fluido después de la columna de reducción, pues el paso de las burbujas a través de ella, disminuyen su eficiencia. En nuestro método se empleó además una válvula de tres vías para aislar la columna con objeto de cambiarla (las columnas tienden a permanecer eficientes por varios cientos de muestras y después se degradan muy rápidamente) o mantenerla fuera del circuito mientras se echa a andar el equipo y se regulariza el patrón de circulación en el mismo. Stainton (1974) sustituyó las limaduras de cadmio del procedimiento de Brewer y Riley (1965) por un alambre de cadmio de un metro de longitud y de 1 mm de diámetro enroscado en un tubo de teflón de la misma longitud y de 1.5 mm de diámetro interno. Un alambre de cadmio cobrizado fue usado de manera similar por Folkard (1978). Stainton (1974) reporta una eficiencia del 100 % para el alambre de cadmio reductor durante el análisis de alrededor de 1000 muestras. Más recientemente Akira (1978) ha utilizado una disolución regeneradora de cobre (II)- EDTA que según él puede mantener la eficiencia de las columnas de cobre-cadmio por varios meses.

Comparado con el circuito para nitritos este circuito añade un serpentín de mezcla, la columna de reducción y la válvu-

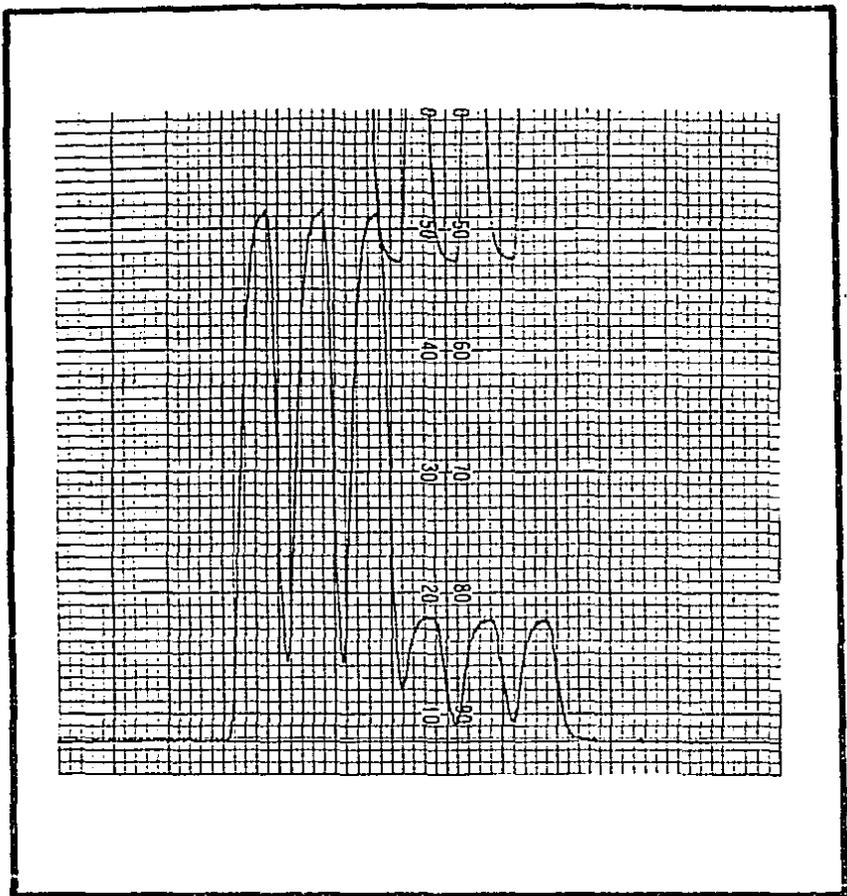


Fig. 4.22. Eficiencia de la columna. Los picos altos son subestándares de  $10 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ ; los picos bajos son subestándares de  $2 \mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ .  $E = [(h \text{ NO}_3^-/5)/h \text{ NO}_2^-] = 90 \%$ .

la de tres vias. Después de la columna ambos circuitos son iguales, por lo cual se tienen después de esta, las mismas longitudes de serpentines y diámetros de perforaciones en el bloque que en el CA de nitritos. Se usaron también las mismas concentraciones de reactivos.

La frecuencia de muestreo de 20 h<sup>-1</sup>, corresponde a un tiempo de succión de muestra de 2 min, y 1 min para agua de lavado. Se probaron cuatro combinaciones de tiempos de succión de muestra y agua de lavado: 1.5 min/ 1.5 min, 2 min/1 min, 1.5 min/ 2 min y 2 min/ 2 min. Con la segunda opción se obtuvo la reproducibilidad reportada. Con la última opción mejoró un poco la reproducibilidad pero se reduce la tasa de muestreo (15 h<sup>-1</sup>). En la tabla 4.1 se hace una comparación entre los diferentes métodos reportados para el análisis de nitratos (+nitritos), con el método aquí descrito.

Tabla 4.1. Métodos de Análisis Automático para Nitratos.

Rango de Medicion (µg-at/l)	Precisión DER (%)	Tasa de Muestreo	Autor(es)
0.1 - 20	1.6(10 µg-at/l)	30 h <sup>-1</sup>	Brewer & Riley (1965)
0.08- 4	2.0( 2 µg-at/l)	27 h <sup>-1</sup>	Henriksen (1965b)
0.1 - 40	1.0(20 µg-at/l)	20 h <sup>-1</sup>	Strickland & Parsons (1968)
0.14- 57	1.0(28 µg-at/l)	20 h <sup>-1</sup>	Henriksen & Selmer-Olsen (1970)
0.2 - 40	1.0(20 µg-at/l)	20 h <sup>-1</sup>	Stephens (1970)
0.1 - 45	1.4(10 µg-at/l)	20 h <sup>-1</sup>	Esta técnica

La precisión del método es bastante buena para el nivel de concentración al cual se midió (10 µg-at NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l). El cálculo se hizo para 10 réplicas de las cuales la segunda (ver Fig. 4.18) da un valor un poco mas alto que las otras 9. Si se elimina dicho valor, asumiendo que este se debiera a un error independiente de la técnica, y se calcula la DER para 9 réplicas se obtendría un resultado de 0.6 % que es excelente.

Para determinar el rango de calibración lineal se corrió primero una serie de 5 subestándares hasta el valor de 20 µg-at/l y después otra serie de 6 subestándares agregando uno de 30 µg-at/l. La curva de calibración es lineal hasta 20 µg-at/l (ver Figura 4.19) pero no hasta 30 µg-at/l (ver Figura 4.21). En esta última Figura puede observarse que la ley de Lambert-Beer es válida hasta 25 µg-at/l aprox. Este es un rango limitado y es en sí un problema operacional común en todos los métodos de nitratos. En consecuencia, para muestras de oceano profundo es esencial diluir antes del análisis o incluir una línea de dilución en el circuito analítico.

El rango de medición considera los valores mínimo y máximo que fueron medidos. Para todos los valores que se esperaba resultaran mayores a 25  $\mu\text{g-at/l}$  se realizaron diluciones previas. El límite de detección, determinado de manera similar a como se señaló en el método de nitritos, o sea, dos veces el ancho de la línea base, es menor a 0.1  $\mu\text{g-at/l}$ .

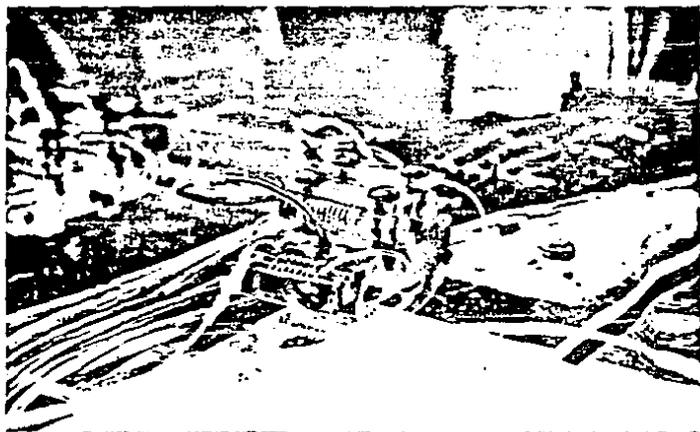
El método está libre de interferencias, excepto la de fosfatos a valores de concentración altos. Olsen (1980) ha reportado que las concentraciones altas de fosfatos, comunes en muestras de océano profundo y estuarinas, pueden producir una disminución en absorbancia hasta de 15 % en el análisis de nitratos en muestras de agua de mar conteniendo 2.5  $\mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$  y 25  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ . La dilución previa al análisis o la inclusión de una línea de dilución eliminan el problema.

#### 4.6. Circuito Analítico de silicatos:

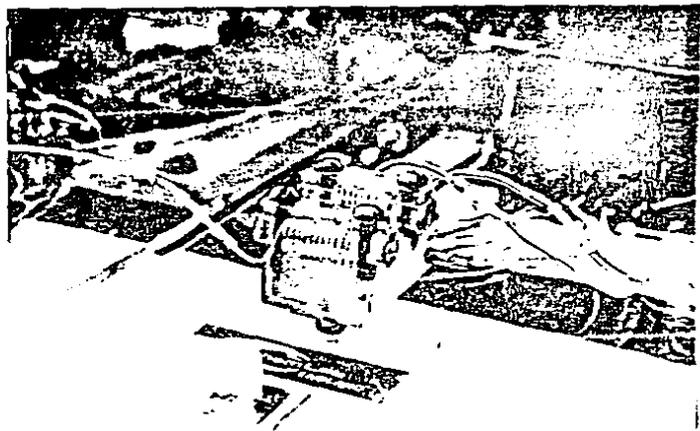
##### 4.6.1. Construcción:

En este caso se empleó un bloque de acrílico de 65 x 30 x 18 mm. En él se realizaron dos perforaciones horizontales y tres perforaciones verticales. De estas últimas dos se unen en "Te" y equidistantes a la primera perforación horizontal y la restante se conecta, también en "Te" a la segunda perforación horizontal. La muestra se introduce en el primer conducto y se le agregan por las entradas verticales el aire y el reactivo R1. Esta mezcla se une al primer serpentín de mezclado, el cual es un serpentín doble que se enrolla en dos varillas de acrílico. La salida del serpentín doble se inserta en el segundo conducto horizontal y por arriba de este último se inyecta el reactivo R2. Esta nueva mezcla pasa a un segundo serpentín sencillo y de ahí se dirige al baño de calentamiento y posteriormente a la celda de medición. La conexión del último serpentín a la entrada del baño de calentamiento debe realizarse empleando un conector cónico para suavizar el cambio de diámetro que se produce y evitar la formación de volúmenes muertos.

En este sistema a diferencia de los anteriores, se calienta la mezcla de muestra y reactivos para acelerar la reacción. El baño de temperatura constante consiste en un serpentín de vidrio sumergido en un depósito de aceite. Como este serpentín es de mayor diámetro que el del tubo de TFE de los serpentines de mezcla, se hizo necesario aumentar el diámetro de algunas perforaciones hechas en el bloque de acrílico, porque con las primeras se formaban burbujas muy pequeñas para el serpentín del baño que se acumulaban a la entrada de éste, produciendo mezclado indeseable. Las perforaciones iniciales para las entradas de aire y de muestra se hicieron de 0.8 mm y de 1.6 mm respectivamente. Fue necesario aumentar ambas hasta 2 mm de diámetro. El circuito se construyó con acrílico y TFE (DI=1.2 mm), y TY para sellar las conexiones. La Figura 4.23a es una fotografía de este CA y las Figuras 4.24 y 4.25 son esquemas con los detalles de construcción del mismo.



(a)



(b)

Fig. 4.23. Circuitos analíticos. (a) Para silicatos. (b) Para fosfatos.

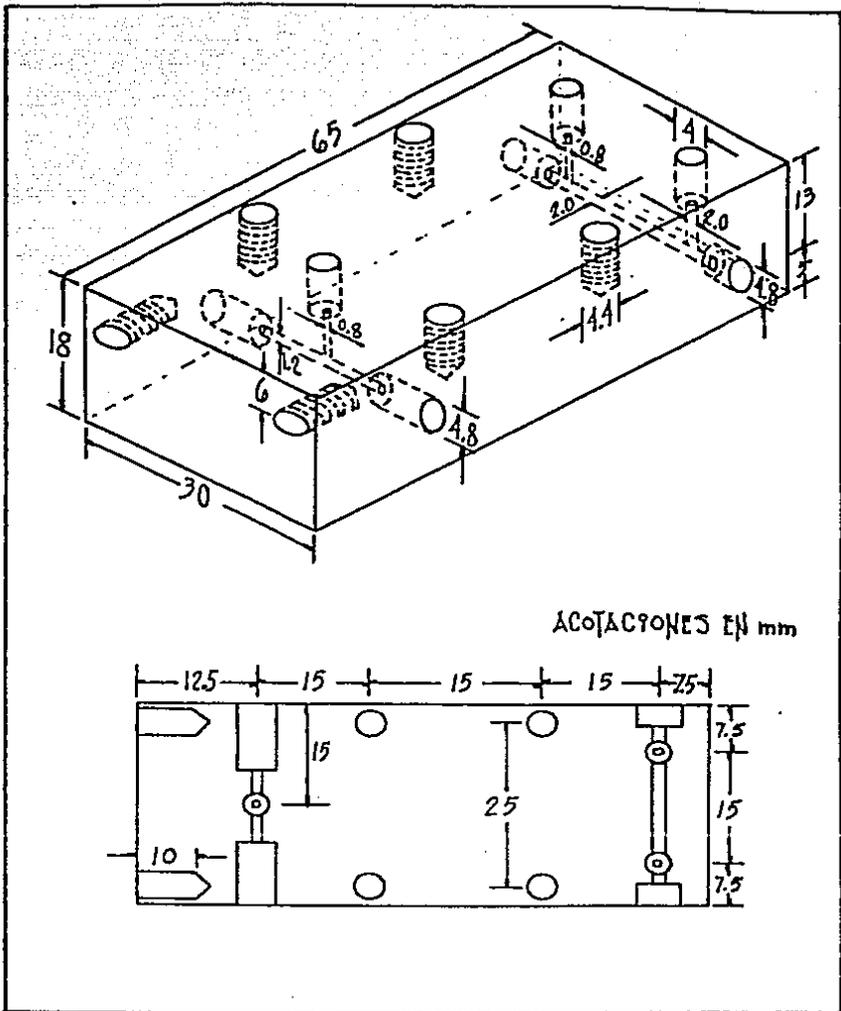


Fig. 4.24. Bloque base para el CA de silicatos.

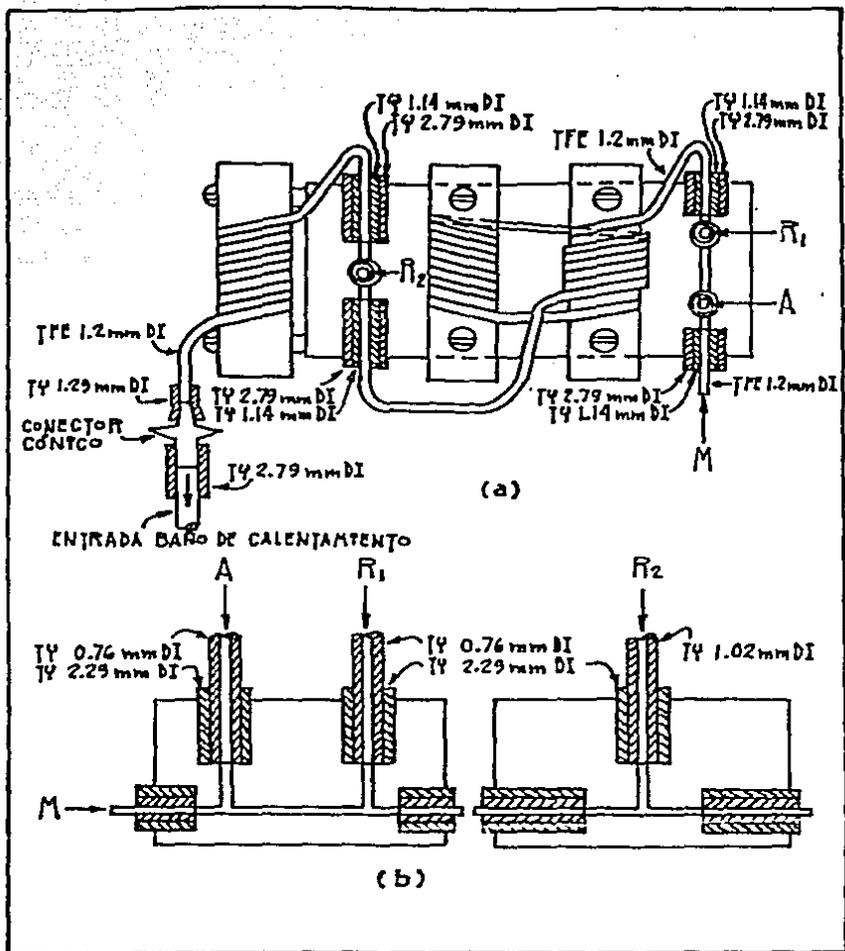


Fig. 4.25. Conexiones en el bloque del CA de silicatos. (a) Vista superior con los detalles de las conexiones laterales de serpentines y muestra. (b) Cortes transversales en dos puntos, con los detalles de las conexiones de aire y reactivos.

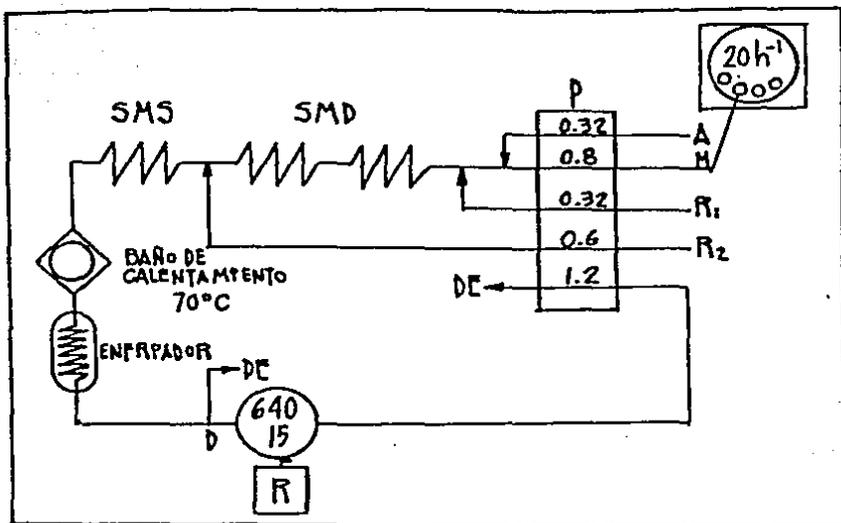


Fig. 4.26. Sistema de análisis automático para silicatos.

#### 4.6.2. Características de la técnica química:

**Principio químico:** Conversión de ácido silícico a ácido  $\beta$ -silicomolibdico y su reducción a molibdeno azul con ácido ascórbico. El método es una modificación del de Brewer y Riley (1966), pero usando ac. ascórbico como reductor (Hansen y Grasshoff, 1983).

**Diagrama esquemático:** Ver Figura 4.26. En este diagrama SMD es un serpentín de mezcla doble. R1 es heptamolibdato de amonio, R2 es una mezcla de ac. oxálico y ac. ascórbico.

**Tasa de muestreo:** 20  $h^{-1}$ , 2 min para muestra y 1 min para agua de lavado.

**Precisión:** La DE al nivel de 10  $\mu g-at Si(OH)_4-Si/l$  fue de  $\pm 0.06 \mu g-at Si/l$  para  $N=10$ , con una DER de 0.6 %. La DE al nivel de 50  $\mu g-at Si(OH)_4-Si/l$  fue de  $\pm 0.38 \mu g-at Si/l$  para  $N=10$ , con una DER de 0.75 %. (Ver Figuras 4.27 y 4.28).

**Rango de linealidad:** 0 a 100  $\mu g-at Si(OH)_4-Si/l$ . ( Figuras 4.29 y 4.30).

Rango de medicion: 0.07 a 175  $\mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l}$ .

Interferencias: Fosfatos arriba de 5  $\mu\text{g-at/l}$  y arseniatos. Se eliminan agregando  $\text{ac. oxálico}$  y a un pH adecuado. La reaccion es sensible a cambios de temperatura. Hansen y Grasshoff (1983) recomiendan enrollar los serpentines alrededor de tubos donde circula agua a temperatura constante de 25°C.

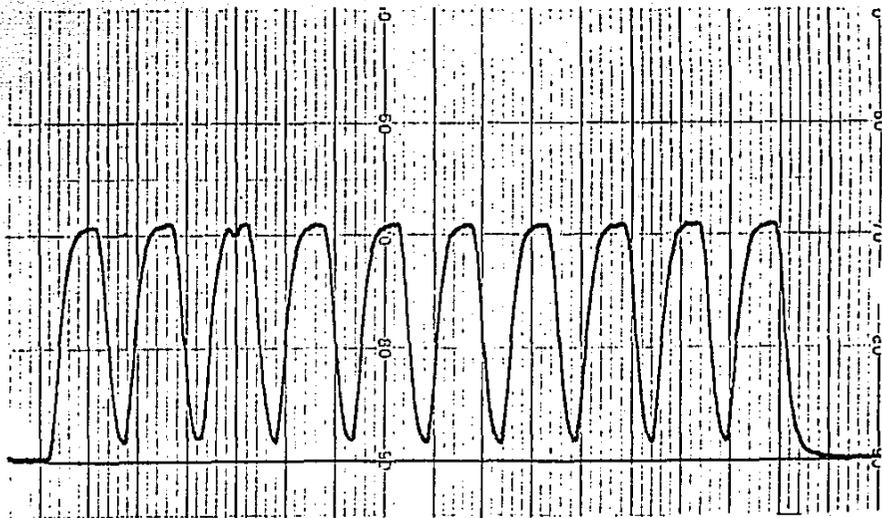


Fig. 4.27. Reproducibilidad de silicatos. 10 réplicas al nivel de concentración de  $10 \mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l.}$

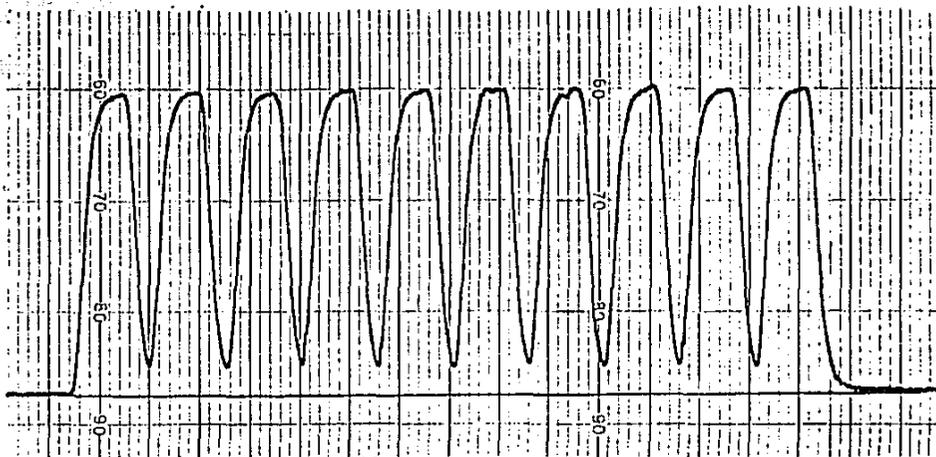


Fig. 4.28. Reproducibilidad de silicatos. 10 replicas, al nivel de concentración de 50  $\mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l}$ .

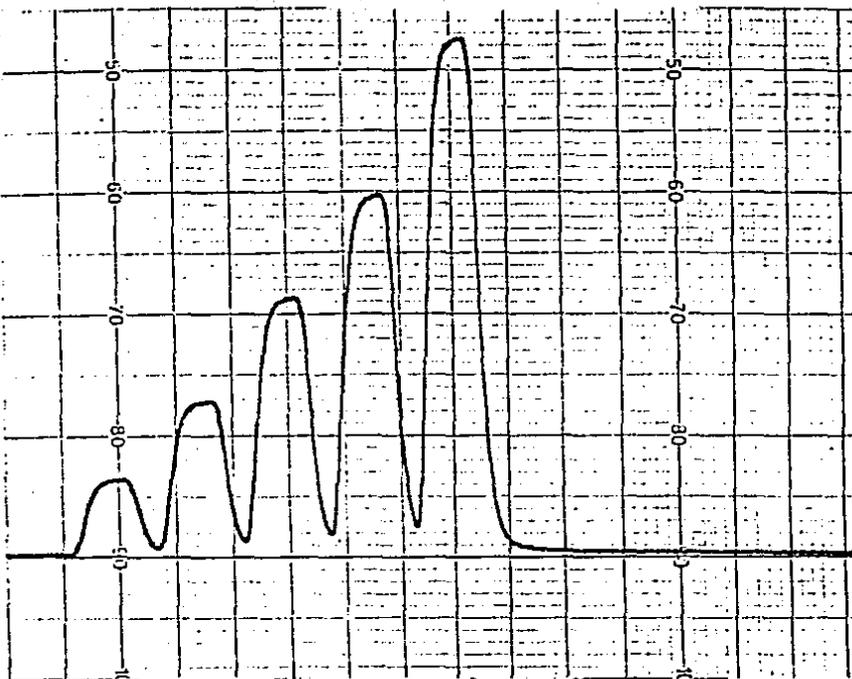


Fig. 4.29. Rango de linealidad de silicatos. Estandares de 10, 30, 50, 70 y 100  $\mu\text{g-at Si(OH)}_4 - \text{Si}/\text{l}$ .

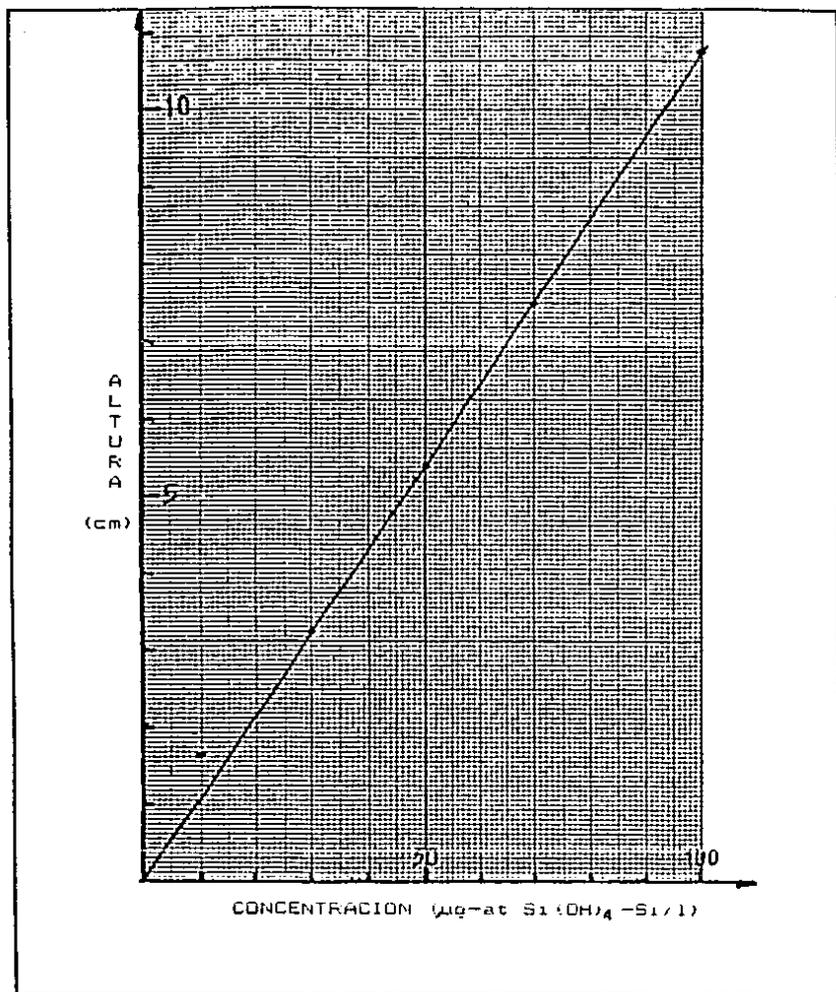


Fig. 4.30. Curva de calibración de silicatos en el rango de 0 a 100 µg-at Si(OH)<sub>4</sub>-Si/l.

#### 4.6.3. Discusion:

La química del método requiere la reducción del ac.  $\beta$ -sili-comolibdico a molibdeno azul con un reductor que puede ser el metol-sulfito, el ac. ascórbico o el cloruro estanoso. Es en la selección del reductor en lo único que difieren los métodos en cuanto al principio químico. La técnica es sensible a cambios de temperatura y de acuerdo a Hansen y Grasshoff (1963) se obtienen mejores resultados utilizando serpentines de mezcla termostáticos. Por otra parte señalan que el efecto de temperatura es tolerable si las variaciones no son muy grandes, pero es significativo para cambios próximos a 10°C. El uso de estos serpentines tiene el inconveniente de complicar el circuito, y para las condiciones en que nosotros trabajamos no se hizo necesario su empleo.

El reactivo heptamolibdato tiende con el tiempo a formar un precipitado blanco que ocasiona problemas de obstrucción en el circuito, por lo que se requiere de cuando en cuando lavar las líneas de reactivo y el circuito con una solución alcalina, para eliminarlo. Los flujos de reactivos y muestra seleccionados inicialmente no se modificaron, a excepción del flujo de líquido a desecho procedente de la celda de medición que se aumento de 0.42 cc/min a 1.2 cc/min para ajustar el bombeo diferencial en la calda, con objeto de reducir el mezclado en la cámara del deburbujeador y evitar el efecto de coleo. Las concentraciones de reactivos no sufrieron variación posterior. Se hicieron pruebas a dos diferentes temperaturas de reacción, 60°C y 70°C, obteniéndose precisión y sensibilidad similares.

Se ensayaron tres combinaciones de tiempos de succión de muestra y agua de lavado: 1.5 min/ 1.5 min, 2 min/ 1 min y 1.5 min/ 2 min. La combinación de 2 min/ 1 min, igual a la de los otros circuitos dio la precisión y rango de linealidad reportados. De igual manera que en el CA de nitratos se hizo una tabla comparativa entre los diferentes métodos.

Tabla 4.2. Métodos de Analisis Automatico para Silicatos.

Rango de Medicion ( $\mu\text{g-at/l}$ )	Precisión DER (%)	Tasa de Muestreo	Autor(es)
0.02- 140	0.5(2.5 $\mu\text{g-at/l}$ )	40 h <sup>-1</sup>	Brewer & Riley (1966)
0.3 - 200	3.0(10 $\mu\text{g-at/l}$ )	-----	Grasshoff (1966)
0.5 - 120	1.3(45 $\mu\text{g-at/l}$ )	-----	Stephens (1970)
0.07- 175	0.6(10 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Esta técnica
	0.75(50 $\mu\text{g-at/l}$ )		

Como puede observarse en la tabla anterior, la precisión obtenida a los dos niveles de concentración es bastante buena. La curva de calibración es lineal en el rango de 0 a 100  $\mu\text{g-at/l}$  y el rango de medición es muy amplio. El límite de detección es menor a 0.1  $\mu\text{g-at/l}$ .

El método está prácticamente libre de interferencias para agua de mar. Los fosfatos interfieren arriba de 5  $\mu\text{g-at/l}$ , el cual es un valor que no se encuentra en muestras de agua de mar oceánica. Influye la temperatura ambiental si varía más de 10°C y el efecto salino puede ser eliminado usando agua de mar para la línea base.

#### 4.7. Circuito Analítico de fosfatos:

##### 4.7.1. Construcción:

Este circuito utiliza un bloque de 50 x 30 x 18 mm. En él se hacen una perforación horizontal, por donde entra la muestra, y dos perforaciones verticales unidas en "Te" a la primera, por donde se inyectan el aire y el reactivo único del sistema.

Sobre el bloque se monta un serpentín doble hecho con TFE de 1.2 mm, que va enrollado en dos varillas de acrílico. Uno de los extremos del serpentín se conecta a la perforación horizontal que trae la mezcla de reacción. El otro extremo se une a la entrada del serpentín del baño de calentamiento. Como se presenta en esta conexión un cambio de diámetro, debe emplearse un conector cónico. De todos los circuitos fabricados, este es el más sencillo. Esto se debe a que los dos reactivos de esta técnica son premezclados y para el reactivo resultante únicamente se necesita un serpentín de mezcla. En los sistemas que requieren calentamiento la reacción se verifica en el serpentín del baño de temperatura, que funciona como serpentín de reacción.

Para este sistema también se requiere de calentamiento para acelerar la reacción. La utilización del baño de temperatura constante generó el mismo problema que para el circuito de silicatos. Inicialmente se realizó una perforación en el bloque para la entrada de aire de 0.8 mm, esta perforación se unió en "Te" con la perforación para la entrada de muestra, hecha de 1.0 mm. Las burbujas resultaron pequeñas y para aumentarlas se incrementaron los diámetros de las perforaciones anteriores a 2 mm. El circuito se fabricó con acrílico y TFE de 1.2 mm de DI. Se usó TY para las conexiones. El circuito final y los detalles de construcción se muestran en las Figuras 4.23b, 4.31 y 4.32.

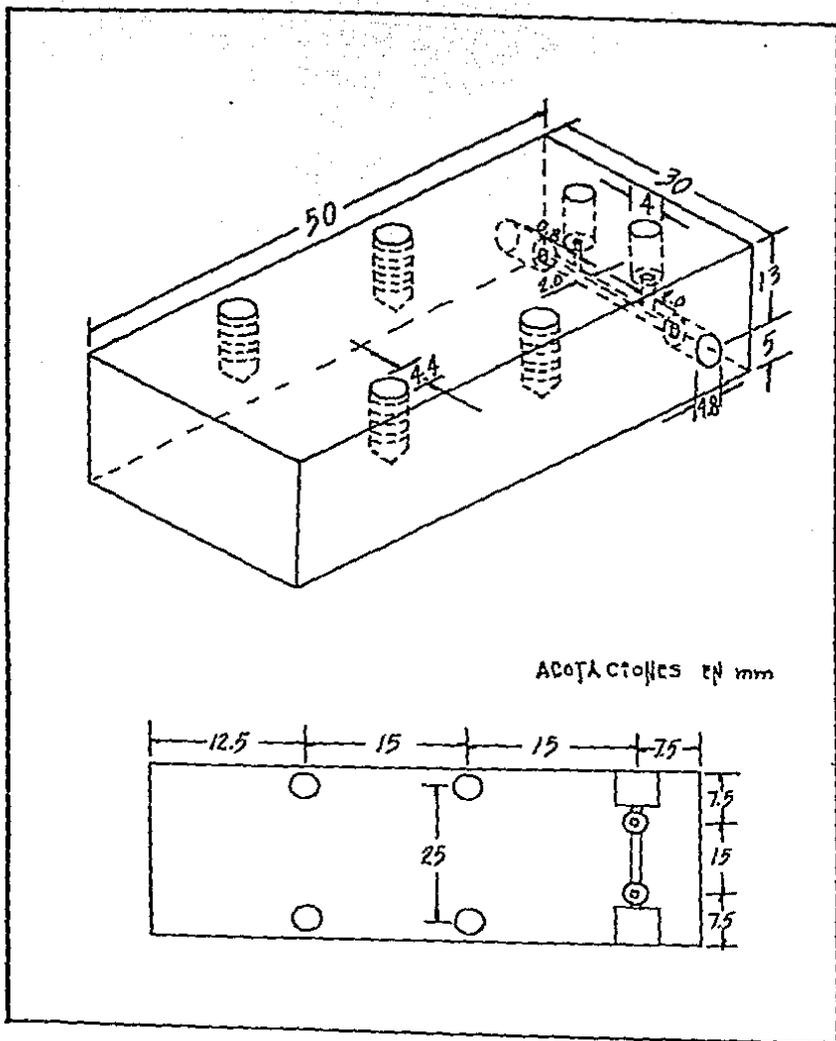


Fig. 4.31. Bloque base para el CA de fosfatos.

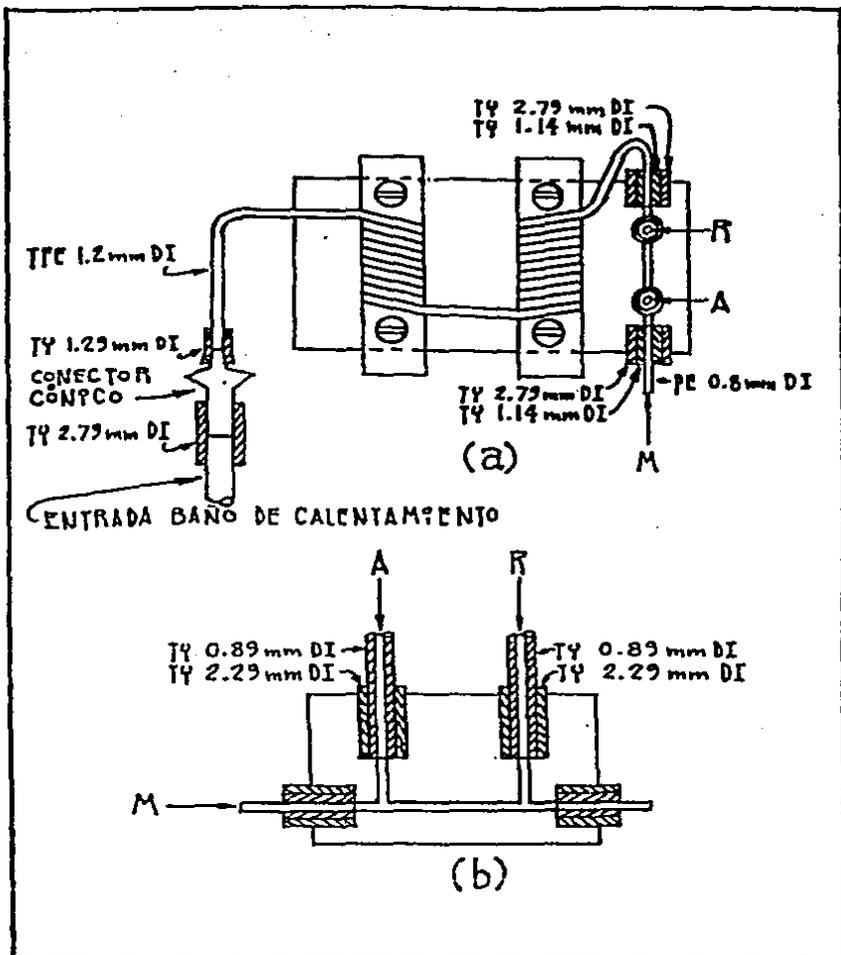


Fig. 4.32. Conexiones en el bloque base del CA de fosfatos. (a) Vista superior con los detalles de las conexiones laterales del serpentín y muestra. (b) Corte transversal con los detalles de las conexiones de aire y reactivo.

#### 4.7.2. Características de la técnica química:

Principio químico: Formación del ácido 12-molibdofosfórico y su reducción a fosfomolibdeno azul con ácido ascórbico, sustituyendo la acción catalítica del Sb(III) por calentamiento a 70°C. Este método es una modificación del de Chan y Riley (1966).

Diagrama esquemático: Ver Figura 4.33, abajo.

Tasa de muestreo: 20 h<sup>-1</sup>. 2 min muestra/ 1 min agua de lavado.

Precisión: La DE es de  $\pm 0.02 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ , al nivel de  $2 \mu\text{g-at/l}$  para  $N=10$ , con una DER = 1 %. (Ver Figura 4.34a).

Rango de linealidad: La ley de Lambert-Beer es válida en el rango de 0 a  $5 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . (Ver Figuras 4.34b y 4.35).

Rango de medición: 0.02 a  $5.0 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ .

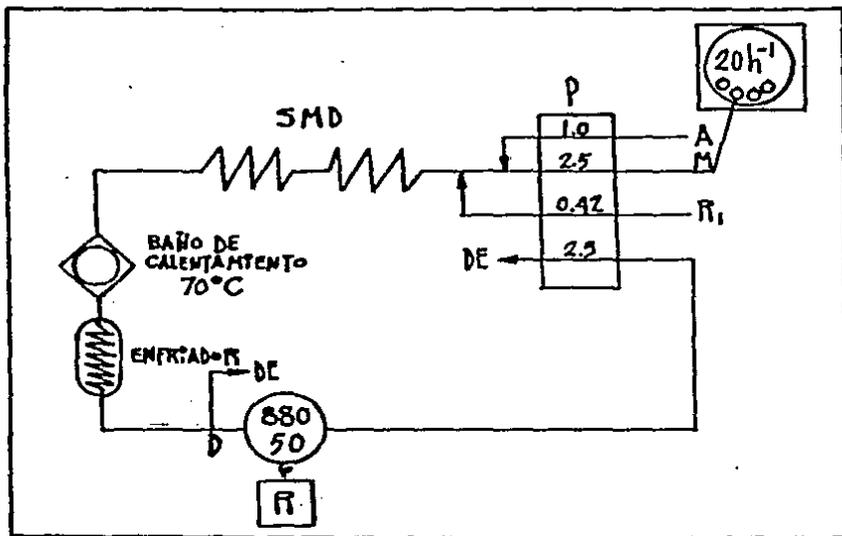


Fig. 4.33. Sistema de análisis automático para fosfatos. Ri = heptamolibdato + ascórbico. SMD = serpentín de mezcla doble.

Interferencias: Arseniatos, silicatos, Cu(II) y Fe(III). En

general estas interferencias son despreciables para sus concentraciones en el agua de mar y para las condiciones de pH y temperatura del método. Hay también efecto salino.

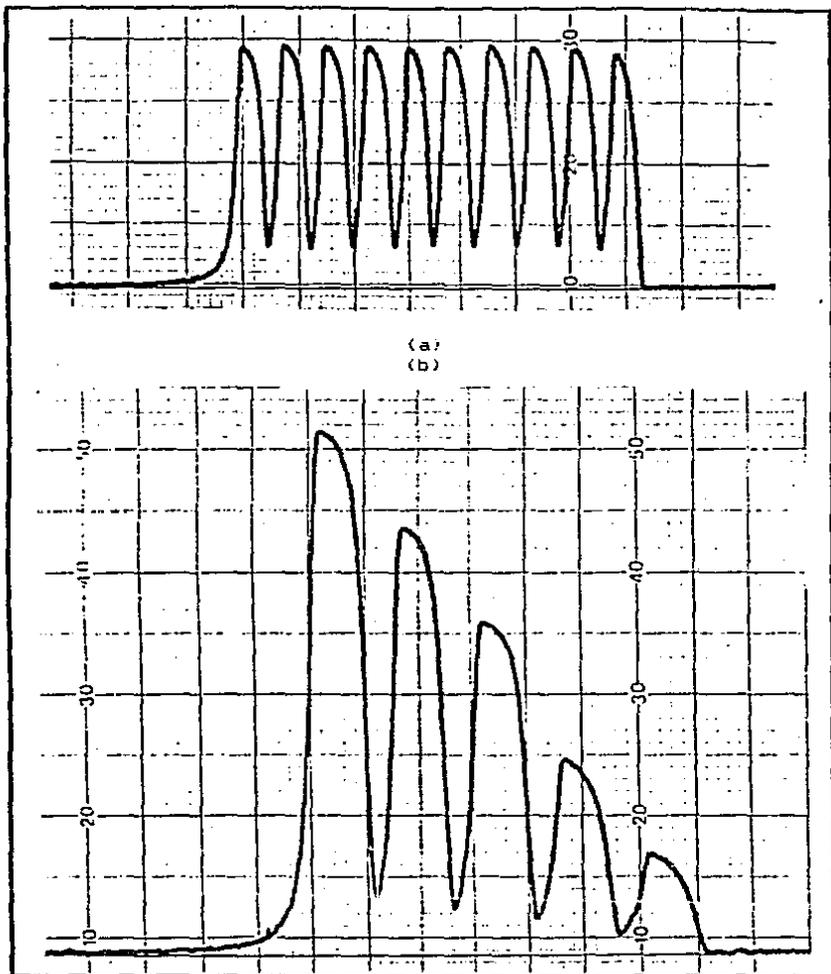


Fig. 4.34. (a) Reproducibilidad de fosfatos. 10 replicas al nivel de concentración de  $2 \mu\text{g-at PD}_4^{3-}\text{-P/l}$ . (b) Rango de linealidad de fosfatos. Subestándares de 1, 2, 3, 4 y 5  $\mu\text{g-at PD}_4^{3-}\text{-P/l}$ .

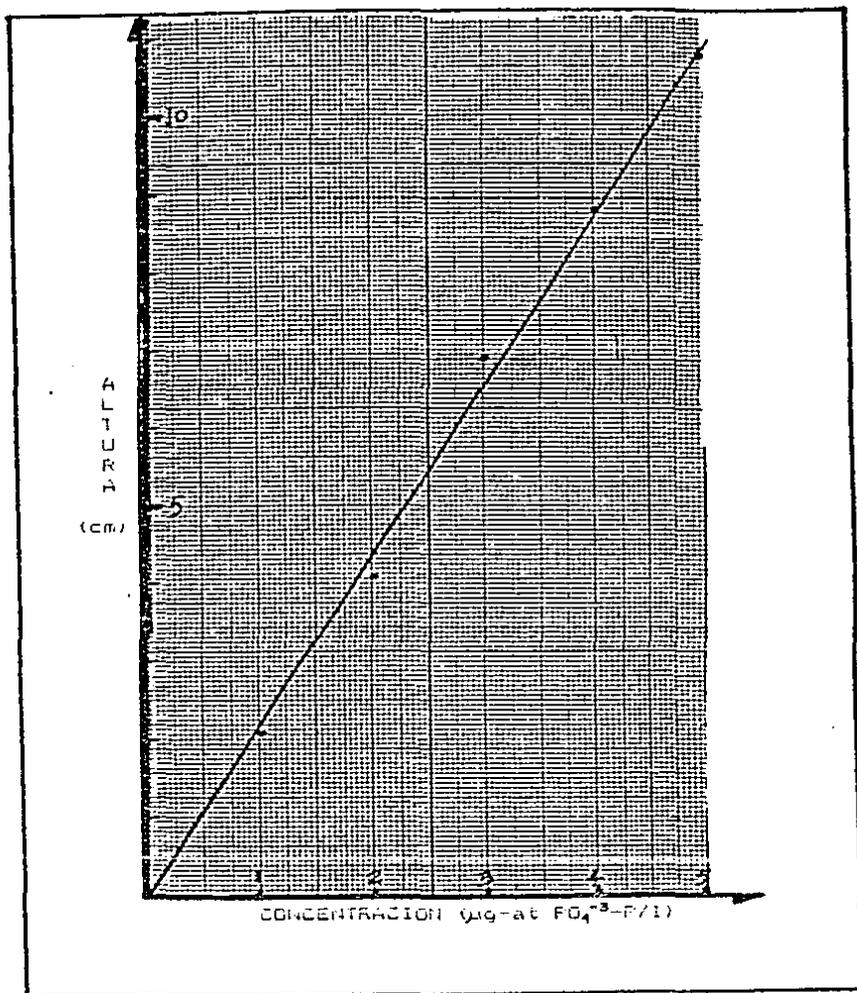


Fig. 4.35. Curva de calibracion de fosfatos en el rango de 0 a 5 µg-at PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/l.

#### 4.7.3. Discusion:

La quimica de los metodos automatizados para fosfatos esta basada en la formacion del ácido 12-molibdofosforico y su reduccion a fosfomolibdeno azul. Casi todos los metodos son adaptaciones del de Murphy y Riley (1962) en el cual el ac. ascorbico es el reductor y el Sb(III) es agregado para acelerar la formacion del complejo azul. La unica excepcion es la tecnica de Henriksen (1965a) en donde se usa como reductor al cloruro estanoso, despues de la extraccion con disolvente del ac. fosfomolibdico, en un CA de AFS bastante complicado. Varios autores (ver Grasshoff, 1966 y Riley, 1975) han observado la tendencia del fosfomolibdeno azul de recubrir los conductos a lo largo del CA, particularmente en componentes de vidrio tales como la calda de flujo del colorimetro, lo que produce una linea base con una fuerte deriva. El problema se reduce con la eliminacion del antimonio y la inclusion de un serpentín de calentamiento largo en el CA, para acelerar el desarrollo del color.

La optimizacion de la quimica de este CA fue mas dificil que en los CA anteriores. Inicialmente se utilizaron dos serpentines, el primero para mezclar los reactivos heptamolibdato y ac. ascorbico y el segundo para unir esta mezcla a la muestra y proceder con la reaccion. La mezcla de los dos reactivos fue insuficiente (heterogenea), la linea base presentaba mucho ruido y la precision era muy mala. Como consecuencia de lo anterior se elimino el primer serpentín y se hizo un mezclado previo de los dos reactivos a partes iguales, incrementando el flujo volumetrico de los liquidos combinados al doble (de 0.16 cc/min para c/reactivo a 0.32 cc/min para la mezcla).

Adicionalmente, la longitud del serpentín restante se duplico con objeto de favorecer aun mas la homogenizacion de la mezcla de reaccion. Se mantuvieron sin cambio las concentraciones iniciales de los reactivos, pero se modificaron los flujos. Se uso inicialmente un flujo de aire de 0.32 cc/min. A este gasto volumetrico la segmentacion dio lugar a la formacion de tramos de liquido muy largos, debido a que el flujo de muestra era alto (2.5 cc/min), lo que produjo dispersion. Se aumento el flujo de aire gradualmente hasta quedar en 1 cc/min. El flujo de la mezcla de reactivos tambien se elevo de 0.32 a 0.42 cc/min. Con estos cambios se corrigio la dispersion y se obtuvieron picos caracteristicos de estado estacionario. Sin embargo, se presento un marcado efecto de coleo (ver Fig. 4.26). Se ajustó entonces el bombeo diferencial en la celda de medicion, incrementando al maximo posible el flujo volumetrico del liquido de salida de esta, con lo que se redujo casi totalmente el coleo y se logro una precision bastante buena. El efecto de mezclado de una muestra con otra se va acentuando

conforme transcurre el tiempo de operación del equipo, lo cual puede atribuirse a un fenómeno de adsorción-desorción y redisolución en las superficies de los componentes de vidrio del sistema, como el serpentín del baño de calentamiento y la celda de flujo (Hansen y Grasshoff, 1983). El problema puede atacarse de varias maneras. Un flujo volumétrico elevado a través del circuito, como en la técnica que aquí se presenta, es recomendable porque reduce el tiempo de residencia de la mezcla y el fenómeno de recubrimiento, aunque dificulta la obtención del estado estacionario. Esto último se contrarresta reduciendo el tamaño de los segmentos de líquido y disminuyendo el diámetro de los conductos del sistema analítico. Reducir la longitud de la celda colorimétrica también reduce el problema del recubrimiento pero abate la sensibilidad. Aumentar el tiempo de lavado también puede ayudar pero se reduce la frecuencia de muestreo. Finalmente construir el serpentín del baño de calentamiento y la celda de flujo con materiales diferentes al vidrio eliminaría este problema. Esta última opción es por supuesto la más adecuada, ya que al cambiar de material se evita que se presente el recubrimiento.

Durante las pruebas que se señalaron anteriormente se mantuvo fija la combinación de tiempos de succión de muestra y agua de línea base en 2 min/ 1 min. La reproducibilidad, las condiciones de reacción y los rangos de linealidad y medición reportados corresponden a esta frecuencia de muestreo. Después se hicieron algunas corridas con combinaciones diferentes: 1.5 min/ 1.5 min, 1.5 min/ 2 min, 2min/ 1.5 min y 2 min/ 2 min. Ninguna de estas combinaciones mejoró la precisión analítica del método. También se hicieron pruebas con diferentes temperaturas de reacción. Además de la de 70°C se probó con 65, 60 y 55°C. Tampoco mejoró la precisión. La Figura 4.37 es una corrida de reproducibilidad para T= 60°C y la Figura 4.38 es una corrida para 2 min de succión de muestra y 2 min de succión de agua de lavado.

En la tabla 4.3 se hace una comparación de los métodos de análisis automático para fosfatos.

Tabla 4.3. Métodos de Análisis Automático para Fosfatos.

Rango de Medición ( $\mu\text{g-at/l}$ )	Precisión DER (%)	Tasa de Muestreo	Autor (es)
0.075-3.2	2.4(1.6 $\mu\text{g-at/l}$ )	12 h <sup>-1</sup>	Henriksen (1965a)
0.02 -3.0	0.9(1.5 $\mu\text{g-at/l}$ )	10-30 h <sup>-1</sup>	Chan & Riley (1966)
0.04 -4.0	2.0(1.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	-----	Grasshoff (1966)
0.12 -5.0	3.0(2.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	-----	Stephens (1970)
0.02 -5.0	1.0(2.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Esta técnica

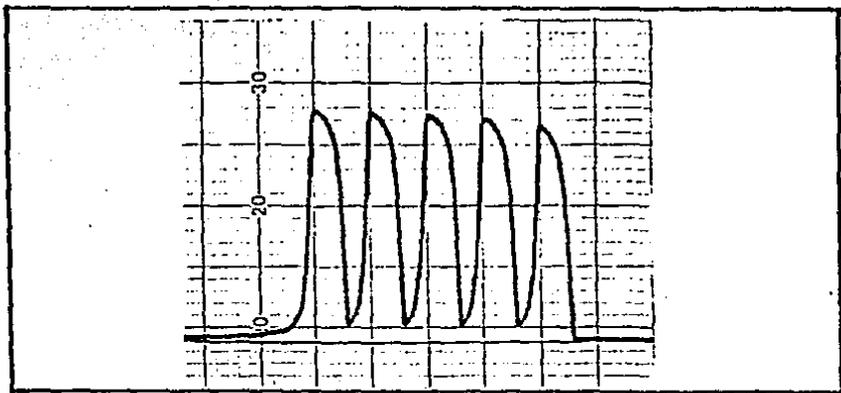


Fig. 4.36. Efecto de coelop. Corrida de 5 subestandares de  $2 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ .

Como puede observarse en la tabla anterior, la precisión es muy buena, el rango de medición es amplio y la tasa de muestreo es similar. El límite de detección de este método es de  $0.02 \mu\text{g-at/l}$  y esta prácticamente libre de interferencias. El efecto salino se elimina empleando agua de mar libre de nutrientes para la línea base. El agua de mar artificial preparada con NaCl causó problemas de índice de refracción similares a los que se señalaron para nitritos, por lo que se recomienda el uso de agua de mar natural.

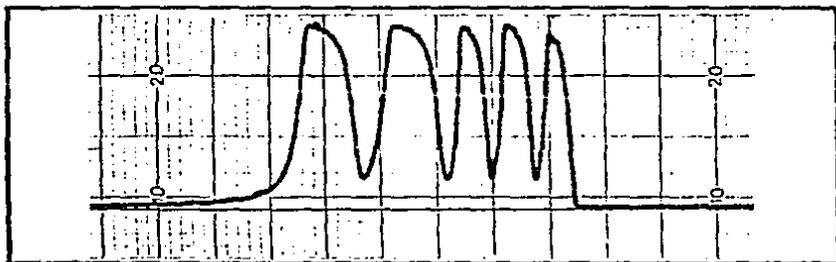


Fig. 4.37. Reproducibilidad de fosfatos a  $60^\circ\text{C}$ . Subestandares de  $2 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . Los últimos 2 picos a una velocidad de gráfica del doble. Tasa de muestreo de  $20 \text{ h}^{-1}$ . DER = 1.7 %.

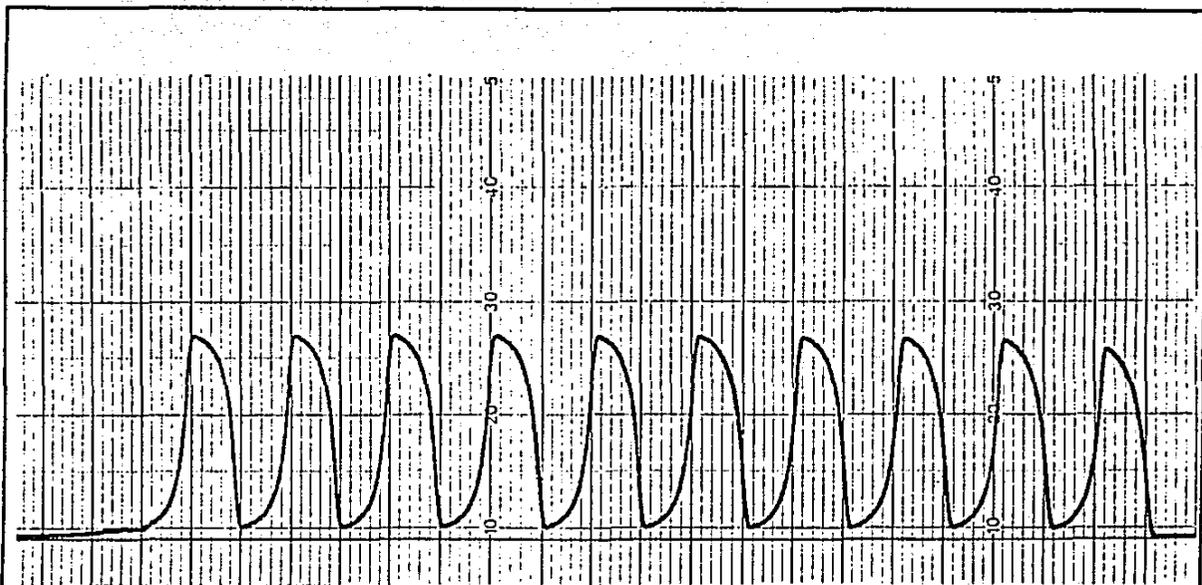


Fig. 4.3B. Reproducibilidad de fosfatos. 10 réplicas al nivel de concentración de  $2 \mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . Tasa de muestreo de  $15 \text{ h}^{-1}$  (2 min muestra/2 min agua de lavado). DER=2%.

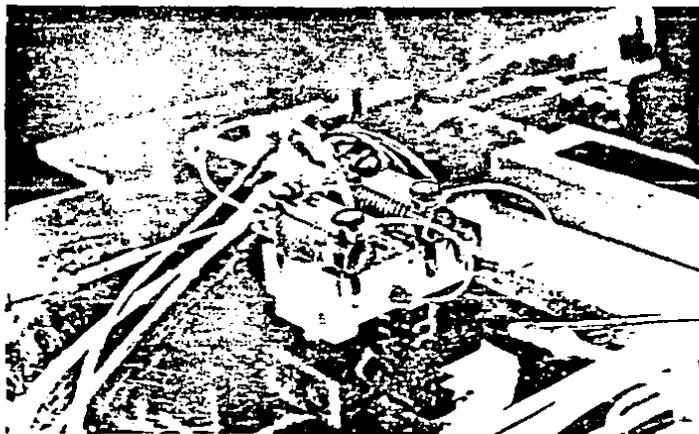
#### 4.8. Circuito Analítico de amonio:

##### 4.8.1. Construcción:

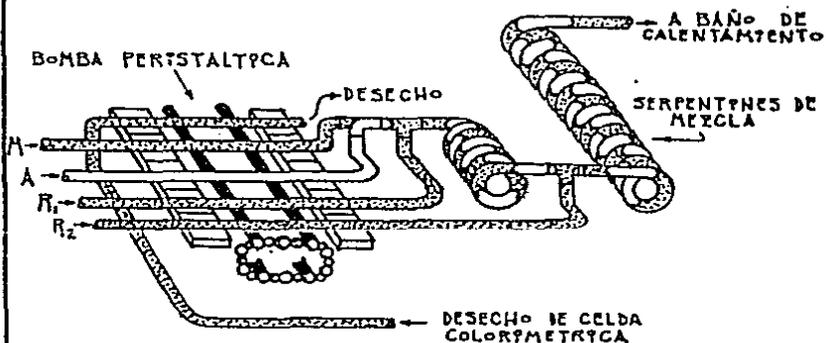
Para el circuito de acrílico y PE se utilizó un bloque de acrílico de 65 x 30 x 18 mm, en el cual se hicieron dos perforaciones horizontales y tres perforaciones verticales. Dos de las perforaciones verticales se unen en "Te" a la primera perforación horizontal y la restante perforación vertical se conecta también en "Te" a la segunda perforación horizontal. Por el primer conducto horizontal se introduce la muestra y se le agregan el aire y el reactivo R1 por las entradas verticales unidas a esto. La salida del conducto va unida al primer serpentín de mezcla, que se inserta por el otro extremo a la segunda perforación horizontal. En este tramo se inyecta por la toma vertical el segundo reactivo (R2) y la mezcla pasa al segundo serpentín que va unido por el otro extremo, mediante un conector cónico, al serpentín del baño de calentamiento.

Como en los circuitos de silicato y fosfato en este sistema se requiere de un baño de calentamiento, y al igual que en los diseños anteriores se ampliaron algunos conductos para obtener burbujas de tamaño adecuado. Las perforaciones iniciales eran de 0.8 mm para las entradas de aire y reactivos y de 1.6 mm para la muestra. Los diámetros finalmente quedaron de 2 mm para las entradas de aire y muestra y de 1.2 mm para los reactivos. El circuito se construyó con acrílico y tubo de PE de 1.0 mm de DI y TY para las conexiones. De acuerdo a los resultados obtenidos con este CA, se decidió probar un CA con serpentines convencionales de vidrio.

Para el circuito de vidrio se emplearon dos serpentines de vidrio, uno con 10 vueltas y otro con 17 vueltas. Para introducir la muestra, el aire, los reactivos y conectar los serpentines se hace uso de conectores de vidrio tipo "cac-tus". Estos se unen entre sí con trozos de manguera de TY. Los tubos de bomba de TY por donde se transportan la muestra, el aire y los reactivos se unen a los conectores de vidrio por medio de conectores cónicos de plástico. Las Figuras 4.39a, 4.40 y 4.41 muestran las características del CA de acrílico y PE. La Figura 4.39b es un esquema del CA de vidrio.



(a)



(b)

Fig. 4.39. (a) CA para amonio construido con acrílico y PE. (b) Esquema del CA para amonio armado con serpentines convencionales de vidrio.

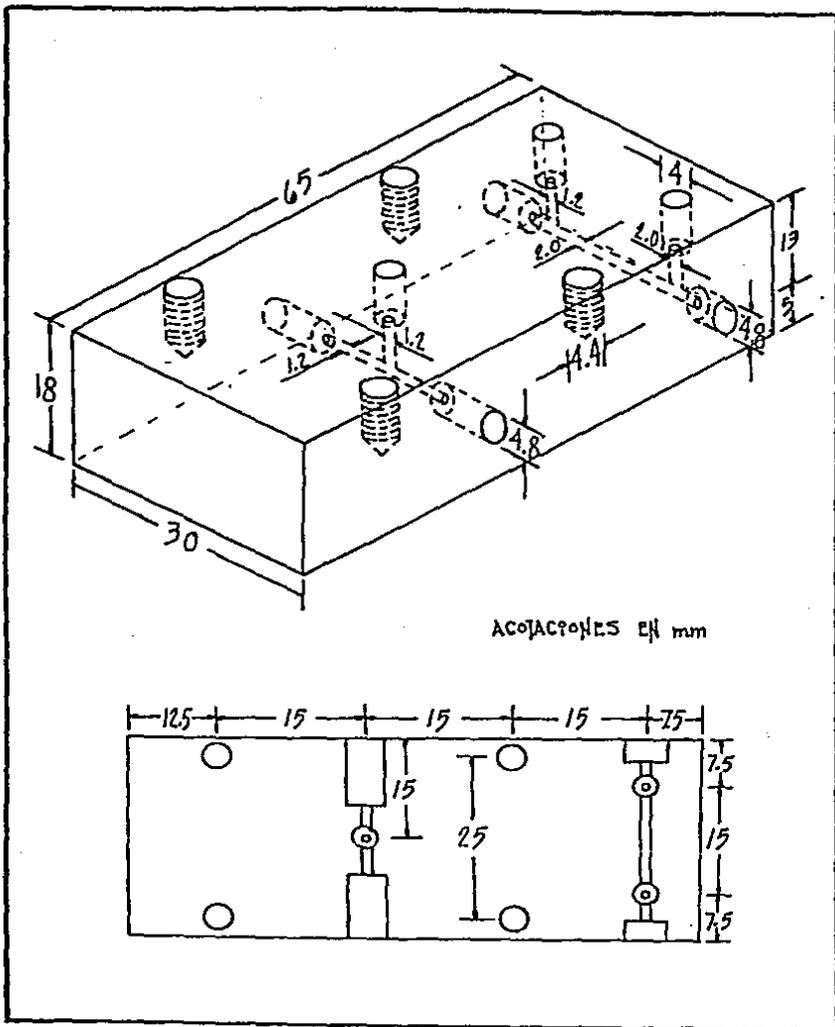


Fig. 4.40. Bloque base para el CA de amonio.

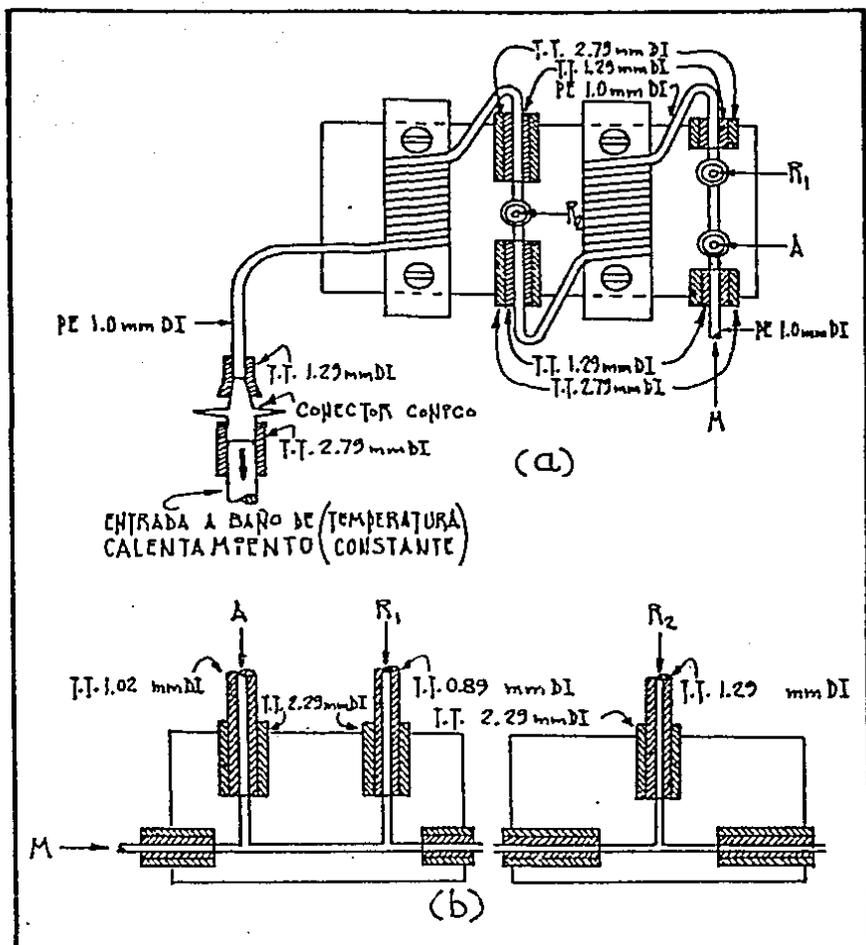


Fig. 4.41. Conexiones en el bloque base del CA de amonio. (a) Vista superior con los detalles de las conexiones laterales de serpentines y muestra. (b) Cortes transversales en dos puntos con los detalles de las conexiones de aire y reactivos.

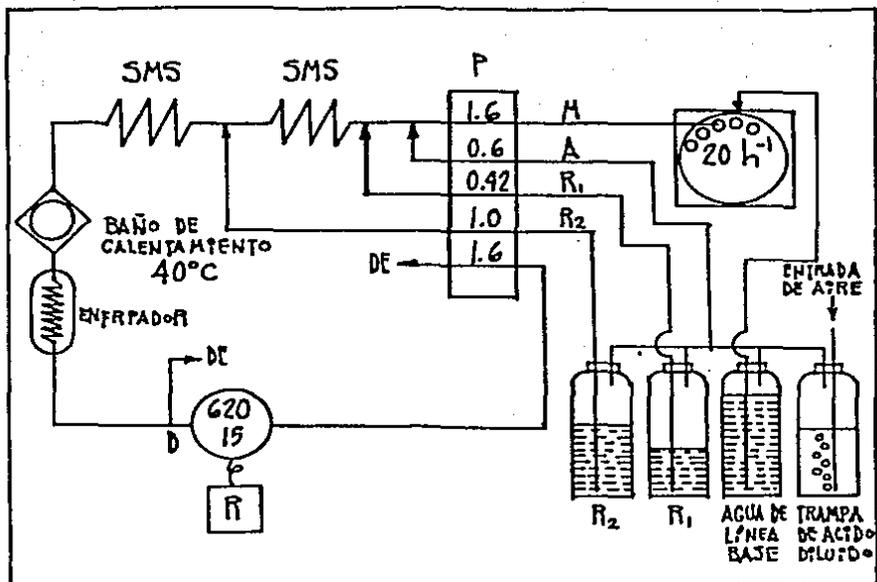


Fig. 4.42. Sistema de analisis automatico para amonio. R<sub>1</sub>= fenol/etanol + nitroferrocianuro. R<sub>2</sub>=Citrato alcalino + hipoclorito de sodio. (CA acrilico/FE).

#### 4.8.2. Características de la técnica química (CA acril./FE):

**Principio químico:** Reacción de Berthelot entre fenol e hipoclorito a pH alcalino (10.8), catalizada por nitroprusiato de sodio y temperatura (40°C), para producir el azul de indofenol. El método descrito es una modificación del de Reusch Berg y Abdullah (1977), que es una automatización del método manual de Solorzano (1969). El sistema para mantener en atmósfera acida los reactivos, el aire de segmentación y el agua de línea base es el recomendado por Frequer y Le Corre (1974).

**Diagrama esquemático:** Ver Figura 4.42. arriba.

**Tasa de muestreo:** 20 h<sup>-1</sup>. 2 min muestra/ 1 min agua de lavado.

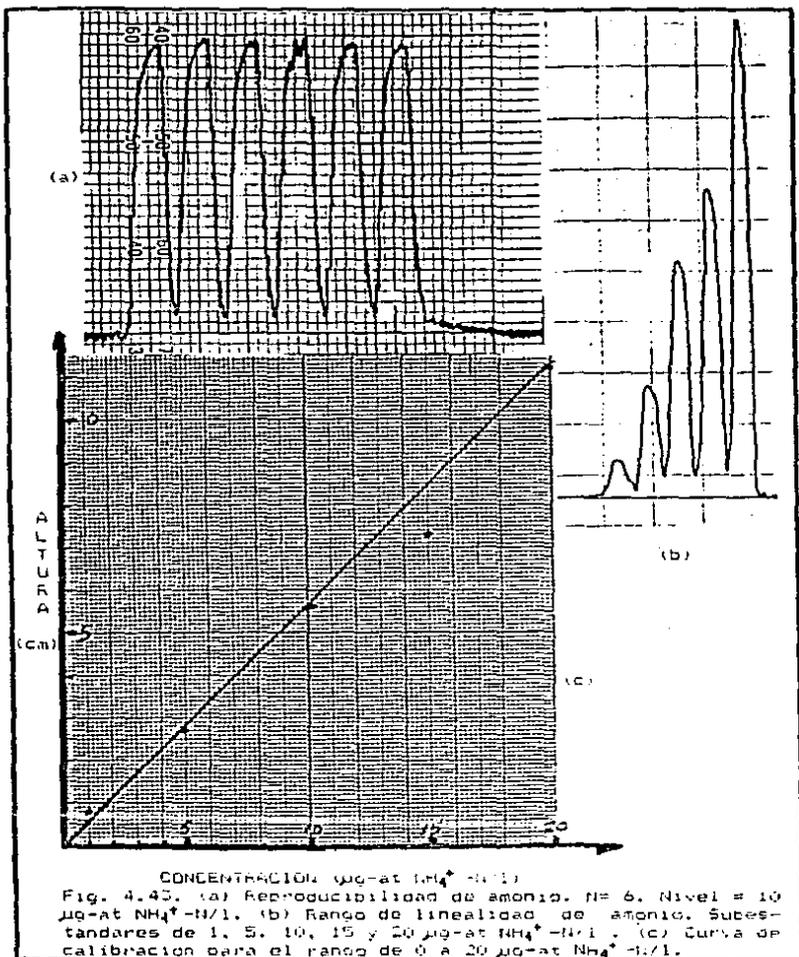
**Precisión:** DE= ± 0.14 µg-at NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l para n=10. al nivel de

10  $\mu\text{g-at NH}_4^+ \text{-N/l}$  . DER= 1.4 % . (Ver Figura 4.43a).

Rango de linealidad: 0 a 20  $\mu\text{g-at NH}_4^+ \text{-N/l}$  . (Ver Figuras 4.43b y 4.43c).

Rango de medición: 0.2 a 20  $\mu\text{g-at NH}_4^+ \text{-N/l}$ .

Interferencias: El método está libre de interferencias.



#### 4.8.3. Características de la técnica química(CA de vidrio):

Principio químico: Igual al descrito para el CA anterior.

Diagrama esquemático: Ver Figura 4.44. a continuación.

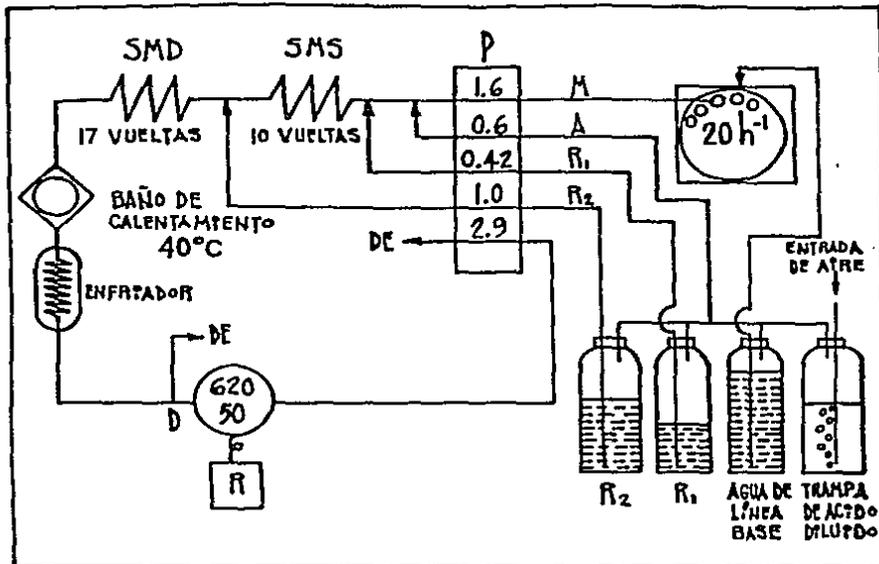


Fig. 4.44. Sistema de análisis automático para amonio (CA de vidrio).

Tasa de muestreo: 20 h<sup>-1</sup> (2 min muestra/1 min agua); 17.5 h<sup>-1</sup> (2 min muestra/1.5 min agua) y 15 h<sup>-1</sup> (2 min muestra/ 2 min agua).

#### Precisión:

20 h<sup>-1</sup> : DE=±0.14 µg-at/l. N=10. Nivel=10 µg-at/l. DER=1.4%  
17.5 h<sup>-1</sup> : DE=±0.04 " " N=5. Nivel=10 " " DER=0.4%  
15 h<sup>-1</sup> : DE=±0.04 " " N=10. Nivel=10 " " DER=0.4%  
(Ver Figuras 4.45a, 4.45b y 4.46).

Rango de linealidad: 0-20 µg-at NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l (Figs. 4.47 y 4.48).

Rango de medición: 0.2 a 20 µg-at NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l.

Interferencias: ninguna.

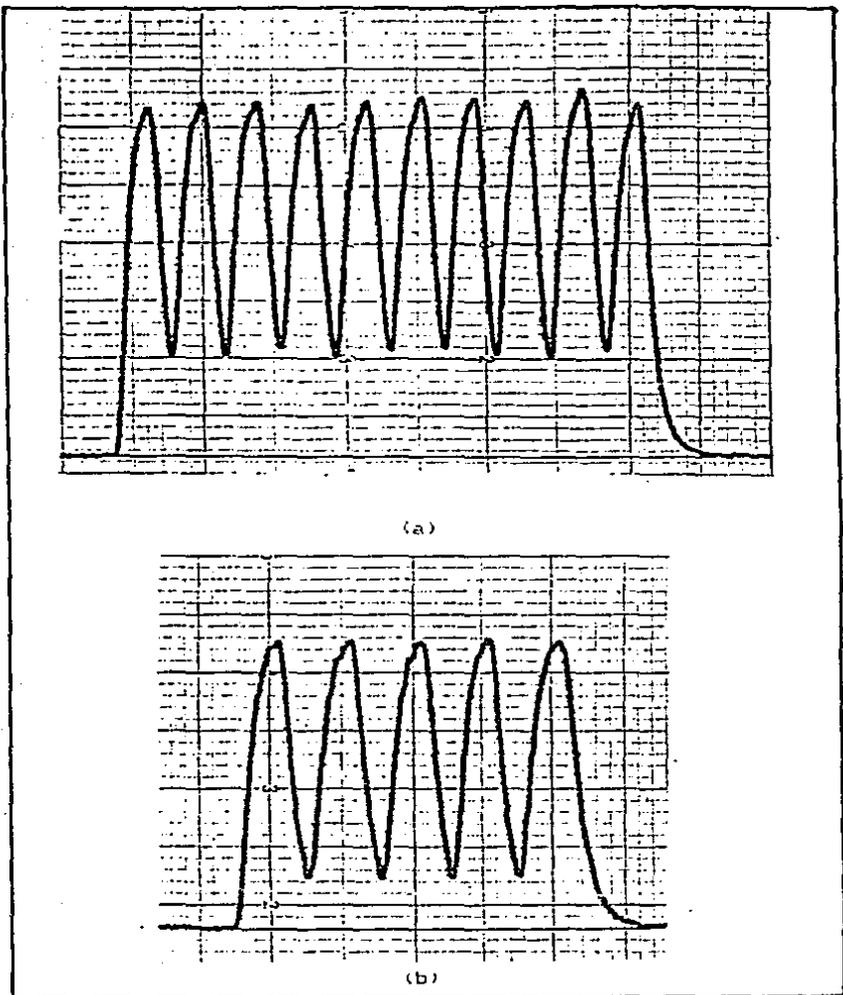


Fig. 4.45. Reproducibilidad de amonio. (a) 10 replicas al nivel de concentración de  $10 \mu\text{g-at NH}_4^+-\text{N/l}$ . Tasa=  $20 \text{ h}^{-1}$ . DER=1.4 %. (b) 5 replicas al nivel de  $10 \mu\text{g-at NH}_4^+-\text{N/l}$ . Tasa= $17.5 \text{ h}^{-1}$ . DER=0.4 %. (CA de vidrio)

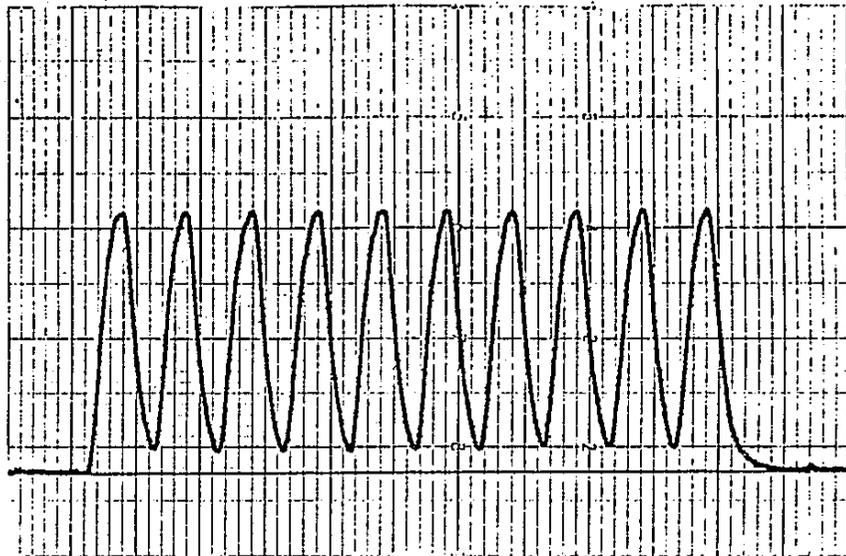


Fig. 4.46. Reproducibilidad de amonio. 10 replicas al nivel de concentracion de  $10 \mu\text{g-at NH}_4^+-\text{N/l}$ . Tasa de muestreo de  $15 \text{ h}^{-1}$  (2 min muestra/ 2 min agua de lavado). DER=0.4 %. (CA de vidrio).

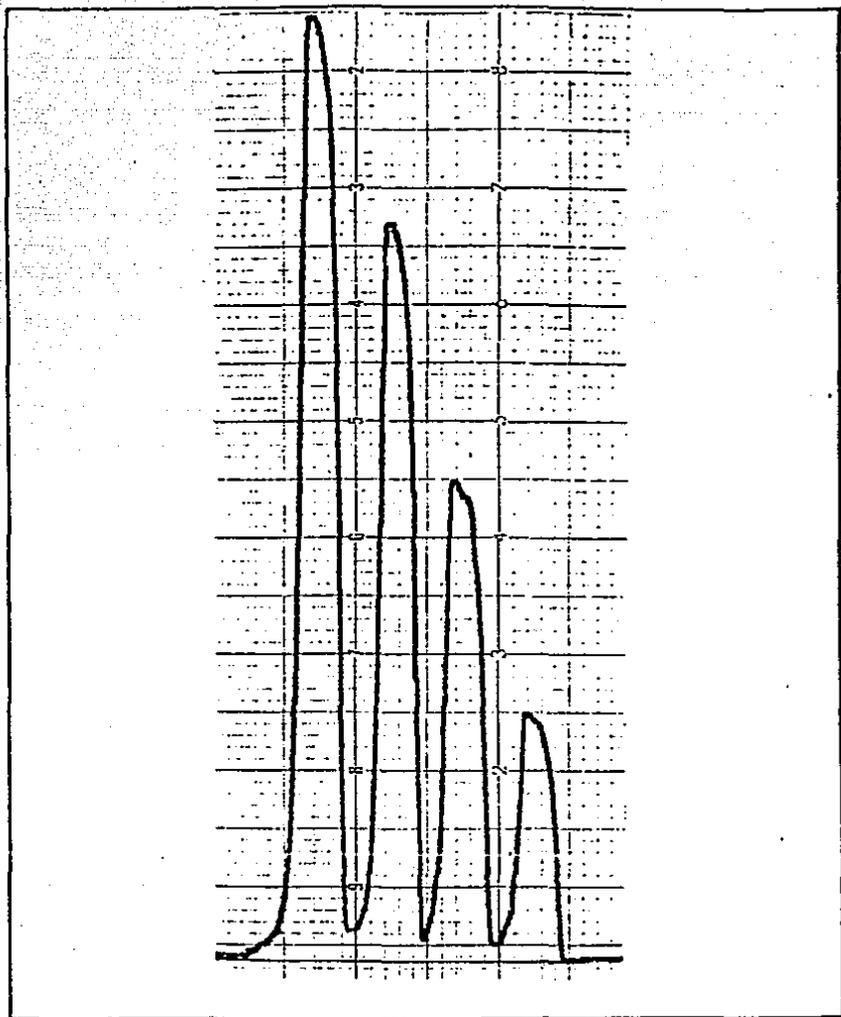


Fig. 4.47. Rango de linealidad de amonio. Substandares de 5, 10, 15 y 20  $\mu\text{g-at NH}_4^+\text{NH}_4^-1$  (CA de viorio).

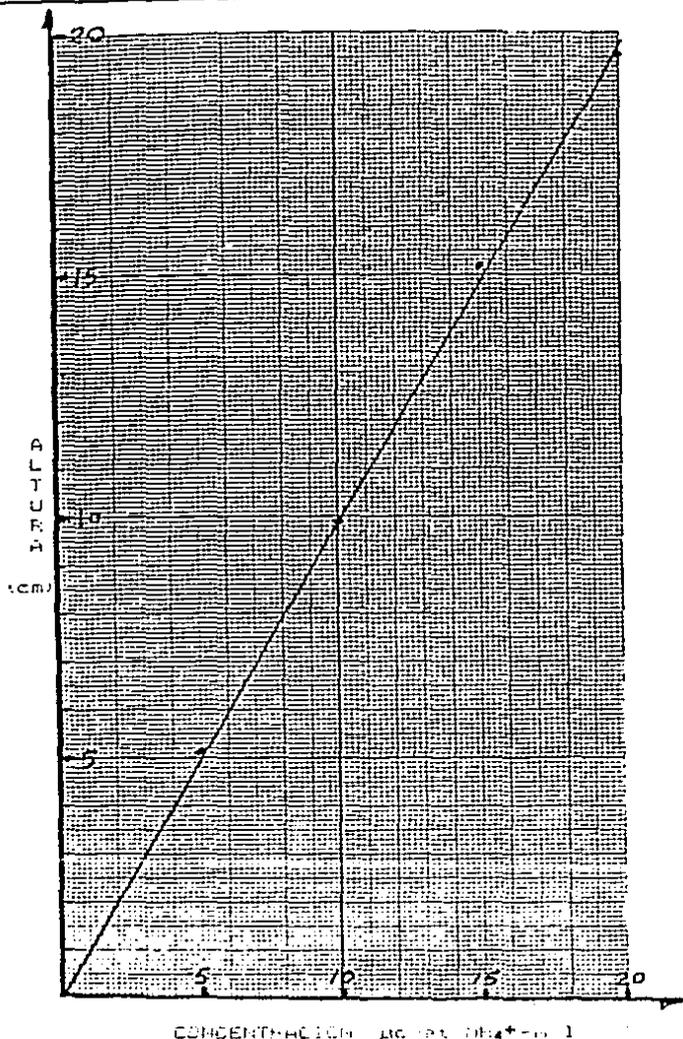


Fig. 4.48. Curva de calibración de densidad en el rango de 0 a 20 µg-at NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l

#### 4.B.4. Discusion:

Casi todos los metodos para amonio dependen de la reaccion de Berthelot clásica en la cual se forma el azul de indofenol. Otros procedimientos como el del acido rubazolico (Slawyk y McIsaac, 1972) o la oxidacion de amonio a nitrito con hipoclorito de sodio (Le Corre y Treguer, 1978) no ofrecen ventajas en sensibilidad o precision. Un reactivo fluorométrico para un desarrollo potencial es el DFA que ha sido empleado junto con diálisis en línea (para remover interferencias) en la determinación de amonio por AIF (límite de detección de 0.02 µg-at/l) en agua de río (Aoki et al., 1983).

La sensibilidad de los procedimientos existentes puede ser mejorada en un buen grado llevando a cabo una preconcentración con resina de intercambio iónico (Riley y Mix, 1981). Sin embargo, el problema básico con las determinaciones de amonio es el riesgo de contaminación de la muestra desde el momento en que es tomada (por perturbaciones de la biomasa planctónica, especialmente durante la filtración).

La contaminación puede ser también significativa durante el análisis, especialmente si los recipientes en el muestreador están destapados y son expuestos a humo de cigarro o están próximos a manos sudorosas, como es común en las condiciones a bordo de los buques. Treguer y Le Corre (1974) recomiendan que todos los reactivos y soluciones de línea base para el análisis de amonio sean aislados en recipientes en los cuales se mantiene una atmósfera libre de amonio mediante una línea de aire conectada a una trampa de ácido sulfúrico diluido (Figura 4.42). El aire de segmentación en este circuito deberá conectarse también a esta trampa. Los frascos pueden ser tapados con "parafilm" y la aguja succionadora puede afilarse para que perforo la película al momento de penetrar en el frasco de muestra. Para las determinaciones de amonio de todas las muestras analizadas en la campaña SURCAY I se empleó este método.

Otro problema que se presenta con todos los procedimientos que están basados en la reacción de Berthelot es el empleo del fenol que es tóxico y volátil y la formación del aún más tóxico o-clorofenol. Verdouw et al. (1978) han usado salicilato de sodio como un análogo orto-sustituido para el fenol en esta reacción y han alcanzado buena sensibilidad pero el tiempo de reacción fue más largo, lo cual es un factor que limita su aplicación.

Para poner a punto nuestra técnica, se requirió mucha experimentación y se presentaron varios problemas. La primera dificultad se deriva de las características de los reacti-

vos. El fenol disuelve las mangueras de "tygon", por lo que se requieren mangueras anticorrosivas, tambien disuelve el acrilico y ataca al teflon. Con el tiempo pequeñas partículas de plástico se van adhiriendo a las paredes internas de los serpentines, obstruyendo el flujo y fraccionando las burbujas. Esto ocasiona que la vida útil del circuito sea corta en relacion con los demas circuitos. Tambien se tienen problemas de precipitacion de iones Ca y Mg presentes en el agua de mar. El citrato compleja estos iones y disminuye este inconveniente, pero no lo elimina del todo, por lo que despues de cierto tiempo de operacion es necesario lavar el CA con una disolucion acida. Estas pequeñas partículas derivadas de la mezcla fenol-alcohol-plastico y de la formacion de Ca y Mg a pH alto producen una hidraulica mala con un patron irregular de burbujas, y son ademas transportadas hasta la celda de medicion, dando lugar a una linea base muy ruidosa, con deriva, y picos con oscilaciones (ver Figura 4.43a).

En la fase experimental se construyo un primer circuito con serpentines de TFE que no funcionaron bien porque este material es atacado quimicamente y pierde sus caracteristicas antifraccionantes. Se hizo un segundo circuito con serpentines de PE, que dio mejores resultados (ver Figura 4.49a). Para disminuir la precipitacion se cambio el orden de introduccion de reactivos agregando primero el citrato, pero no hubo gran mejora (Figura 4.49b). Se obtuvieron además, picos muy afilados, sin lograr alcanzar el estado estacionario. Para aumentar el tiempo de residencia en el sistema y llegar a regimen estacionario se disminuyeron los flujos volumetricos de aire, muestra y reactivos (Fig. 4.49c). Al hacerlo se redujo un poco la fragmentacion de burbujas. Despues de esto se duplicó la concentracion de citrato y se regresó al orden inicial de introduccion de reactivos, lo cual redujo considerablemente el problema de la precipitacion (Figura 4.49d).

Fase a todo la linea base seguia ruidosa y la precision era mala. Se probó premezclando los reactivos fenol y nitroferriicianuro (1 a 1) y disminuyendo su flujo a la mitad. Este premezclado elimino un serpentin del circuito. Despues de estos cambios se llegó al sistema que se describe en la Figura 4.42 y a los resultados de precision, rango de linealidad, etc. reportados. Se utilizó una combinacion de tiempos de succion de muestra y agua de lavado de 2 min/1 min y no se probaron otras alternativas.

A pesar de todas las modificaciones, la corrosion del circuito no pudo evitarse. Los conductos se van obstruyendo gradualmente conforme se disuelve el plastico y despues de cierto tiempo de uso es necesario hacer de nuevo el CA. El patron de flujo siempre fue irregular y el ruido de la li-

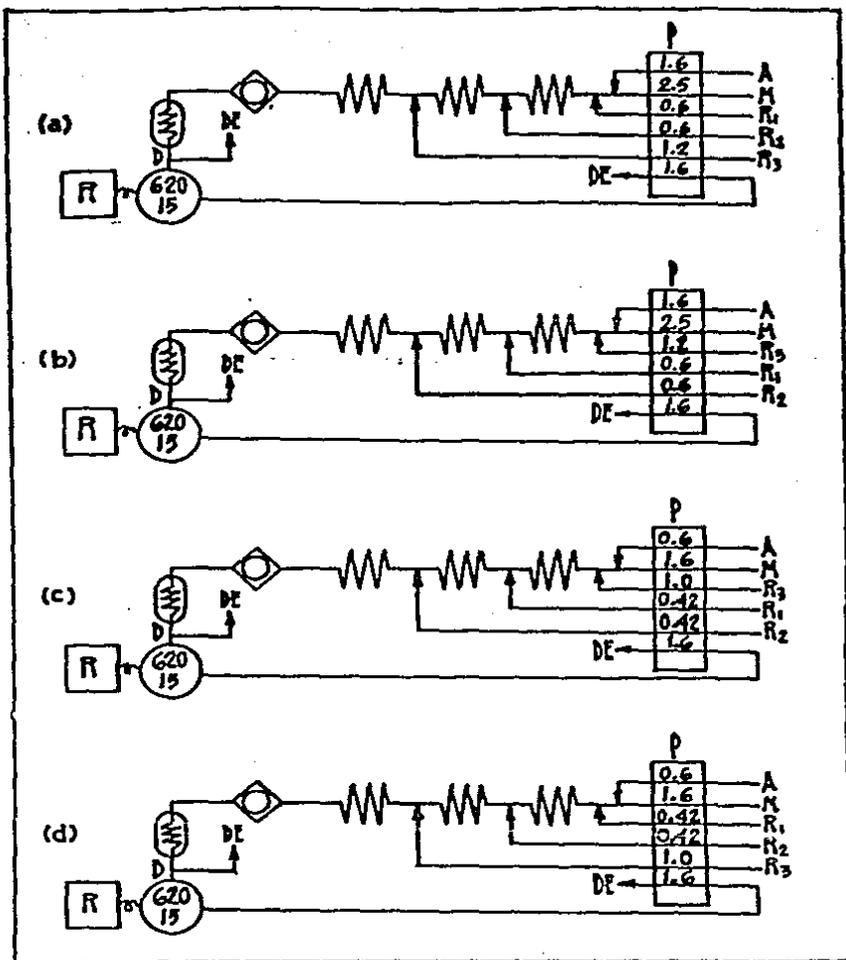


Fig. 4.49. Modificaciones sucesivas en el sistema de análisis de amonio (CA acril./PE). (a) 1er sistema usando serpentines de PE de DI=1 mm. (b) Cambio en el orden de introducción de reactivos. (c) Disminución de flujos volumetricos. (d) Duplicación de la concentración de citrato y regreso al orden inicial de inyección de reactivos.

nea base y de los picos no se pudo eliminar. Debido a lo anterior, se decidió construir un CA de vidrio. Para este circuito, dada la naturaleza de los reactivos, tampoco se requiere usar detergente. El sistema es similar al CA de acrílico y PE. Los serpentines cambian de longitud, diámetro y material. Las otras condiciones son iguales, excepto el flujo volumétrico del líquido de salida de la celda de medición, que se aumentó de 1.6 cc/min a 2.9 cc/min. Este incremento fue necesario porque aumentan los volúmenes muertos en los conductos, al ser de mayor diámetro, y esto se contrarresta reduciendo al máximo posible el mezclado en el deburbujeador de la celda colorimétrica, lo que se consigue elevando el flujo mencionado.

Para evitar la corrosión de los reactivos se emplearon mangueras anticorrosivas y tramos de tubo de vidrio para interconectar los componentes del sistema, como por ejemplo las conexiones serpentín-baño, baño-enfriador y enfriador-celda. Con este sistema se obtuvo un patrón de flujo bastante regular y una línea base menos ruidosa. Se hicieron pruebas de reproducibilidad a tres diferentes frecuencias de muestreo y se determinó el rango de linealidad de la técnica.

En la tabla 4.4 se hace una comparación de los diferentes métodos de análisis automático de amonio.

Tabla 4.4. Métodos de Análisis Automático para Amonio.

Rango de Medición ( $\mu\text{g-at/l}$ )	Precisión DER (%)	Tasa de Muestreo	Autor(es)
0.2 - 20	1.6 (1.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Head (1971)
0.1 - 5	4.0 (2.5 $\mu\text{g-at/l}$ )	-----	Grasshoff & Johannsen (1972)
0.2 - 20	1.4 (10 $\mu\text{g-at/l}$ )	26 h <sup>-1</sup>	Reusch Berg & Abdullah (1977)
0.1 - 10	3.4 (5.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Slawyk & McIsaac (1972)
0.02- 2	2.0 (1.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Le Corre & Treguer (1978)
0.2 - 36	1.6 (7.0 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Crowler & Evans (1980)
0.2 - 20	1.4 (10 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Técnica (CA acríl/PE)
0.2 - 20	1.4 (10 $\mu\text{g-at/l}$ )	20 h <sup>-1</sup>	Técnica (CA vidrio)
0.2 - 20	0.4 (10 $\mu\text{g-at/l}$ )	15-17.5h <sup>-1</sup>	" " "

La precisión del método a una frecuencia de muestreo de 20 h<sup>-1</sup> es bastante buena para ambos CA. La precisión para la frecuencia de 15-17.5 h<sup>-1</sup> es excelente. Para mejorar la tasa de muestreo y conservar la precisión sería conveniente fa-

bricar serpentines capilares de vidrio, ya que el vidrio tiene la ventaja de ser inerte a los reactivos.

Con relación a las interferencias, su presencia va a depender de las condiciones de reacción ya que según sean estas, puede detectarse la existencia de proporciones variables de aminas primarias (aminoácidos) y urea. El problema es más evidente en las técnicas que utilizan temperaturas más altas para el desarrollo del color. En la técnica de Grasshoff y Johannsen (1972), se emplea una temperatura de 65°C y hasta el 10 % de la concentración de algunos aminoácidos puede ser registrada como amonio. Reusch Berg y Abdullah (1977) usan un pH alto (10.8) y temperatura baja (40°C) en su CA y no detectan interferencias de aminoácidos. Crowter y Evans (1980) usan la reacción de Berthelot para detectar amonio, el cual es destilado continuamente de la muestra. Este método aunque está libre de interferencias requiere un CA grande y complicado. En nuestro caso, como se utilizan las mismas condiciones de pH y temperatura que se señalan en el método de Reusch Berg y Abdullah (op. cit.), el método está libre de interferencias.

Para una consideración más detallada de los procedimientos de fabricación de los CA, del arranque y operación del sistema de análisis múltiple y de las técnicas químicas, puede consultarse el Manual de Técnicas de AFS para Nutrientes de Mee et al. (1987).

#### 4.9. Manejo y preservación de muestras:

En la Tabla 4.5 se presentan los valores de desviación std. ( $\mu\text{g-at/l}$ ) y los intervalos de confianza a 95%(I.C.) de 4 parámetros, para duplicados de muestras idénticas, duplicados de muestras recogidas en frascos de PVC y de vidrio, duplicados de muestras no congelada/ congelada (5 horas) y duplicados de muestras no diluida/ diluida.

Tabla 4.5. Variabilidad (DE) de duplicados de muestras por efectos de material del envase, congelamiento y dilución.

	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Si(OH)}_4$
D.E. (muestras idénticas).	0.017 (N=82)	0.185 (N=67)	0.032 (N=68)	0.251 (N=66)
D.E. PVC / Vidrio.	0.029 (N=11)	0.190 (N=11)	0.149 (N=11)	0.208 (N=11)
D.E. No cong./cong.	0.090 (N=9)	0.169 (N=10)	0.400 (N=10)	0.804 (N=10)
D.E. No dil. / dil.	0.063 (N=17)	-----	0.402 (N=17)	1.041 (N=18)
I.C. (95%) (m. idénticas)	0.034 t=2.00	0.370 t=2.00	0.064 t=2.00	0.502 t=2.00
I.C. (95%) PVC / Vidrio.	0.065 t=2.23	0.424 t=2.23	0.332 t=2.23	0.464 t=2.23
I.C. (95%) No cong./cong.	0.208 t=2.31	0.382 t=2.26	0.337 t=2.26	1.817 t=2.26
I.C. (95%) No dil. / dil.	0.133 t=2.12	-----	0.852 t=2.12	2.196 t=2.11

El renglón que señala el I.C. (95%) para muestras idénticas representa el error de nuestra técnica para cada muestra analizada (N=1), considerando todas las manipulaciones que se realizan con las muestras hasta su análisis, en condiciones de buque, es decir, durante un crucero oceanográfico.

Los renglones de I.C. (95%) para los casos PVC/vidrio, no cong./cong. y no dil./dil. nos indican el incremento en el error debido a los diferentes tratamientos. En el caso particular de las muestras no cong./cong. (5 horas) se observa un aumento notorio en nitritos, fosfatos y silicatos y un error muy similar para nitratos, que indica que el tiempo

de almacenamiento de 5 horas no parece afectar a este parámetro.

En la tabla 4.6 se muestran los valores del estadístico F (calculados y de tablas), mediante los cuales se compara la varianza de cada tratamiento con respecto a la varianza de las muestras de duplicados iguales.

Tabla 4.6. Valores de F ( $S_1^2/S_2^2$ ) calculados (Fc) y tabulados (Ft) para los casos PVC/vidrio vs duplicados iguales, no cong./cong. (5 horas) vs duplicados iguales y no dil./dil. vs duplicados iguales. S = DE de duplicados iguales. Los números entre paréntesis bajo Ft son los grados de libertad.

	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Si(OH) <sub>4</sub>
Fc (S <sub>1</sub> =DE PVC / Vidrio)	2.91	1.05	21.68	0.69
Ft (N <sub>1</sub> -1, N <sub>2</sub> -1)	1.96 (10, 81)	1.98 (10, 66)	1.98 (10, 67)	1.98 (10, 65)
Fc (S <sub>1</sub> =DE No cong./cong.)	28.03	0.83	156.25	10.26
Ft (N <sub>1</sub> -1, N <sub>2</sub> -1)	2.07 (8, 81)	2.03 (9, 66)	2.03 (9, 67)	2.03 (9, 65)
Fc (S <sub>1</sub> =DE No dil. / dil.)	13.73	-----	157.82	17.20
Ft (N <sub>1</sub> -1, N <sub>2</sub> -1)	1.79 (16, 81)	-----	1.81 (16, 67)	1.79 (17, 65)

La hipótesis de igualdad de varianzas de población se rechaza si  $F_c > F_t$  (prueba de una sola cola, nivel de significación=5%).

Refiriéndonos al primer caso (PVC/Vidrio) observamos que para nitritos y fosfatos el valor de Fc se encuentra en la zona crítica. Para ambos nutrientes es recomendable emplear vidrio, ya que el plástico por su porosidad favorece el ataque de las bacterias, que primordialmente operan sobre nitritos, fosfatos y amonio (Merino, comunicación personal). El efecto es muy marcado en los fosfatos. De acuerdo a Riley (1975) el fosfato se pierde rápidamente en los recipientes de plástico y Mee (1986) ha encontrado una contaminación seria de amonio en envases también de plástico.

Con respecto a los nitratos, de acuerdo a los resultados de la tabla 4.6 no hay diferencia en el empleo de envases de

vidrio o PVC y podria usarse cualquiera de ellos. Mee (1986) recomienda el vidrio sobre el PVC, pero señala que pueden emplearse botellas de PVC o PE, siempre y cuando se congele rápidamente, pero no si se mantienen a temperatura ambiente.

Para silicatos tampoco se observa una diferencia significativa como se pensaba debería obtenerse, ya que los silicatos del vidrio se disuelven gradualmente en función del tiempo de almacenamiento. Podríamos pensar que un tiempo de almacenamiento muy corto (1/2 hr) no fue suficiente para detectar una variación de concentración significativa. No obstante, si es necesario un tiempo de almacenamiento mayor es imprescindible evitar el empleo de envases de vidrio para las muestras, el agua de línea base y los reactivos de la técnica. Esta es una recomendación generalizada que señalan todos los manuales de análisis de nutrientes.

De acuerdo a la tabla 4.6, hay una diferencia significativa entre analizar las muestras de inmediato y analizar después de congelar durante 5 horas, en nitritos, fosfatos y silicatos. El parámetro más afectado es fosfatos. Se observa además que los nitratos no se alteran, por lo que se considera que el método de preservación empleado es adecuado para este nutriente, tomando en cuenta un tiempo de almacenamiento de 5 hr. Grasshoff (1983) indica que los silicatos pueden polimerizarse cuando las muestras son congeladas. Macdonald y McLaughlin (1982) señalan también este hecho e indican que la manera de descongelar y el tiempo entre el descongelamiento y el análisis son importantes, sobre todo después de un almacenamiento a largo plazo. Para un tiempo de 5 meses observan una desactivación de silicatos que produce una disminución en su concentración de 5 a 10 %. Ellos recomiendan descongelar lentamente y esperar 6 horas o más antes del análisis, con objeto de recuperar los niveles de silicatos. Riley (1975) recomienda almacenar las muestras congeladas de fosfatos en envases de vidrio. Las muestras de este estudio se congelaron en envases de PVC, lo cual incrementa el error.

De acuerdo a Grasshoff (op. cit.) no hay una técnica satisfactoria para preservar nitritos y amonio dada su naturaleza química inestable. Jenkins (1968) hace un estudio con 4 diferentes técnicas de preservación y ninguna resulta aceptable para nitritos. Para los nitratos, Mee (op.cit.) recomienda el congelamiento rápido en envases preferentemente de vidrio pero descarta del todo una preservación a temperatura ambiente. Macdonald y McLaughlin (1982) no encuentran una gran variabilidad en muestras almacenadas hasta por dos meses para análisis de nitratos, fosfatos y silicatos, pero este resultado directamente proporcional al tiempo de almacenamiento. Ellos no recomiendan un almacenamiento mayor a dos meses.

Para evaluar el efecto del tiempo de almacenamiento a largo plazo en muestras congeladas, de acuerdo a la técnica de preservación que ya se describió, se tomaron algunos datos del crucero PUMA-8503 de muestras que se analizaron 8 meses después del muestreo, y se compararon con datos del crucero BERMEJO I, muestras analizadas in situ, para transectos y estaciones de latitud y longitud similares. La tabla 4.7 indica los rangos de valor mínimo a valor máximo para nitratos y silicatos correspondientes a las estaciones de ambos cruceros que se comparan.

Para nitratos pueden observarse valores muy similares en ambos cruceros. En gral los rangos del crucero PUMA-8503 son ligeramente menores a los del BERMEJO I, por lo que se puede afirmar que el tiempo de almacenamiento afecta poco a la concentración de los nitratos, siempre y cuando se use la técnica de preservación descrita.

Tabla 4.7. Rangos de concentración para nitratos y silicatos obtenidos en los cruceros PUMA-8503 y BERMEJO I. Las estaciones comparadas, indicadas entre parentesis, tienen latitud y longitud cercanas y corresponden a los transectos 56, 68 y 74 del PUMA-8503 y a los transectos V, IV y III respectivamente del BERMEJO I.

NO <sub>3</sub> (µg-at NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/l )		Si(OH) <sub>4</sub> (µg-at Si(OH) <sub>4</sub> -Si/l )	
PUMA-8503	BERMEJO I	PUMA-8503	BERMEJO I
7-28(E-56.20)	4-30(E-32)	7-44(E-56.20)	7-55(E-32)
6-31(E-56.25)	4-30(E-31)	8-44(E-56.25)	9-48(E-31)
8-26(E-56.35)	3-29(E-30)	7-41(E-56.35)	7-43(E-30)
9-26(E-56.40)	3-27(E-29)	8-30(E-56.40)	14-48(E-29)
0-28(E-68.20)	0-28(E-23)	1-43(E-68.20)	6-50(E-23)
2-28(E-68.30)	1-31(E-24)	2-37(E-68.30)	8-46(E-24)
8-27(E-68.35)	2-29(E-25)	6-37(E-68.35)	10-44(E-25)
6-28(E-68.45)	2-31(E-26)	7-36(E-68.45)	8-44(E-26)
3-28(E-68.47.5)	2-29(E-27)	10-33(E-68.47.5)	8-47(E-27)
5-32(E-68.50)	3-28(E-28)	4-29(E-68.50)	7-46(E-28)
4-20(E-74.55)	3-15(E-18)	7-22(E-74.55)	23-28(E-18)
4-35(E-74.50)	3-31(E-19)	7-33(E-74.50)	2-49(E-19)
3-29(E-74.45)	1-32(E-20)	5-36(E-74.45)	11-55(E-20)
6-28(E-74.40)	2-29(E-21)	7-41(E-74.40)	2-50(E-21)

\*Los rangos de profundidad son los mismos para cada par de estaciones. La mayoría entre 0 y 300 m. E-56.35/E-30 rango 0-150 m. E-56.40/E-29 rango 0-200 m. E-68.50/E-28 rango 0-250 m. E-74.55 rango 0-75 m. E-18 rango 50-75 m.

Con los silicatos no sucede lo mismo ya que los rangos del crucero PUMA-8503 son sistemáticamente más bajos. Para este parámetro se observa en promedio una disminución de 20% en la concentración de los datos analizados ocho meses después (comparando valores medios de los rangos o también los valores máximos de los rangos, o sea, la concentración a 300m de profundidad). Habría que señalar que para el análisis de las muestras del PUMA-8503 éstas se descongelaron y se analizaron inmediatamente por lo que no se dio tiempo a una despolimerización y eso explica los valores sensiblemente más bajos.

Para fosfatos se obtuvieron resultados demasiado altos (mayores a los rangos de concentración conocidos para fosfatos en el agua de mar). Merino (comunicación personal) encuentra en los análisis de las muestras de la campaña PROIBE III, realizados nueve meses después, valores de fosfatos altos y en muchos casos fuera de rango, que atribuye a una posible remineralización de la materia orgánica soluble durante el tiempo de almacenamiento. González (1989) reporta para muestras de la Laguna de Nichupté en Cancún, Q. Roo, analizadas varios meses después, valores de fosfatos aun más altos y con una variabilidad mayor.

Refiriéndonos a las técnicas de preservación el uso de sustancias preservadoras sin congelamiento de muestra, es muy poco confiable. Algunos investigadores usan el cloroformo para un almacenamiento temporal, Gilmartin (1967) recomienda agregar 0.7% v/v de cloroformo a las muestras pero con congelamiento posterior. Jenkins (1968) observó una gran disminución en las concentraciones de fosfatos cuando las muestras se preservaron almacenándolas a 4°C y usando cloroformo en la proporción de 5 ml/l.

La prueba de contraste de hipótesis para el caso de muestra no diluida/diluida (tabla 4.6) señala que las varianzas son diferentes significativamente para los 3 parámetros mostrados. Entre las razones de esta diferencia pueden considerarse: La manipulación de las muestras realizada por el experimentador, el equipo utilizado para las diluciones--en algunos casos se emplearon probetas en lugar de pipetas volumétricas, lo cual incrementa el error ya que las primeras son muy poco precisas--y la circunstancia de no contar con agua libre de nutrientes para la línea base (agua utilizada para las diluciones) aunada a la dificultad para determinar la concentración de los nutrientes en dicha agua, para lo cual se requiere agua de referencia de un alto grado de pureza.

En relación con la filtración de las muestras se considera que puede interferir con los resultados. La mayoría de los químicos marinos prefieren filtrar las muestras utilizando

filtros de membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Hay evidencia no obstante, de que aun estos pueden alterar la concentración de los nutrientes mediante la ruptura de células de plancton o, en el caso de los fosfatos, por la adsorción de los filtros mismos (Riley, 1975). Grasshoff (1980) sugiere que la filtración es innecesaria para aguas oligotróficas de mar abierto, aunque la decisión de filtrar o no dependerá también de si las muestras se almacenan o se analizan de inmediato. Mee (1986) señala que cuando las muestras se almacenan sin filtrarse, ya sea que se agreguen conservadores o se congelen, ocurrirá inevitablemente lisis de la célula y la consecuente contaminación de la muestra. Cuando la muestra está turbia también es necesario filtrar.

Para terminar, refiriéndonos a los problemas relativos al almacenamiento de muestras, cabría mencionar como indica Mee (op.cit.) que cualquier intento por almacenar las muestras representa un compromiso que solo puede ser evaluado en términos de los requerimientos finales de precisión analítica, los cuales dependerán de la aplicación que se quiera dar a los datos de nutrientes obtenidos.

#### 4.10 Distribución de las concentraciones de nutrientes en el Golfo de California:

La Figura 4.50 muestra el plan de estaciones de la campaña oceanográfica BERMEJO I. Se realizaron 73 estaciones, de las cuales se presentan los resultados correspondientes a las primeras 43 estaciones, que nos permiten conocer la distribución de las concentraciones de nutrientes en la parte sur del Golfo de California. Para el análisis se están considerando 6 transectos, 5 de ellos en la dirección transversal al Golfo y uno en la dirección longitudinal al mismo (ver Figura 4.51). Al planear esta campaña se decidió darle prioridad a la resolución en la dirección transversal, con lo cual se tiene una cobertura similar a la de campañas anteriores que favorece la comparación de las observaciones (Barberan et al., 1986).

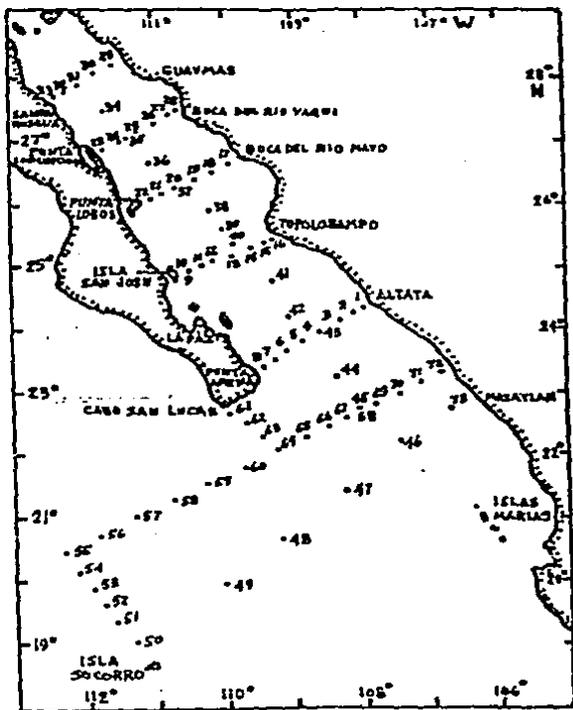


Fig. 4.50. Plan de estaciones de la campaña BERMEJO I.

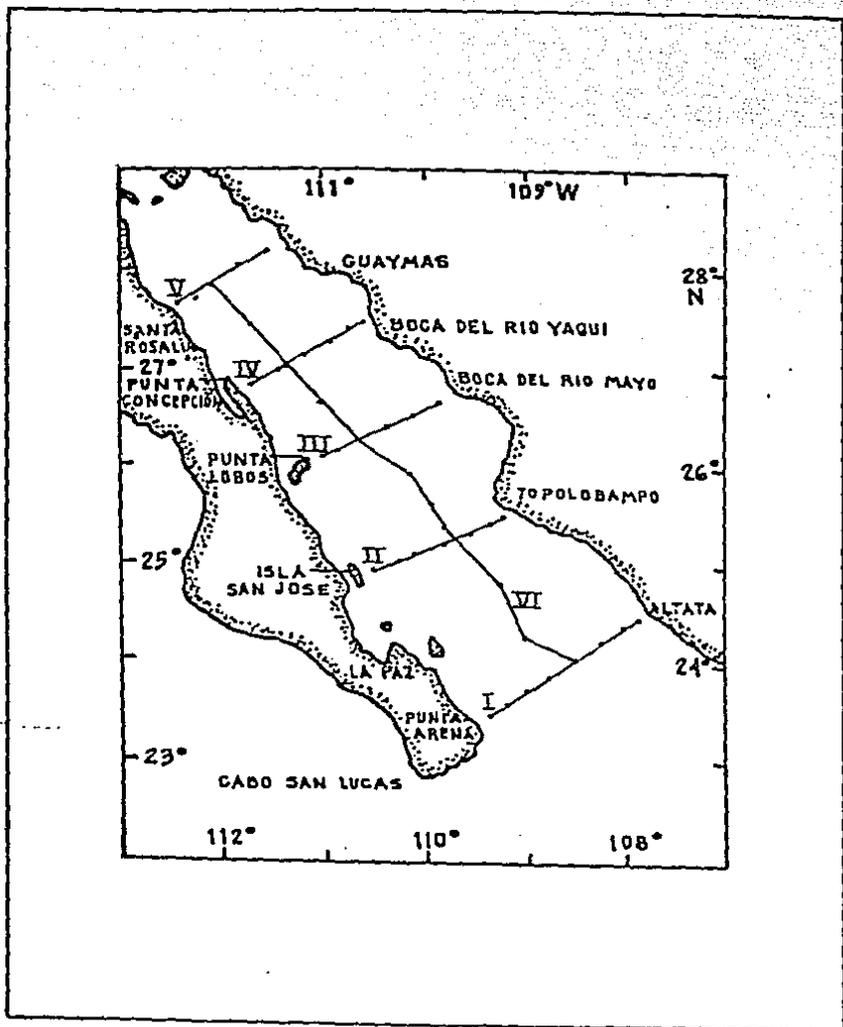


Fig.4.51. Transectos considerados del crucero BERMEJO I.

#### 4.10.1. Nitritos:

Los perfiles típicos de concentración (C) vs profundidad (Z) encontrados señalan un primer máximo localizado generalmente entre 15 y 100 m (ver Fig. 4.52), con valores que fluctúan entre 0.3 y 3.3  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ , aunque el 90 % de dichos valores son menores a 2  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$  y 75 % menores a 1.5  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ . La tabla 4.8 indica los rangos de profundidad a los cuales cae este máximo para cada transecto y sus correspondientes rangos de valores de concentración.

Tabla 4.8. Máximos de nitritos en la capa de mezcla.

Transecto	No. de Estaciones por Transecto	Profundidad	Concentración ( $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ )
I	6	50 a 75 m	0.3 a 1.2
II	6	50 a 75 m	0.6 a 1.4
III	5	15 a 100 m	0.7 a 2.0
IV	6	15 a 75 m	1.5 a 2.3
V	5	25 a 50 m	1.0 a 1.8
VI	11	25 a 80 m	0.5 a 3.3

Se observa también la presencia de un 2do máximo localizado normalmente entre 500 y 1000 m de profundidad (ver Figura 4.53 y Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Segundo máximo de nitritos.

Transecto	No. de Estaciones por Transecto	Profundidad (m)	Concentración ( $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ )
I	3	500 a 1000	0.3 a 0.6
II	5	750 a 1000	0.5 a 2.0
III	4	500 a 800	0.9 a 2.0
IV	1	500	0.7
V	2	500 a 1000	0.6
VI	10	500 a 1000	0.3 a 1.3

De los valores mostrados en la tabla 4.9 el 85 % fueron menores a 1.5  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ .

Las Figuras 4.54 y 4.55 representan distribuciones horizontales de nitritos a 15 y 50 m de profundidad. Se observa en general un gradiente de concentraciones de la boca al centro del Golfo, siendo el área con valores más altos la comprendida entre los transectos III y V. Los valores encontrados que varían desde 0.0 hasta 3.3  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$  son mayores a los que reportan Alvarez-Borrego et al. (1978) (valores máximos de 1  $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ ). Como lo señala Spencer (1975) el primer máximo de nitrato, que ocurre en una

zona con agua bien oxigenada, puede atribuirse a procesos de nitrificación que producen la oxidación de amonio a nitrato. El segundo máximo, a profundidades mayores, generalmente va asociado a zonas con mínimos de oxígeno en donde la formación de nitrato puede deberse a procesos de desnitrificación bacteriana que reducen el  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ . Se observó en los perfiles obtenidos que el primer máximo de nitrato coincide con valores mínimos para los otros nutrientes, aunque la causa que normalmente se considera produce esos mínimos, es su consumo por el fitoplancton que los agota en las capas superficiales del océano.

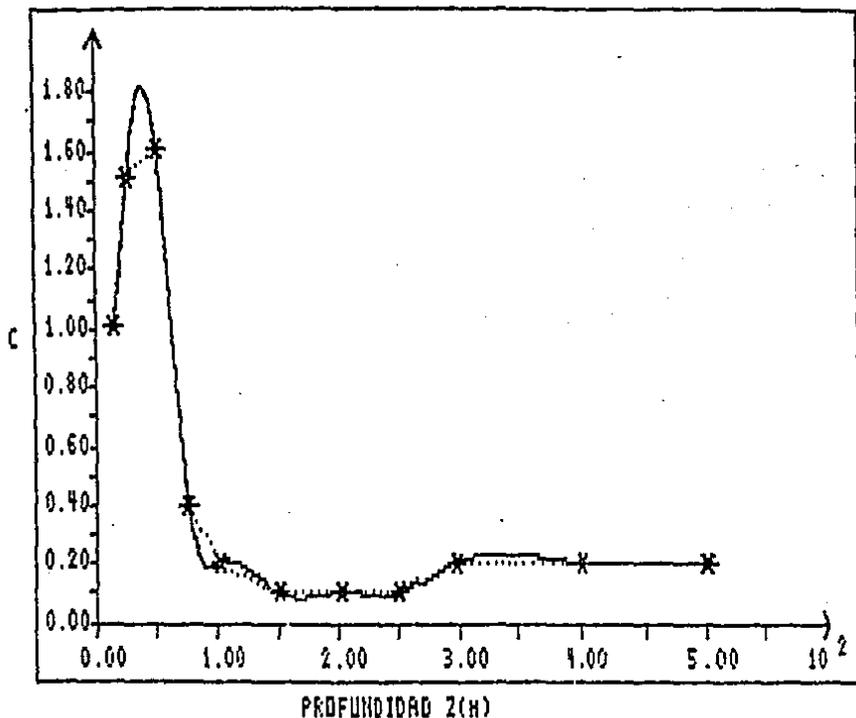


Fig. 4.52. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ ) vs profundidad (m) para nitritos (E-30).

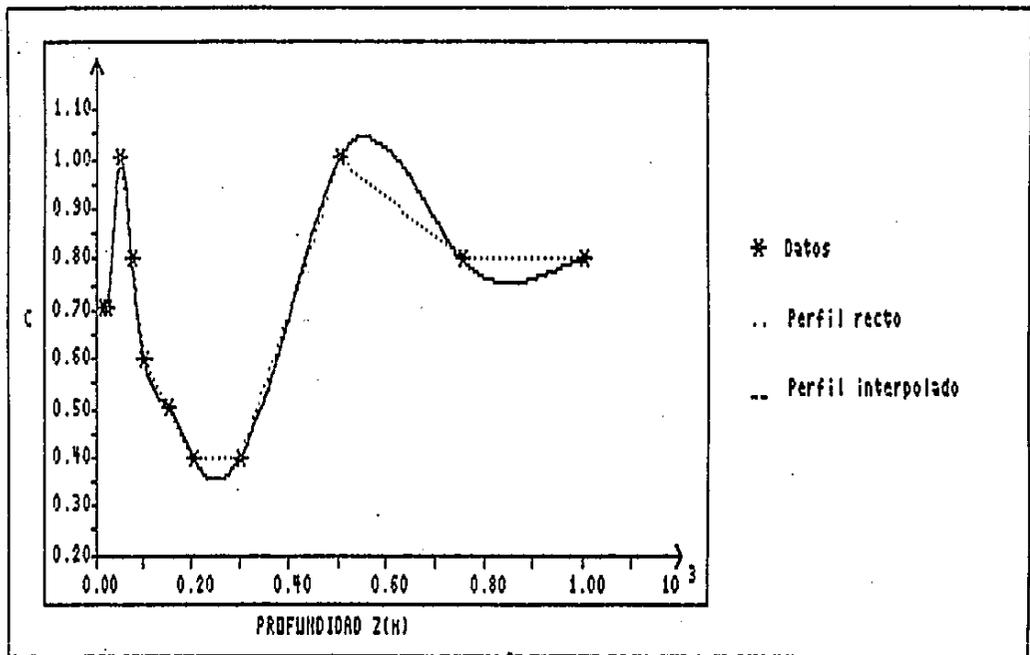


Fig. 4.53. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at NO}_2^- \text{-N/l}$ ) vs profundidad (m) para nitratos (E-38), con dos máximos.

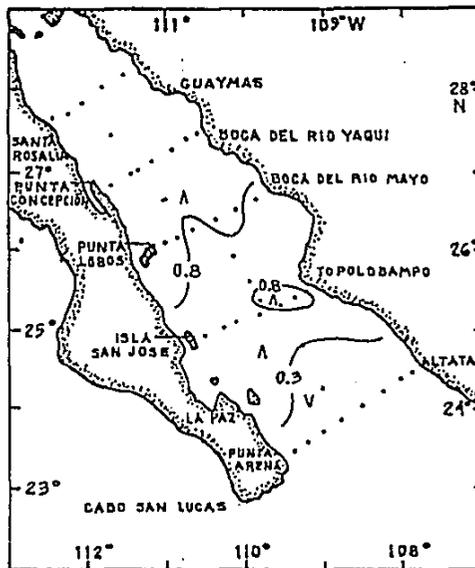


Fig. 4.54. Distribucion horizontal de nitritos a 15 m ( $\mu\text{g-at NO}_2\text{-N/l}$ ).



Fig. 4.55. Distribucion horizontal de nitritos a 50 m ( $\mu\text{g-at NO}_2\text{-N/l}$ ).

#### 4.10.2. Nitratos:

Para este parámetro se obtienen valores que oscilan entre 0 y 45  $\mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ . Se observa la presencia de un máximo normalmente entre 1000 y 1400 m de profundidad y perfiles clásicos con una nitratoclina generalmente entre 50 y 100 m y un valor mínimo que coincide en profundidad con el primer máximo de nitritos (ver Figura 4.56). Se encontraron resultados variando entre 0 y 25  $\mu\text{g-at-N/l}$  en los primeros 100 m. De 15 a 38  $\mu\text{g-at-N/l}$  entre 100 y 500 m y de 29 a 45  $\mu\text{g-at-N/l}$  entre 500 y 1000 m. En las Figuras 4.57, 4.58 y 4.59 se presentan las distribuciones horizontales de este parámetro a 15, 75 y 300 m de profundidad, y la Figura 4.60 representa la distribución de concentraciones para nitratos en el transecto VI en los primeros 600 m. En este caso los valores que se reportan son similares a los indicados en otros estudios, en particular los que señalan Alvarez-Borrego y Mee (1983).

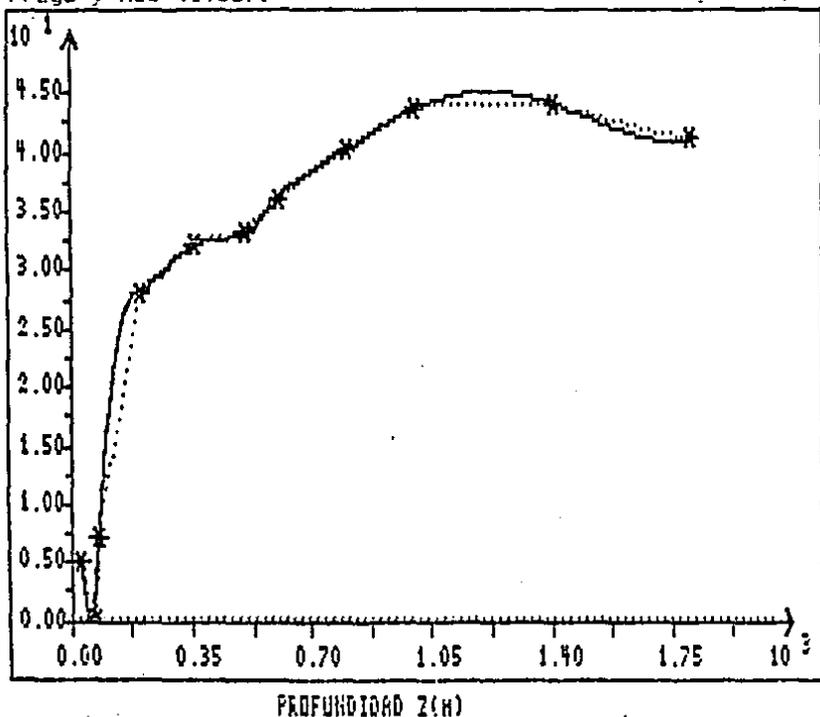


Fig. 4.56. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ ) vs profundidad para nitratos (E-42), mostrando un máximo a 1200m.

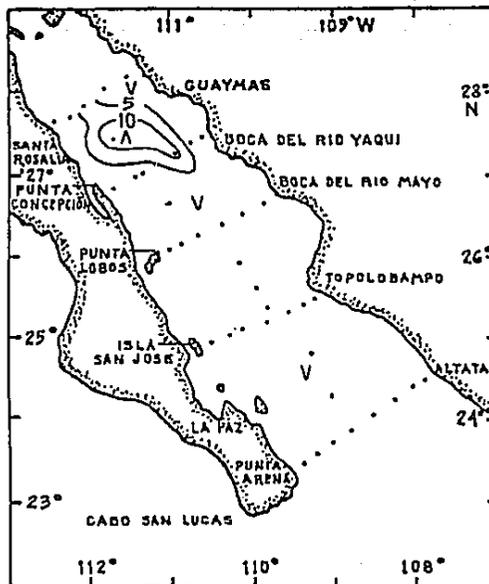


Fig. 4.57. Distribucion horizontal de nitratos a 10 m (μg-at  $\text{NO}_3^- \text{N/l}$ ).



Fig. 4.58. Distribucion horizontal de nitratos a 75 m (μg-at  $\text{NO}_3^- \text{N/l}$ ).

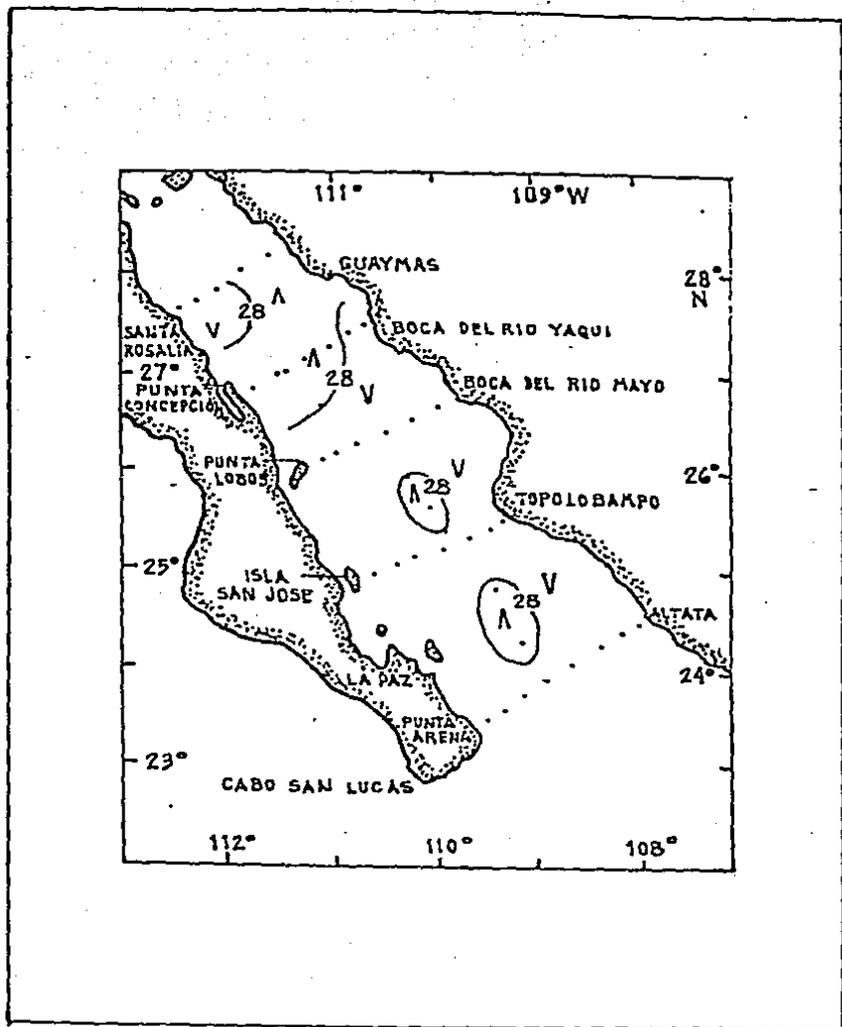


Fig. 4.59. Distribucion horizontal de nitratos a 300 m. ( $\mu\text{g-at NO}_3^- \cdot \text{N/l}$ ).

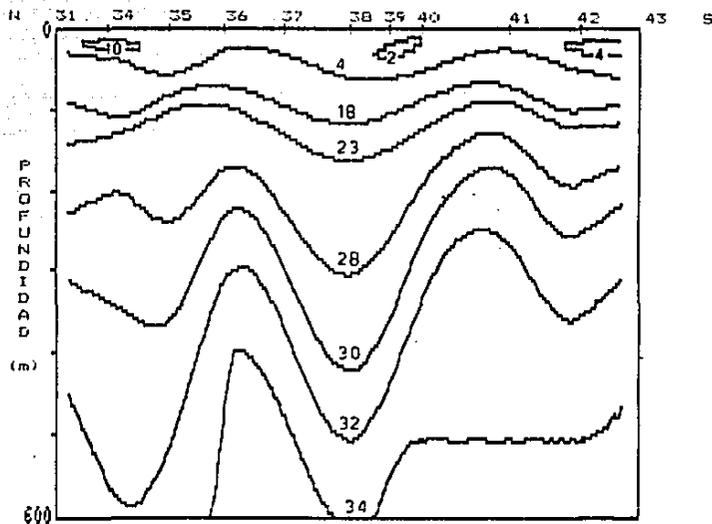


Fig. 4.60. Distribución de nitratos (0 a 600 m) para el transecto VI. Los valores sobre las isolíneas son en  $\mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ . Las marcas sobre el eje horizontal representan las posiciones de las estaciones (31 y 34 a 43) del transecto.

### 4.10.3. Silicatos:

Los valores observados para silicatos varían entre 0 y 165  $\mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l}$  (165 a 2200 m). Los perfiles muestran una silicatoclina entre 50 y 100 m y valores crecientes con la profundidad. Al igual que con nitratos se obtienen valores similares a los reportados por otros autores (Alvarez-Borrego et al., 1978; Alvarez-Borrego y Mee, 1983). (Fig. 4.61). Para los primeros 100 m los valores oscilan entre 0 y 41  $\mu\text{g-at Si/l}$ . Entre 100 y 500 m van desde 14 hasta 85  $\mu\text{g-at Si/l}$  y de 500 a 1000 m varían entre 54 y 117  $\mu\text{g-at Si/l}$ . Las Figuras 4.62, 4.63 y 4.64 muestran las distribuciones horizontales de silicatos a 15, 75 y 150 m de profundidad respectivamente, y la Figura 4.65 corresponde a la distribución en dos dimensiones para el transecto II en los primeros 500 m.

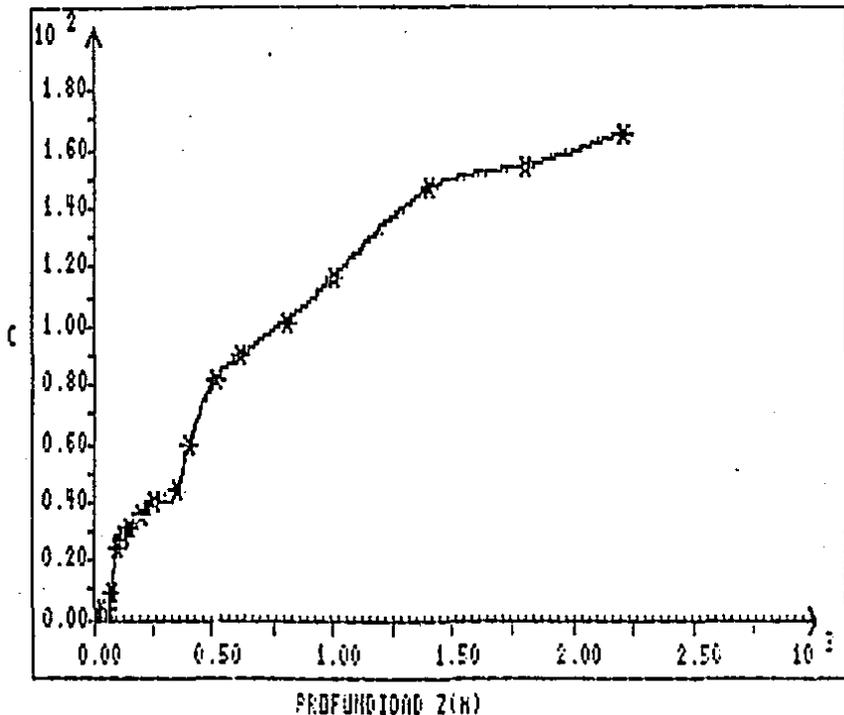


Fig. 4.61. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l}$ ) vs profundidad (m) para silicatos (E-42).

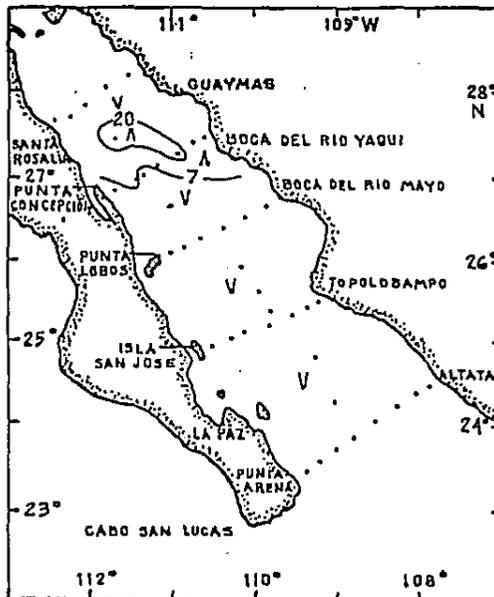


Fig. 4.62. Distribucion horizontal de silicatos a 15 m ( $\mu\text{g-at Si/l}$ ).

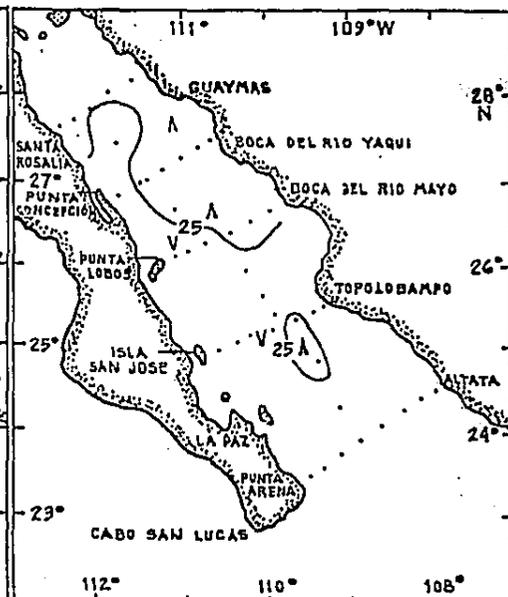


Fig. 4.63. Distribucion horizontal de silicatos a 75 m ( $\mu\text{g-at Si/l}$ ).

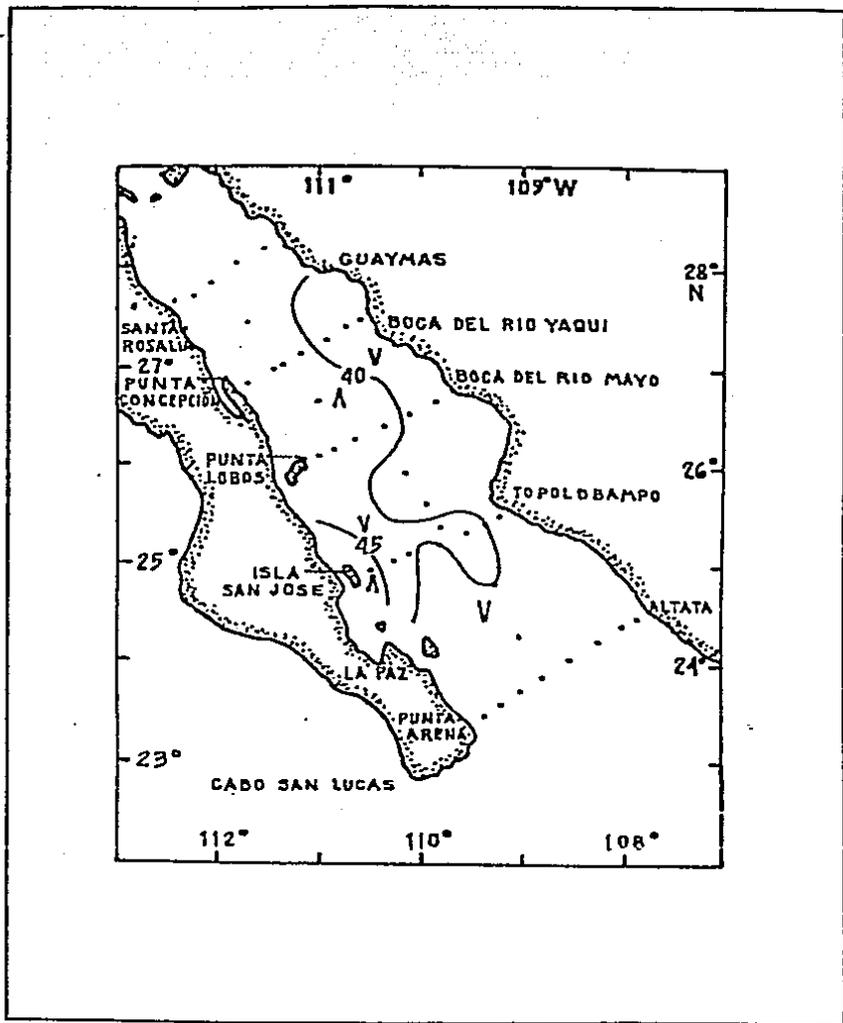


Fig. 4.64. Distribución horizontal de silicatos a 150 m. (de-at 51/1).

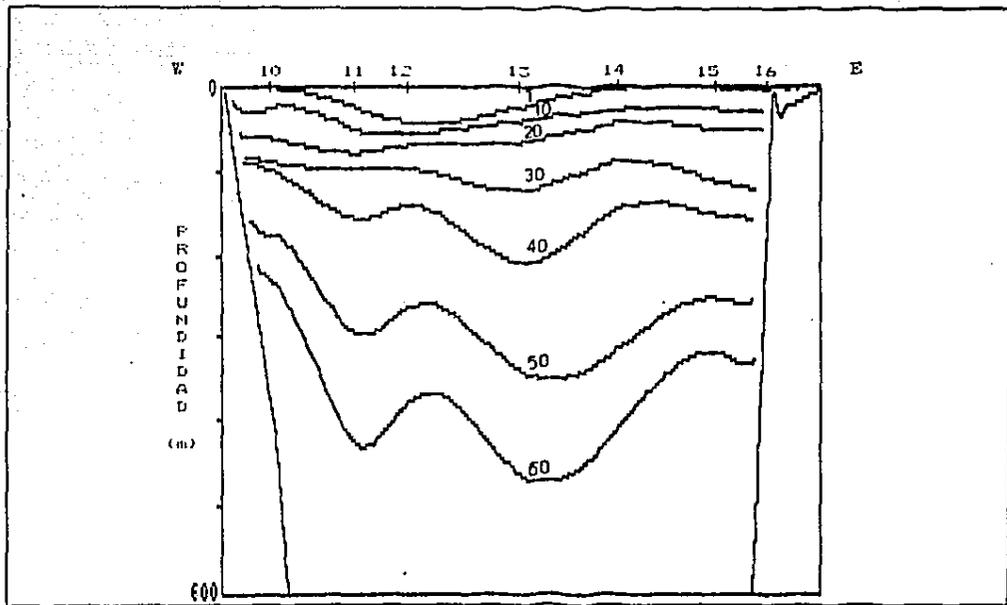


Fig. 4.65. Distribución de silicatos 0-600 m' para el transecto II. Los valores sobre las isolinias son  $\mu\text{g-at Si(OH)}_4\text{-Si/l}$ . Las marcas sobre el eje horizontal representan las posiciones de las estaciones (10' a 16) del transecto.

#### 4.10.4. Fosfatos:

Los valores para fosfatos se encuentran entre 0 y 3.5  $\mu\text{g-at}$  de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . Los perfiles verticales presentan un máximo a 750-1000 m de profundidad y una fosfoclina entre 50-100 m (ver Figura 4.66). Los datos son similares a los reportados por Alvarez-Borrego et al., (1978) y Alvarez-Borrego y Mee (1983).

Se obtuvieron valores entre 0 y 2.4  $\mu\text{g-at}$   $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$  en el rango de profundidades de 0 a 100 m. Entre 1.1 y 3.4  $\mu\text{g-at}$   $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$  en el rango de 100 a 500 m y entre 3.1 y 3.5  $\mu\text{g-at}$   $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$  en el rango de 500 a 1000 m. Las Figuras 4.67, 4.68 y 4.69 indican las distribuciones horizontales a 75, 100 y 300 m de profundidad, y las Figuras 4.70 y 4.71 presentan las distribuciones para los transectos III y IV en los primeros 500 m.

#### 4.10.5. Valores de la relación N/P:

Con respecto a la relación N/P los valores encontrados son en general menores a la relación de Redfield de 16:1. En la Tabla 4.10 a continuación, se indican los resultados obtenidos para la relación  $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ , considerando los valores promedio para cada transecto.

Tabla 4.10. Promedios de  $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$  para Z mayor a 100 m. Se indican entre parentesis las estaciones de cada transecto.

Transecto I (2, 4, 5, 6, 7, 8)	N/P = 10.0 $\pm$ 2.25
Transecto II (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16)	N/P = 10.3 $\pm$ 2.04
Transecto III (17, 18, 19, 20, 21, 22)	N/P = 9.7 $\pm$ 1.79
Transecto IV (23, 24, 25, 26, 27, 28)	N/P = 11.0 $\pm$ 0.74
Transecto V (29, 30, 31, 32, 33)	N/P = 10.6 $\pm$ 0.28
Transecto VI (31, 34 a 43)	N/P = 11.0 $\pm$ 0.64

Los promedios por estación varían desde 8 hasta 14 para profundidades mayores a 100 m. La relación N/P considerando a  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  es un poco mayor pero sigue siendo baja. El amonio no se incluye porque no fue medido, pero sus valores a  $Z > 100$  m son generalmente bajos. Las distribuciones para amonio presentan máximos a 20 m (Lorenzen, 1967) y después toman valores decrecientes. La relación  $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$  para los primeros 100 m fue aun más baja. Podría pensarse en una regeneración de nitrógeno más lenta que la de fósforo o en un mayor consumo del primero. Goldman et al. (1979) citados en Parsons et al. (1984) encuentran que la variabilidad de la relación C/P en agua de mar y fitoplancton es menor que la relación C/N, lo que indica que el fósforo tiene una regeneración más rápida que el nitrógeno, que lo hace menos probable como elemento limitante en los ambientes oceánicos.

Se han hecho trabajos para determinar que elemento es limitante (Smith, 1984), lo que estará en función de las condiciones particulares del área de estudio y de acuerdo a ellas tanto N como P y también Si pueden ser limitantes. Si el nitrógeno es limitante por ser consumido más rápidamente o por tener un proceso de regeneración más lento, la relación Redfield resultante será más baja. Hay varios factores que pueden intervenir y para analizar más a fondo este problema se requieren estudios específicos con este enfoque, que no es el de este trabajo.

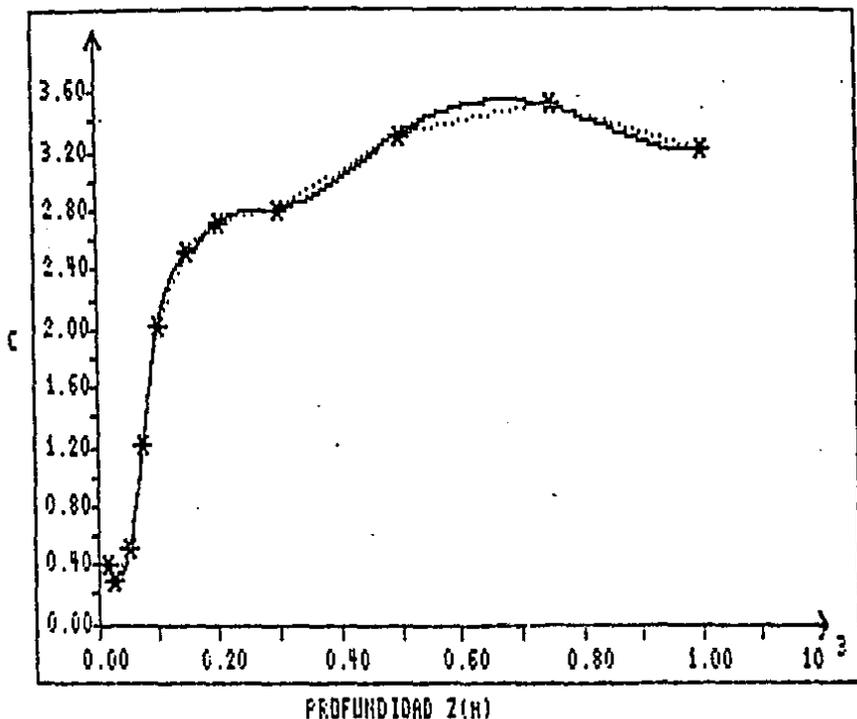


Fig. 4.65. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ ) vs profundidad (m) para fosfatos (E-6), mostrando un máximo a 750 m.

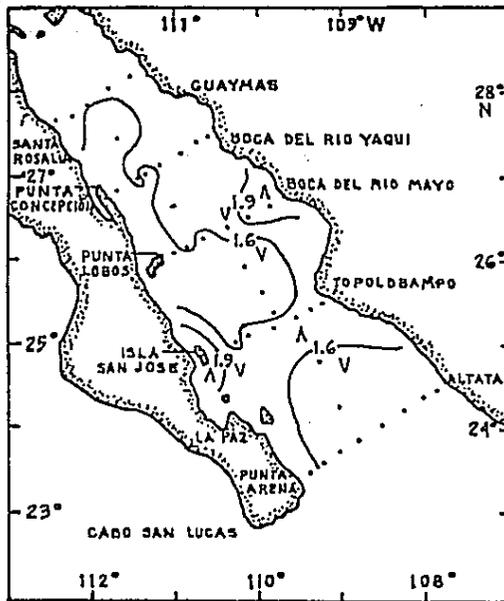


Fig. 4.67. Distribucion horizontal de fosfatos a 75 m (ug-at  $PO_4^{3-}P/1$ ).

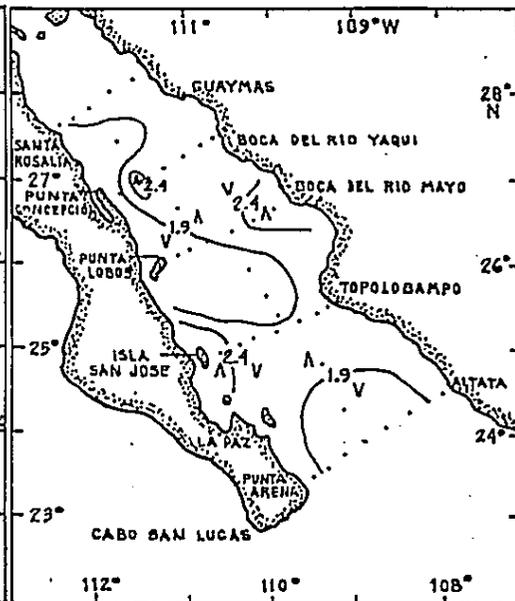


Fig. 4.68. Distribucion horizontal de fosfatos a 100 m (ug-at  $PO_4^{3-}P/1$ ).

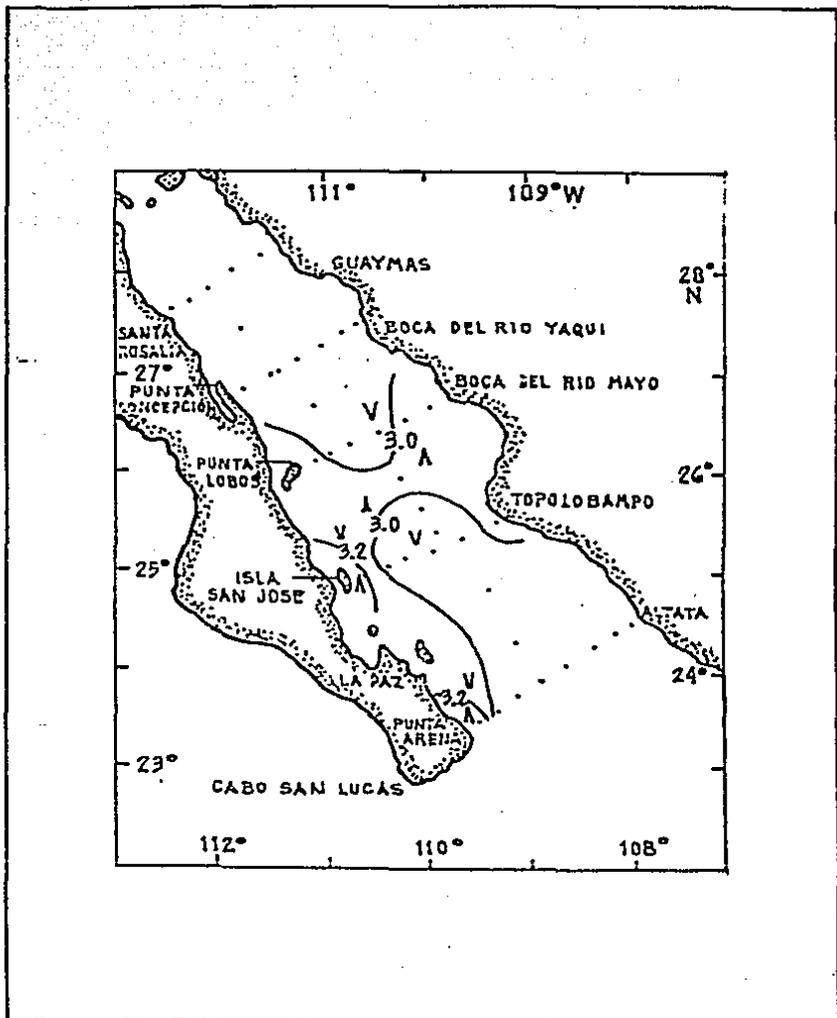


Fig. 4.69. Distribucion horizontal de fosfatos a 300 m. ( $\mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ ).

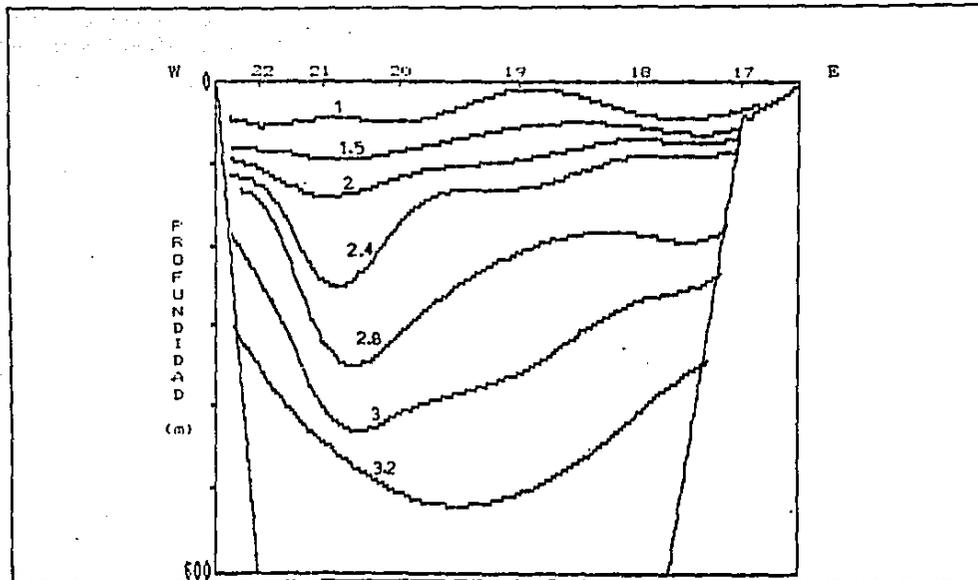


Fig. 4.70. Distribución de fosfatos (0-500 m) para el transecto III. Los valores sobre las isolinneas son en  $\mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . Las marcas sobre el eje horizontal representan las posiciones de las estaciones (17 a 22) del transecto.

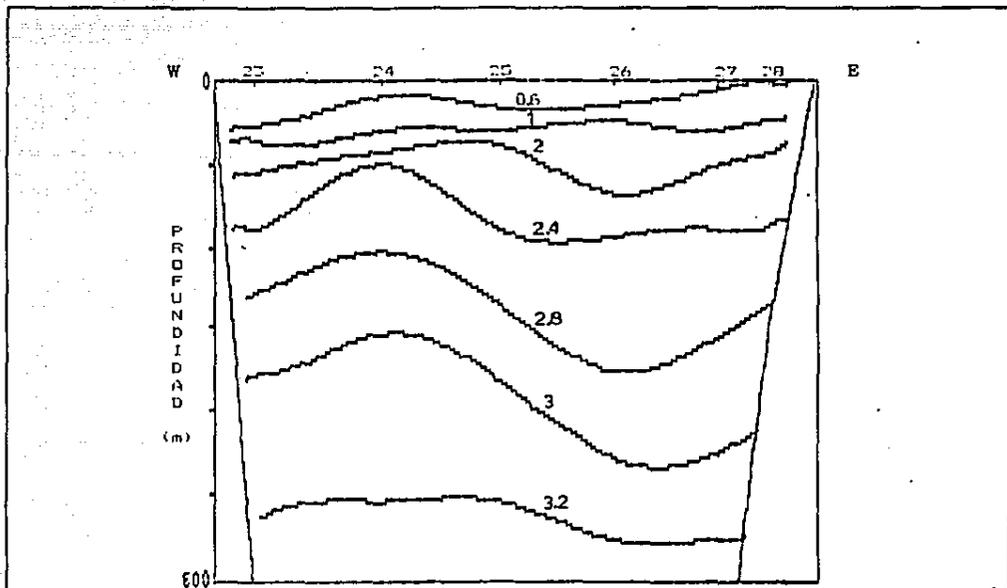


Fig. 4-71. Distribución de fosfatos (0-500 m) para el transecto IV. Los valores sobre las isolíneas son en  $\mu\text{g-at PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ . Las marcas sobre el eje horizontal representan las posiciones de las estaciones (23 a 28) del transecto.

#### 4.10.6. Discusion:

La distribucion de las concentraciones de nutrientes encontrada nos indica su relacion con algunos procesos oceanograficos que ocurren en el área. Mee et al. (1985) hacen un estudio de estos procesos, señalando la existencia de un afloramiento muy importante en la cuenca de Guaymas, en la costa oriental del Golfo, que esta asociado al patron de vientos dominantes en la zona los cuales tienen una direccion noroeste durante el invierno. Este afloramiento lo confirma Mee (comunicacion personal) con datos de clorofila "a" + feofitina "a" medidos en el crucero BERMEJO I (ver Figura 4.72). Zavala (1986) a partir del analisis de datos de presión vs sigma-t observa un levantamiento de las isopícnas correspondientes al transecto IV que es indicativo de este proceso. Las distribuciones de fosfatos de los transectos III y IV (Figuras 4.70 y 4.71) tambien muestran levantamiento de isopíneas, aun cuando este no es muy pronunciado, lo cual puede atribuirse a que en el momento del muestreo el afloramiento no era muy intenso y el mar se encontraba estratificado. De haberse muestreado en un momento de fuerte afloramiento las isopíneas profundas habrían podido alcanzar la superficie cerca de la costa, pero si el viento es debil el agua no aflora y permanece en un nivel subsuperficial (Treguer y Le Corre, 1979).

Por otro lado para que se produzca un florecimiento de fitoplancton y para que este se disperse en un área dada, debe de transcurrir cierto tiempo. Armstrong y LaFond (1966) indican que los cambios en nutrientes son previos al crecimiento de fitoplancton que se registra con la medicion de clorofila, de tal manera que una distribucion de este parámetro puede corresponder a un proceso ocurrido tiempo atrás y podría no coincidir del todo con distribuciones de otros parametros.

Se ha observado que la distribucion espacial de clorofila en un plano horizontal ocurre en forma de manchas (Steele, 1977 citado por Koike et al., 1982; Gendrop, 1978; Parsons et al., 1984). Ahora bien, para que se forme una mancha la primera condicion es la presencia de nutrientes en concentraciones altas, los cuales pueden aparecer debido a movimientos de masas de agua como afloramientos verticales y adveccion horizontal, aportes de diferente origen, procesos biológicos, etc. Habiendo ya ocurrido un aporte de nutrientes se requiere de un periodo de calma (estratificacion) para la formacion del plancton y su dispersion en forma de mancha, en un proceso de difusion no turbulenta para que no se destruya esta (Parsons et al., op. cit.). Segun Cushing (1962) citado en Parsons et al. (op. cit.) una mancha de fitoplancton dura alrededor de tres meses y durante ese tiempo pueden cambiar las condiciones que le dieron origen.

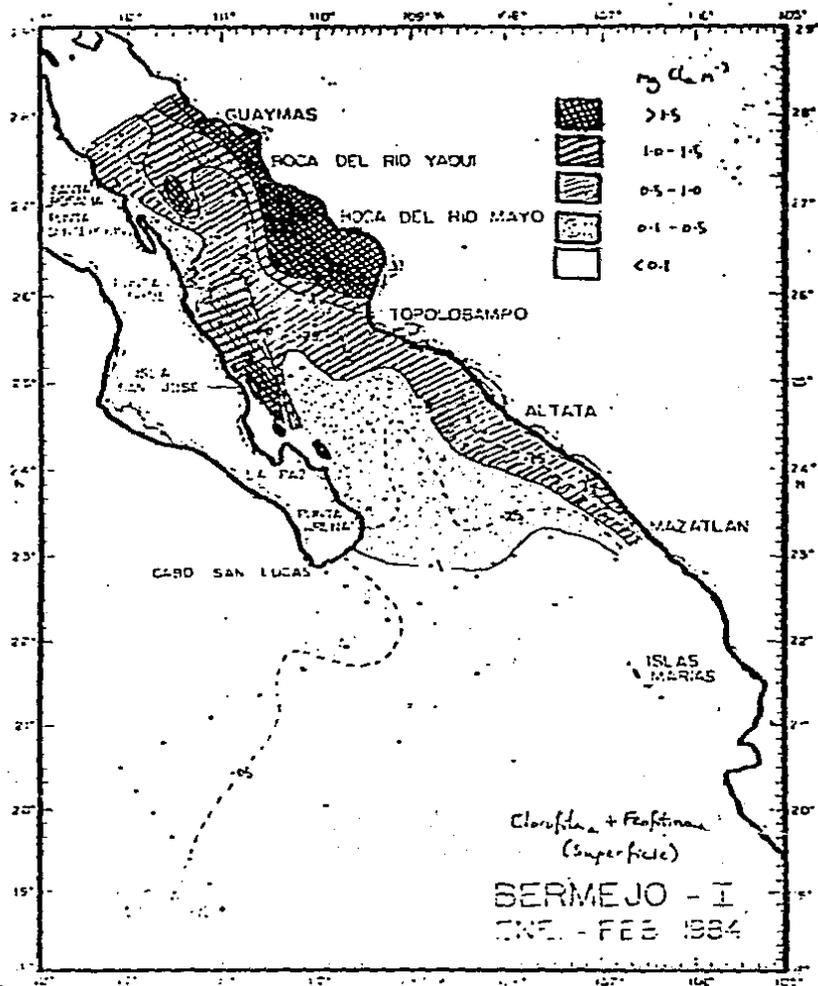


Fig. 4.72. Distribucion horizontal de clorofila "a" + fitoplancton "a" en superficie.

Aun mas, en aguas tropicales y subtropicales las manchas pueden ser mucho mas efimeras, 2 a 3 dias incluso, Mee (comunicacion personal).

En la Figura 4.72 pueden observarse dos áreas adicionales a la cuenca de Guaymas con concentraciones altas (manchas) de clorofila. Una de ellas se presenta en la costa occidental del Golfo a la altura del transecto II. Su origen puede ser también un proceso de afloramiento, tomando en cuenta que los vientos son variables en dirección. La Figura 4.65 que corresponde a la distribución de silicatos en el transecto II muestra una elevación de isolinéas, tampoco demasiado pronunciada pero si evidente, en la costa oeste del Golfo. Las distribuciones de nitratos y fosfatos en ese transecto son similares.

En la parte central del Golfo a la altura del transecto IV se observa otra mancha. Mee et al. (1985) atribuyen esto a un proceso advectivo procedente de la parte Norte del Golfo resultante de la intensa mezcla que ocurre en esta zona debido al alto rango de mareas. Las Fig. 4.73 y 4.74 son dos ejemplos de perfiles verticales para nitratos y silicatos respectivamente, de dos estaciones del crucero PUMA-8503, en los cuales puede observarse este efecto de mezclado. Los perfiles son más rectos y tienen valores superficiales más altos que los de la zona sur del Golfo y una nutriclina menos pronunciada. Los estudios realizados por Zavala (1986) con datos hidrográficos del BERMEJO I, no permiten confirmar este proceso de advección. El agua advectada debería formarse en una zona somera con profundidad menor a 300 m en la fosa de Salsipuedes, y observando los perfiles de presión vs temperatura, de presión vs salinidad y los diagramas TS del BERMEJO I, debería detectarse en los perfiles del transecto V a una profundidad entre 130 y 250 m, pero esto no sucede. Desgraciadamente no se muestreo la zona norte en el crucero BERMEJO I. El crucero PUMA-8503 se planeó para muestrear todo el Golfo, pero por problemas mecánicos en el buque no pudo completarse el muestreo.

Sin embargo, observando la distribución de nitratos del transecto VI y la distribución de fosfatos del transecto IV puede notarse claramente una elevación de isolinéas a la altura de las estaciones 36 y 24 respectivamente, que corresponden a la región donde se tiene la mancha de clorofila-a (ver Figuras 4.60 y 4.71). Las distribuciones horizontales de nitratos a 75 m (Figura 4.58), de silicatos a 75 m (Figura 4.63) y de fosfatos a 75 y 100 m (Figs. 4.67 y 4.68) tienen similitud entre ellas y con la de clorofila (Figura 4.72). Las distribuciones horizontales de nitratos y silicatos a 15 m (Figs. 4.57 y 4.62) aunque someras señalan un proceso advectivo procedente de la parte norte pues muestran plumas de mayor concentración en la parte superior.

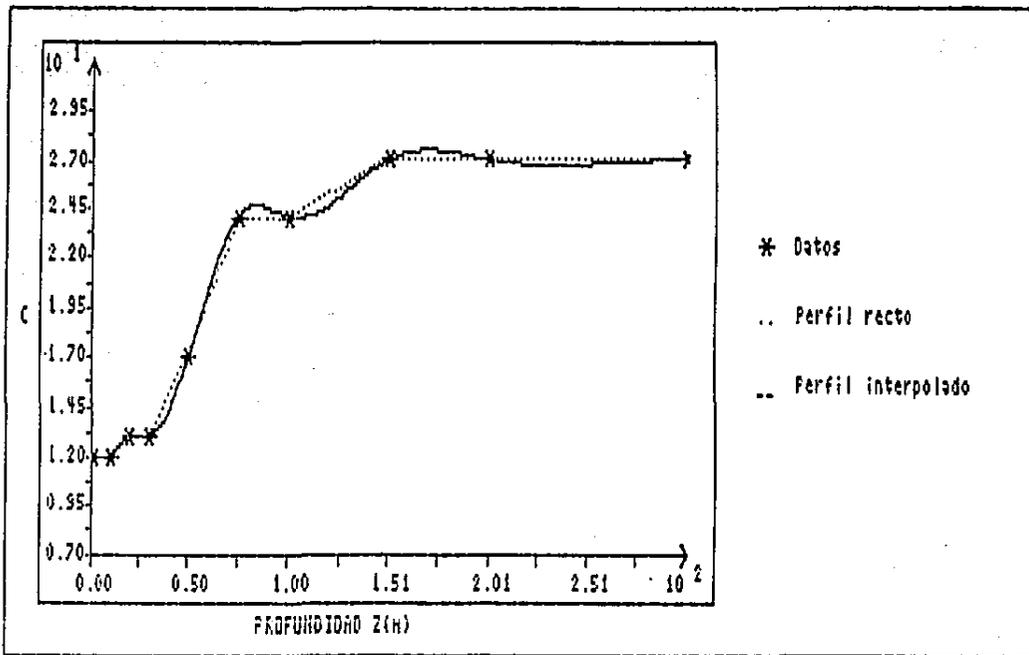


FIG. 4.75. Perfil de concentración ( $\mu\text{g-at NO}_3^- \text{-N/l}$ ) vs profundidad (m) para nitratos. E-50/25. Lat. =  $26^\circ 11.9' \text{ N}$ . Lon. =  $112^\circ 21.4' \text{ W}$ . Crucero PUMA-8503.

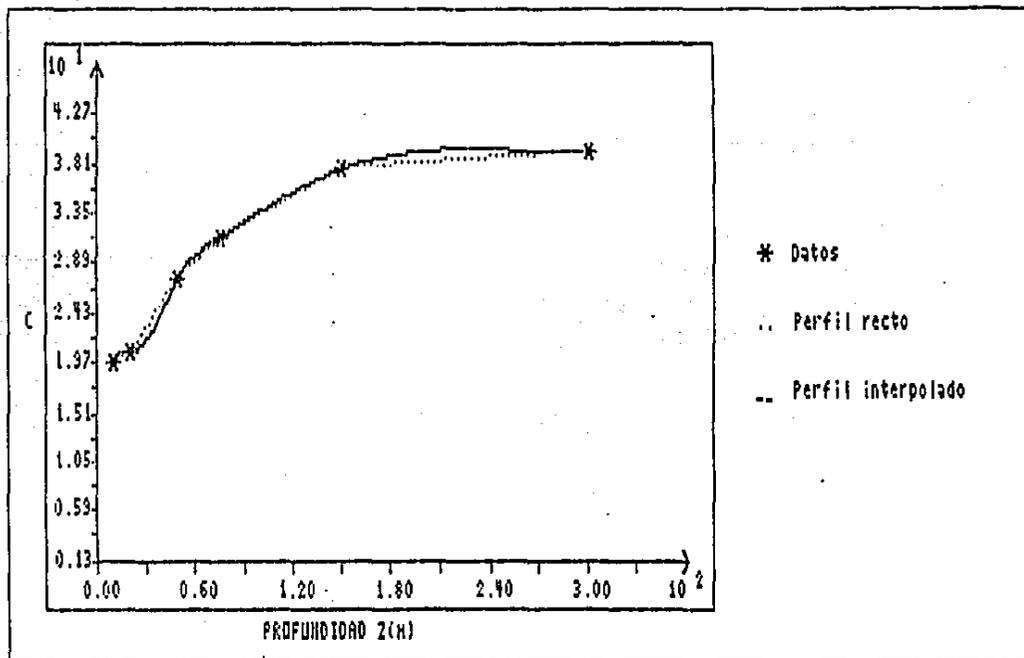


Fig. 4.74. Perfil de concentración ( $\mu\text{g/l Si(OH)}_4\text{-Si/1}$ ) vs profundidad (m) para silicatos. E-44.20. Lat.=  $28^{\circ}33.1'$  N. Lon.=  $112^{\circ}47.7'$  W. Crucero FUMA-8503.

Una situación similar se observa en la distribución horizontal de nitritos a 50 m (Figura 4.55). En esta zona superior perteneciente a la capa de mezcla se favorecen los movimientos advectivos horizontales, cuando se está en una fase de estratificación (Johnson et al., 1983).

De cualquier manera, las distribuciones de las concentraciones de nutrientes encontradas en el Golfo de California, ponen en evidencia la existencia de procesos de afloramiento y de advección horizontal, estos últimos producidos por el alto rango de mareas en el norte del Golfo, que tienen un efecto importante en la fertilización de las aguas de esta área marina.

### 5. COMENTARIOS FINALES.

Se ha establecido en este trabajo que para hacer estudios adecuados sobre algunos procesos oceanográficos, se requieren datos en abundancia y confiables. Con relación a los nutrientes, su análisis debe hacerse con equipo automatizado para satisfacer las condiciones de cantidad y calidad, porque este tipo de equipo permite el análisis inmediato de muchas muestras.

Entre los componentes importantes de los dispositivos de análisis automático se encuentran los circuitos analíticos de mezcla y reacción, que tradicionalmente se fabrican de vidrio. Este material es caro, tiene problemas de fricción y es más voluminoso. Construyendo los circuitos con acrílico, TFE y PE se redujo su costo y su tamaño y se disminuyó la fricción.

Se probaron y optimizaron las técnicas de análisis químico para cinco nutrientes, asociadas con los circuitos. Para 4 de los CA el cambio de materiales fue positivo, con las ventajas ya mencionadas. No ocurrió lo mismo con el CA de amonio, que funcionó mejor hidráulica y químicamente con serpentines de vidrio. El circuito para amonio construido con PE y acrílico también funciona, pero su vida útil es corta porque los reactivos de la técnica empleada son muy corrosivos. Para disminuir el problema que originan los volúmenes muertos mayores de los circuitos de vidrio, sin reducir la frecuencia de muestreo, sería necesario construir para amonio serpentines capilares, pero esto en lugar de abatir costos los aumentaría.

El CA para fosfatos construido con acrílico y TFE funciona bien. Sin embargo, otros componentes del sistema de análisis, como el baño de calentamiento y la celda de medición, que se fabrican también en vidrio, causan un problema específico de coque en este circuito, por fenómenos de adsorción, desorción y redisolución en las paredes de los componentes de vidrio. Esto lleva a considerar necesario para eliminar el problema, el cambio de material para los elementos mencionados, y sería una recomendación para un trabajo posterior a realizar.

La construcción de los CA con acrílico, TFE y PE no es difícil, y su funcionalidad es alta. El ahorro en costo es bastante considerable, lo que resulta importante para países con una economía castigada como el nuestro. Es posible construir detectores y otros componentes a un costo más reducido y con calidad similar. El campo de aplicación de los analizadores de flujo continuo es amplio, ya que pueden emplearse en cualquier área en donde se requieran análisis

químicos rápidos y precisos (análisis clínicos, de suelos, etc.).

El análisis de nutrientes con autoanalizadores es común en los estudios marinos. Por ejemplo, las distribuciones de las concentraciones de nutrientes en el Golfo de California están asociadas como ya se discutió, con algunos procesos dominantes en la zona, como son los afloramientos en las costas y la fertilización por efecto de mareas. Los perfiles de los transectos muestran levantamiento de isolíneas de concentración en ambas costas del Golfo atribuibles a afloramientos y las distribuciones horizontales presentan plumas de mayor concentración procedentes del norte del Golfo, las cuales se pueden explicar como procesos advectivos originados por el alto rango de mareas que ocurre en el área norte del Golfo de California.

Estos procesos de afloramientos y mareas, explican la alta fertilidad del Área de estudio y la gran abundancia de especies marinas de valor comercial. Por otra parte, para estos estudios es indispensable el empleo de autoanalizadores transportados por los buques de investigación oceanográfica, pues el almacenamiento de muestras y su análisis posterior en laboratorios terrestres da lugar a resultados erróneos, ya que con el almacenaje las concentraciones se alteran y la información obtenida pierde validez.

No existe un método de preservación seguro y se comprobó lo inconveniente de no analizar las muestras inmediatamente. Los nitritos y el amonio son químicamente inestables y es esencial su análisis inmediato. Para amonio se requieren cuidados especiales, que ya se indicaron, porque es muy fácil su contaminación. Los nitratos, fosfatos y silicatos también se alteran, en proporción directa al tiempo de almacenamiento. Sin embargo, el parámetro menos afectado, aun cuando también sufre alteraciones es el nitrato.

Para terminar, habría que señalar también que el autoanalizador que se montó fue usado para el análisis de muestras de varias campañas oceanográficas al Caribe Mexicano, para hacer estudios relativos al afloramiento del canal de Yucatán, y también se empleó para analizar muestras de la Laguna de Nichupté en Cancún, que corresponden a otros trabajos de investigación realizados en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología por investigadores y estudiantes y que son materia de tesis de doctorado y maestría.

## 6. CONCLUSIONES.

- 1.- Mediante el empleo de los materiales que ya se señalaron para la construcción de los circuitos analíticos, se obtuvieron las siguientes ventajas:
  - a.- Miniaturización del equipo, lo que permite un mejor control de la dispersión, al reducirse los volúmenes muertos.
  - b.- Eliminación de detergentes, que evita interferencias químicas y turbidez y reduce el costo del análisis.
  - c.- Disminución del costo de fabricación. La reducción de este costo es de un orden de magnitud. El costo promedio de cada CA fue de \$50,000.00 MN, mientras que los circuitos correspondientes cotizados por Technicon, tenían un valor de \$500,000.00 MN c/u (en 1985).
- 2.- Para cuatro CA la sustitución de materiales fue conveniente. La técnica de amonio, sin embargo, funcionó mejor con el circuito convencional de vidrio.
- 3.- Las técnicas de análisis automatizado para nutrientes que se comprobaron y optimizaron y que se asocian a los CA construidos tienen características de precisión, rango, tasa de muestreo, etc. similares y en algunos casos mejores que las desarrolladas por otros autores.
- 4.- El autoanализador montado y construido funcionó de manera continua y con éxito en las dos últimas campañas oceanográficas en las que se utilizó (PROIBE V(86) y SURCAY I(89)).
- 5.- El efecto de congelar muestras para preservarlas produce alteraciones muy claras en nitritos, silicatos y fosfatos, y alteraciones menores en nitratos. El efecto es proporcional al tiempo de almacenamiento, por lo que se recomienda el análisis inmediato de las muestras.
- 6.- En caso de requerirse la preservación se recomienda emplear recipientes de vidrio para nitritos y fosfatos, y de PVC para silicatos. Para nitratos pueden usarse ambos.
- 7.- Con relación al estudio del Golfo de California, se encontró lo siguiente:
  - a.- Las distribuciones de nutrientes ejemplificadas con

la distribución de fosfatos para el transecto III y la distribución de silicatos para el transecto II, son indicativas de procesos de afloramiento en las costas oriental y occidental del Golfo, respectivamente.

- b.- El afloramiento de la costa oriental es más intenso y está más extendido, como se observa en la distribución superficial de clorofila-a + feofitina-a y en las distribuciones horizontales de nitratos, fosfatos y silicatos.
- c.- Las distribuciones para fosfatos y nitratos de los transectos IV y VI respectivamente, y las distribuciones horizontales de nitratos y silicatos a 15 m. y de nitritos a 50 m., parecen indicar un proceso de fertilización por efecto de las mareas en la zona norte del Golfo. Sin embargo, para una comprobación del fenómeno se requieren estudios con parámetros conservativos (p. ej. la relación nitrato-oxígeno disuelto [NO<sub>3</sub>]) y realizar muestreos cubriendo todo el Golfo.

## 7. LITERATURA CITADA.

- Akira, O., 1978. A reactivation solution for a copperized cadmium column in the automatic determination of nitrate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 99: 375-377.
- Alvarez-Borrego, S., 1983. Gulf of California. En: B. Ketchum Editor, *Ecosystem of the World*, 26, Estuaries and Enclosed Seas, Elsevier, Amsterdam, 427-450.
- Alvarez-Borrego, S., J.A. Rivera, G. Gaxiola C.; M.J. Acosta R. & R.A. Schwartzlose, 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5(2): 53-71.
- Alvarez-Borrego, S. & L.D. Mee, 1983. Quimica marina, contaminación y producción primaria. En: A. Ayala-Castañares F. Phleger & R. Schwartzlose Editores, *Simposio El Golfo de California: Origen, Evolución, Aguas, Vida Marina y Recursos*, Univ. Nal. Auton. México.
- Armstrong F.A.J. & E.C. LaFond, 1966. Chemical nutrient concentrations and their relationship to internal waves and turbidity off Southern California. *Limnol. Oceanogr.*, 11(4): 538-547.
- Aoki, T., S. Uemura & M. Munemori, 1983. Continuous flow fluorometric determination of ammonia in water. *Anal. Chem.*, 55: 1620-1622.
- Ardeev, A.I. & I.M. Beloussev, 1971. On the geomorphology of the Caribbean Sea and the Gulf of Mexico. *Coloquio sobre Investigaciones y Recursos del Mar y Regiones Adyacentes*, UNESCO: 215-224.
- Barberan, J., A. Gallegos, A. Fernández, F. Ruiz, A. Padilla, S. Czitrom & M.A. Alatorre, 1986. Observaciones oceanográficas en el Golfo de California y Áreas adyacentes, enero-febrero 1984. *Cuadernos Técnicos Inst. Cienc. del Mar y Limnol.*, Univ. Nal. Auton. Mexico, serie B, 1: 1-177.
- Beecher, G.R., K.K. Stewart & F.E. Hare, 1975. Automated high-speed analysis of discrete samples. Use of nonsegmented continuous flow. *Nutr. Clin. Nutr.*, 1: 411-421.
- Bendschneider, K. & R.J. Robinson, 1952. A new spectrophotometric determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11: 87-96.
- Barberian G.A. & R.B. Starr, 1978. The circulation between the Cayman Sea and the Gulf of Mexico as deduced from

- nutrient distributions. ICCRA-II Simposio sobre adelantos en las Investigaciones Marinas en el Caribe y Regiones Adyacentes (1976), FAO, Informes de Pesca, No.200 (suplemento): 255-266.
- Betteridge, D., E.L. Dagless, B. Fields & N. Graves, 1978. A highly sensitive flow-through phototransducer for unsegmented continuous-flow analysis demonstrating high speed spectrophotometry at the parts per  $10^{-9}$  level and a new method of refractometric determinations. *Analyst*, 103: 897-908.
- Brewer, P.G. & J.P. Riley, 1965. The automatic determination of nitrate in seawater. *Deep-Sea Res.*, 12: 765-772.
- Brewer, P.G. & J.P. Riley, 1966. The automatic determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to seawater. *Anal. Chim. Acta*, 35: S14-S19.
- Burden, R.L. & J.D. Fairres, 1984. *Numerical Analysis*. 3rd. ed., Prindle, Weber & Schmidt Editors, Boston, U.S.A., cap. 3, sec. 3.6, pp. 117-135.
- Chan, K.M. & J.P. Riley, 1966. The automatic determination of phosphate in seawater. *Deep-Sea Res.*, 13: 467-471.
- Crowther, J. & J. Evans, 1980. Automated distillation-spectrophotometry procedure for determining ammonia in water. *Analyst*, 105: 841-848.
- Cushing, D.H., 1962. Patchiness. *Rapp. Proc.-Verb. Cons. int. Explor. Mer*, 153: 152-164.
- Folkard, A.R., 1978. Automatic analysis of seawater nutrients. Fisheries Research Technical Report 46, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Lowestoft, U.K., 23 pp.
- Froelich, P.N. & M.E. Pilson, 1978. Systematic absorbance errors with Technicon AutoAnalyzer-II colorimeters. *Water Res.*, 12: 599-603.
- Gaxiola C, G., S. Alvarez-Borrego & R.A. Schwartzlose, 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5(2): 25-40.
- Gendrop, F.V., M. de J. Acosta & R.A. Schwartzlose, 1978. Distribución horizontal de clorofila "a" durante la primavera en la parte norte del Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 5(1): 71-89.
- Gilmartin, M., 1967. Changes in inorganic phosphate concen-

- tration during seawater sample storage. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 325.
- Goldman, J.C., J.J. McCarthy & D.G. Peavey, 1979. Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic waters. *Nature*, 279: 210-215.
- González-L., A., 1989. Hidrología y nutrientes en la Laguna Bojórquez en Cancún, Q. Roo. Tesis de Maestría en Ciencias del Mar. U.A.C.P. y P. del C.C.H. Univ. Nal. Autón. México.
- Grasshoff, K., 1966. Automatic determination of fluoride, phosphate and silicate in sea water. *Advances in Automated Analysis*. Mediad Inc., New York, pp. 304-307.
- Grasshoff, K., 1983. Filtration and storage. En: K. Grasshoff, M. Ehrhardt & K. Kremling (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*. 2nd. edn., Verlag Chemie, Weinheim, pp. 21-31.
- Grasshoff, K. & H. Johannsen, 1972. A new sensitive and direct method for the automatic determination of ammonia in sea water. *J. Cons. Int. Explor. Mer*, 34: 516-521.
- Hansen H.P. & K. Grasshoff, 1983. Automated chemical analysis. En: K. Grasshoff, M. Ehrhardt & K. Kremling (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*, 2nd. edn., Verlag Chemie, Weinheim, pp. 347-379.
- Head, P.C., 1971. An automated phenolhypochlorite method for the determination of ammonia in sea water. *Deep-Sea Res.*, 18: 531-532.
- Henriksen, A., 1965a. An automatic method for determining low-level concentrations of phosphates in fresh and saline waters. *Analyst*, 90: 29-34.
- Henriksen, A., 1965b. An automatic method for determining nitrate and nitrite in fresh and saline waters. *Analyst*, 90: 83-88.
- Henriksen, A. & A.R. Selmer-Olsen, 1970. Automatic methods for determining nitrate and nitrite in water and soil extracts. *Analyst*, 95: 514-518.
- Jenkins, D., 1968. Trace inorganics in water. *Adv. in Chem. Ser.* 73(16): 265-280.
- Johnson, K.S., R.L. Petty, B.B. Prezelin & J.L. Cox, 1983. The distribution of nitrate, chlorophyll fluorescence and primary productivity across a thermal front in the

- Santa Barbara Channel. Mar. Scien. Inst., Univ. of Calif., Santa Barbara, Calif.
- Kamphake, L.J., S.A. Hannah & J.M. Cohen, 1967. Automated analysis of nitrate by hydrazine reduction. *Water Res.*, 1: 205-216.
- Koike, I., K. Furuya, H. Otsu, T. Nakai, T. Memoto & A. Hattori, 1982. Horizontal distributions of surface chlorophyll a and nitrogenous nutrients near Bering Strait and Unimak Pass. *Deep-Sea Res.*, 29(2A): 149-155.
- Le Corre, P. & P. Treguer, 1978. Dosage de l'ammonium dans l'eau de mer: comparaison entre deux méthodes d'analyse automatique. *J. Cons. Int. Explor. Mer*, 38: 147-153.
- Loder, T.C. & P.M. Glibert, 1977. Blank and salinity corrections for automated nutrient analysis of estuarine and seawaters. U.N.H. Sea Grant No. UNH-SG-JR-101 y WHOI No. 3897, 29 pp.
- Lorenzen, C.J., 1967. Vertical distribution of chlorophyll and phaeo-pigments: Baja California. *Deep-Sea Res.*, 14: 735-745.
- Lozano, A.E. & M. Merino, 1985. Solicitud de uso de buque B/O Justo Sierra para crucero PROIBE-IV. Inst. Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Auton. Mexico.
- Macdonald, R.W. & F.A. McLaughlin, 1982. The effect of storage by freezing on dissolved inorganic phosphate, nitrate and reactive silicate for samples from coastal and estuarine waters. *Water Res.*, 16: 95-104.
- Mee, L.D., 1986. Continuous flow analysis in chemical oceanography: principles, applications and perspectives. *The Scien. of the Tot. Environ.*, 49: 27-87.
- Mee, L.D., A. Ramirez-Flores, F. Flores-Verdugo & F. Gonzalez-Farias, 1985. Coastal upwelling and fertility of the Southern Gulf of California: impact of the 1982-1983 ENSO event. *Tropical Ocean-atmosphere newsletter*, 31: 9-10.
- Mee, L.D., J.M. Rivero R., M.A. Alatorre M. & M. Merino I., 1987. Manual de técnicas de análisis de flujo segmentado para nutrientes en agua de mar. Univ. Nat. Auton. Mexico, inédito.
- Merino, M., 1986. Aspectos de la circulación costera superficial del Caribe Mexicano con base en observaciones utilizando tarjetas de deriva. *An. Inst. Cienc. del Mar*

- Molinari, R.L., 1978. An overview of the Caiman Sea. Gulf of Mexico. Circulation based on CICAR survey month and other data. ICCRA-II Simposio sobre adelantos en las Investigaciones Marinas en el Caribe y Regiones Adyacentes (1976), FAO, Informes de Pesca, No.200 (suplemento): 103-118.
- Murphy, J. & J.P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27: 31-36.
- Nelepo, B.A., V.N. Stepanov, R.P. Bulatov & M.M. Domanov, 1978. Soviet investigations of the dynamics and properties of the waters of the Caribbean Sea and Gulf of Mexico. ICCRA-II Simposio sobre adelantos en las Investigaciones Marinas en el Caribe y Regiones Adyacentes (1976), FAO, Informes de Pesca, No. 200 (suplemento): 119-131.
- Olsen, R.J., 1980. Phosphate interference in the cadmium reduction analysis of nitrate. Limnol. Oceanogr., 25: 758-760.
- Parsons, T.R., M. Takahashi & B. Hargrave, 1984. Biological oceanographic processes. 3rd. edn., Pergamon Press, Oxford, U.K., 330 pp.
- Reusch Berg, B. & M.I. Abdullah, 1977. An automatic method for the determination of ammonia in sea water. Water Res., 11: 637-638.
- Riley, J.F., 1975. Analytical Chemistry of sea water. En: J. P. Riley & G. Skirrow (Eds.), Chemical Oceanography, Vol. 3, 2nd. edn., Academic Press, London, pp. 193-514.
- Riley, R.T. & M.C. Mix, 1981. An ion-exchange technique for concentrating ammonia from small volumes of seawater. Mar. Chem., 10: 159-164.
- Roden, G.I. & I. Emilsson, 1985. The physical oceanography of the Gulf of California. En: A. Ayala-Castañares, F. B. Phleger & R.A. Schwartzlose (Eds.), The Gulf of California, Univ. Nal. Autón. México.
- Ruiz-Rentería, F., 1979. Upwelling north of the Yucatan Peninsula. Tesis de Maestría. Dept. of Oceanogr. Texas A. & M. University, Texas.
- Růžička, J. & E.H. Hansen, 1975. Flow injection analysis I. New Concept of fast continuous flow analysis. Anal.

Chim. Acta, 78: 145-157.

- Růžička, J. & E.H. Hansen, 1981. Flow injection analysis. Wiley-Interscience, New York, 207 pp.
- Skeggs, L.T., 1957. Automatic method for colorimetric analysis. Am. J. Clin. Pathol., 28: 311-322.
- Slawyk, G. & J.J. McIsaac, 1972. Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. Deep-Sea Res., 19: 521-524.
- Smith, S.V., 1984. Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment. Limnol. Oceanogr., 29(6): 1149-1160.
- Soldórzano, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypochlorite method. Limnol. Oceanogr., 14: 799-801.
- Spencer, C.P., 1975. The micronutrient elements. En: J. P. Riley & G. Skirrow (Eds.), Chemical Oceanography, Vol. 2, 2nd. edn., Academic Press, London, pp. 245-300.
- Stanton, M.P., 1974. Simple, efficient reduction column for use in the automated determination of nitrate in water. Anal. Chem., 46: 1616-1618.
- Steele, J.H. Editor, 1977. Spatial pattern in plankton communities. Plenum Press, New York, 470 pp.
- Stephens, K., 1970. Automated measurement of dissolved nutrients. Deep-Sea Res., 17: 393-396.
- Strickland, J.D.H. & T.R. Parsons, 1968. A practical handbook of seawater analysis. Bull. 167, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 310 pp.
- Taylor, G.I., 1954. The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. Proc. Royal Soc. London, A223: 446-468.
- Treguer, P. & P. Le Corre, 1974. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. Laboratoire d'Océanologie Chimique, Université de Bretagne Occidentale. Brest, 58 pp.
- Treguer, P. & P. Le Corre, 1979. The ratios of nitrate, phosphate, and silicate during uptake and regeneration phases of the Moroccan upwelling regime. Deep-Sea Res., 26A: 163-184.

Verdouw, H., C.J.A. Van Echteld & E.M.J. Dekkers, 1978. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. Water Res., 12: 399-402.

Zavala-Hidalgo, J., 1986. Estudio de la circulación en la zona sur del Golfo de California mediante el método inverso. Tesis profesional. Fac. de Ciencias. Univ. Nal. Autónoma. México.