

33 CH  
BIBLIOTECA  C. QUIMICAS

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA U.N.A.M.

ESCUELA DE QUIMICA

COMPARACION DE METODOS EN LA DETERMINACION DE  
OXIGENO DISUELTO

TESIS PARA OPTAR POR EL  
TITULO DE QUIMICO

LUIS CARLOS BELTRAMI ZAVATARELLI

MEXICO, 1964



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA**

**INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**COMPARACION DE METODOS EN LA DETERMINACION DE  
OXIGENO DISUELTO**

**TESIS PARA OPTAR POR EL  
TITULO DE QUIMICO**

**LUIS CARLOS BELTRAMI ZAVATARELLI**

**MEXICO. 1964**

A MIS PADRES Y HERMANA

AL R.P. LUIS VERA S.J.

Quiero expresar mi agradecimiento al I.Q. Alejandro Purón de la Borbolla, Director de la Escuela de Química de la - Universidad Iberoamericana, por sus acertados consejos. A los Sres. I.Q. y Q. Francisco Farré Torá e I.Q. Enrique Villareal, por la valiosa ayuda prestada para realizar este trabajo, así como a la Comisión Federal de Energía Nuclear y a la Dirección de Higiene Industrial por su desinteresada colaboración en la realización del presente estudio.

## SUMARIO

- Capítulo I: Introducción
- a. Antecedentes históricos
  - b. Generalidades
- Capítulo II: Método de Winkler
- a. Teoría
  - b. Reacciones
  - c. Reactivos
  - d. Procedimiento
- Capítulo III: Método Polarográfico
- a. Teoría General
  - b. Reactivos
  - c. Procedimientos
- Capítulo IV: Electrodo de Clark, construcción y operación del mismo
- a. Descripción del electrodo
  - b. Construcción del electrodo
  - c. Descripción del "Electropode"
  - d. Principios de operación del electrodo de Clark
  - e. Reacciones
  - f. Difusión del oxígeno
  - g. Otros factores
- Capítulo V: Parte experimental, resultados y conclusiones.
- Apéndice I: Curvas y gráficas de interés.
- Apéndice II: Referencias bibliográficas mencionadas
- Apéndice III: Bibliografía sobre determinación de oxígeno.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION:

Desde hace muchos años se ha estado buscando un método eficaz y rápido para determinar la presión parcial del oxígeno en los diferentes medios en que puede encontrarse. En 1888, Winkler (1) dió a conocer un método que ha perdurado hasta la actualidad. Se han establecido un gran número de modificaciones a este método por muy diversos autores, ampliándose con ello, enormemente su campo de aplicación. Sin embargo, desde el aparecimiento de la polarografía como método analítico, una gran porción de las investigaciones que tratan con determinaciones de oxígeno se han llevado a cabo por este método electroquímico. A pesar de ésto, varios autores continuaron sus trabajos en la determinación de oxígeno, por medios puramente químicos, obteniéndose así, métodos sumamente sensibles, precisos y especializados (2).

Aún el método polarográfico de la gota de mercurio, tropezaba con muchas dificultades, sobre todo cuando se trataba de aplicar en investigaciones de carácter biológico, y se llevaron a cabo muchas tentativas para poder aplicarlo con éxito en este campo; entre ellas ocupan lugar destacado, las de Beecher (3) y Berggren (4), para poder usar este tipo de electrodo en mediciones de sangre. Bartels (5) fué el primero en aplicar el microelectrodo rotante

de platino, con bastante éxito.

Como quiera que fuese, siempre se tenían que vencer infinidad de dificultades al aplicar los métodos con esos electrodos, y no siempre se tenía el caso de una buena estabilidad del sistema y reproducibilidad en las mediciones.

Giguère y Lauzier, (6,7) describen la aplicación, tanto del electrodo de mercurio goteante, como la del microelectrodo de platino, ya fuera éste rotante o estacionario, para determinar oxígeno disuelto en agua. Sus sistemas desgraciadamente no son aplicables como métodos de campo, ya que tienen ciertas limitaciones como son su temperatura no compensada, su sensibilidad al flujo, etc.

Olson, Brackett y Crickard (8) pudieron eliminar muchas de las limitaciones que tienen los microelectrodos sólidos, alimentándoles una corriente alterna de onda cuadrada, de frecuencias entre 5 y 10 ciclos por minuto y observando la corriente que fluía al final de cada pulsación negativa. Esta corriente alterna servía para eliminar los posibles depósitos e impurificaciones que se hubiesen formado en la superficie del electrodo; esto equivale a un pretratado del electrodo, inmediatamente antes de cada período de uso.



Algunas otras dificultades las lograron evitar Davies y Brink (9) al cubrir el electrodo de alambre de platino con una membrana de colodión. Clark complementó esta idea, pero no obstante seguía usando microelectrodos sólidos, los cubría con membranas semi-porosas, permeables al oxígeno principalmente; usó un electrodo de este tipo para efectuar mediciones de la tensión de oxígeno en la aorta de un perro; presentando valores constantes en la corriente de difusión que transmitía, al menos durante ciertos períodos. Varios autores, basándose en las experiencias de Clark y colaboradores (10, 11) han construido electrodos semejantes, y reportan resultados satisfactorios.

La finalidad de este trabajo es, como su título lo indica, establecer una comparación entre los tres métodos más usados para determinar oxígeno disuelto, a saber el de Winkler, el polarográfico y el amperométrico usando un electrodo de Clark. Se decidió hacer este trabajo comparativo, ya que no se tiene conocimiento de que exista otro que incluya estos mismos métodos, y debido a la gran importancia que ha cobrado el método de Clark.

La determinación del oxígeno es de gran importancia en muchos compos; a continuación se mencionan algunas de las principales aplicaciones:

Las determinaciones típicas de oxígeno disuelto, incluyen:

**Alimentos y Bebidas:** Protección contra cambios de color, olor y sabor debidos a la acción oxidante del oxígeno.

**Petróleo:** Evitar la formación de hidrocarburos oxigenados que envenenan a los catalizadores y reducen la eficiencia de cambiadores de calor. Detectar el oxígeno que puede producir gomas en diferentes tipos de combustibles y solventes.

**Desechos Industriales:** Mantener el contenido de oxígeno disuelto dentro de los niveles prescritos por los códigos de higiene industrial. Asegurar la reducción aeróbica de los residuos.

Las determinaciones de oxígeno al estado gaseoso, incluyen:

**Control de combustión:** Analizando el contenido de oxígeno en los gases de combustión, se puede regular la cantidad de combustible, para obtener así una combustión más perfecta.

**Seguridad:** Evitar la presencia de oxígeno en atmósferas peligrosas.

**Proyectos Especiales:** Admonitar el oxígeno en la respiración, como por ejemplo en simulación y verdadero trabajo espacial, etc.

**Fisiología:** Para controlar el índice de acidosis-alkalosis en estados patológicos del organismo que sufre desequilibrio de gases.

## CAPITULO II

### METODO DE WINKLER: (12)

En 1888, cuando Winkler se propuso establecer sus famosos métodos analíticos para determinaciones de gases, instituyó un método para determinar oxígeno (1), el cual es de muy amplia aplicación aún en la actualidad. Posteriormente se aplicó este método para determinar oxígeno disuelto en cualquier medio líquido en que se presente. Se han establecido diferentes modificaciones al método original, según la composición de la muestra en sí (13); sin embargo la técnica básica es común a todas ellas.

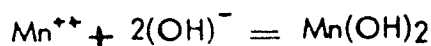
Se basa este método en la oxidación del hidróxido manganeso en medio fuertemente alcalino. Al acidificarse el medio, en presencia de iones yoduros, el ácido metamangánico se disuelve liberando yodo, en cantidad equivalente a la del oxígeno presente en la muestra. El yodo es a su vez titulado por el procedimiento usual del tiosulfato de sodio, usando engrudo de almidón como indicador de viraje final.

Hay varios iones que interfieren, debido a sus características químicas (oxidantes y reductores), o bien a sus características físicas, como por ejemplo la acción enmascarante de los materiales en suspensión, por oclusión

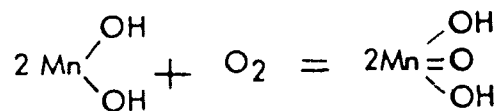
o absorción del yodo liberado. Los iones oxidantes interfieren, ya que transforman los yoduros en yodo, dando resultados elevados. Este tipo de iones incluye los iones férricos, hipocloritos, halogenuros, etc. La acción de los iones reductores, entre los que ocupa lugar preponderante la materia orgánica, reducen el yodo a yoduros, dando resultados más elevados que los reales.

### REACCIONES (17, 18):

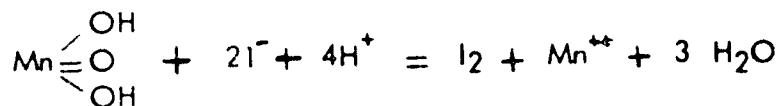
a. Precipitación de hidróxido manganeso, en medio fuertemente básico:



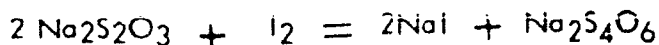
b. Oxidación del mismo por el oxígeno disuelto, con formación del ácido metamangánico, o dióxido de manganeso hidratado:



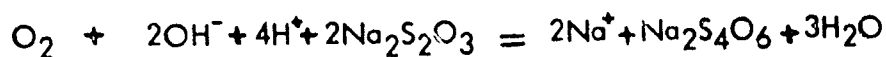
c. Liberación del yodo en medio ácido



d. Titulación del yodo con tiosulfato, con formación de tetrationato



Sumando las cuatro reacciones anteriores tenemos:



## REACTIVOS:

### 1. Solución de sulfato manganoso:

La cantidad a solubilizar, depende de las moléculas de agua de cristalización que contenga la sal, ya que éstas pueden ser 4, 2 o bien 1. En el primer caso, si contiene 4 moléculas, se diluyen en cuanto baste para un litro, 480 gramos de sal. Teniendo dos moléculas de agua de cristalización, la cantidad que se disolverá serán 400 gramos. En el presente estudio, se disponía de la sal con una molécula de agua de cristalización de la cual se pesaron 364 gramos y se aforaron a un litro con agua destilada. Si no se conociera la fórmula constitutiva de la sal, se puede preparar una solución de concentración equivalente, ajustando su densidad a 1.27, medida a 20°C.

### 2. Solución de yoduro alcalino:

Se disuelven 700 gramos de Potasio y 150 de Yoduro de Potasio en un poco de agua destilada, aforándose a un litro. Se pueden usar sales de sodio en lugar de las de potasio.

### 3. Solución de almidón:

Una emulsión de 5 gramos de almidón soluble y 15 mililitros de agua

fría, se añade a un litro de agua hirviente, se deja hervir otro poco y se retira del fuego dejándola enfriar. Esta solución se conserva con unas gotas de tolueno. Se usó sólo el líquido sobrenadante.

#### 4. Solución de tiosulfato sódico:

La solución a usarse debe ser 0.025 N. La forma más conveniente de prepararla es a partir de una solución tipo 1 N. Esta solución se prepara disolviendo 248.2 gramos de tiosulfato sódico pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), en agua fría recién hervida, y aforando a un litro. Como esta solución necesita un conservador, se usó cloroformo (5 ml).

A partir de ésta se preparó otra diluida, 0.025N, diluyendo 25 mililitros de la anterior a un litro. Esta normalidad es muy conveniente, especialmente en trabajos de rutina, ya que un mililitro de esta solución equivale a 0.2 miligramos de oxígeno. En caso de no conocerse exactamente la normalidad del tiosulfato, se titula con solución de biyodato (14).

#### PROCEDIMIENTO:

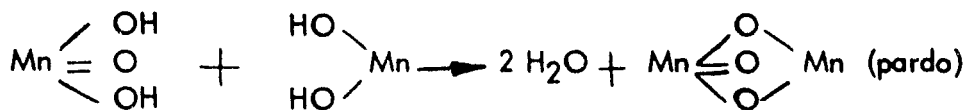
El muestreo se hace en frascos de tapón esmerilado, de ajuste perfecto. Se usaron frascos de 250 mililitros, en los cuales se tomaban sólo 244 mililitros de muestra. Se añadían luego 2 mililitros del sulfato manganoso, y dos del yoduro alcalino, en ese orden; estos reactivos deben añadirse con pipeta,

la punta de la cual deberá estar sumergida en la muestra, para evitar burbujas. A continuación se rociaba el espacio vacío con nitrógeno, para desalojar el aire, tapándose luego el frasco. Se agitaba el contenido de éste por inversiones en su posición, varias veces. Se dejaba reposar hasta que el precipitado se asentaba en su mayor parte, volviéndose a agitar, por nuevas inversiones del recipiente. Se dejaba reposar de nuevo, y una vez que el líquido sobrenadante alcanzara un volumen de 100 mililitros aproximadamente, se añadían 2 mililitros de ácido sulfúrico conc. dejándolo resbalar por el cuello del frasco. Se tapaba de nuevo, debiendo estar totalmente lleno ahora el frasco, y se agitaba de la manera descrita hasta disolución total del precipitado. Si se desean titular 200 ml de la muestra original, se puede calcular a cuantos mililitros equivalen del frasco de 250 ml, con la siguiente fórmula:

$$200 \frac{250}{250 - 6} = 203 \text{ ml}$$

Esta es la corrección correspondiente a los 6 ml de reactivos añadidos.

El precipitado que se forma es blanco, pero inmediatamente se torna de color parduzco. Esto se debe al carácter anfotérico del manganeso, el cual forma manganito manganeso, insoluble y de color pardo:



En medio ácido, se disocia esta sal, liberando ácido metamangánico, el cual, como se indicó ya entre las reacciones, reacciona a su vez con el yodo en forma cuantitativa. El ácido metamangánico es soluble.

A la cantidad por titular se le agrega poco a poco la solución de ti sulfato, y cuando ha alcanzado un color paja pálido, se agrega el indicador de almidón, y se lleva la titulación hasta la desaparición del color azul. Se debe tomar como punto final la primera desaparición del color azul, ya que en presencia de nitritos o de sales férricas, por su acción catalítica, puede reaparecer el color azul (15).

Ya que en este estudio no se trató más que con agua destilada, no se observó este efecto.

Se consideró que este método, dadas las facilidades de que se dispo nían era el más indicado, pero hay otro metodo con un colorante orgánico, asimismo sumamente sensible (2).



### CAPITULO III

#### METODO POLAROGRAFICO (18):

El método polarográfico en sí, se basa en el estudio de las variaciones en la intensidad de corriente que se producen al paso de la electricidad a través de un electrólito cuando a los electrodos de la celda correspondientes se aplica un potencial progresivamente creciente desde 0 hasta 2V, por ejemplo. Esto implícitamente significa una electrólisis a voltaje variable en una celda consistente en un electrodo de mercurio goteante, naturalmente pequeño, y así, fácilmente polarizable, y otro electrodo, formado por un charco de mercurio, no polarizable, debido a la baja densidad de corriente que lo atraviesa; electrólisis en la que se lleva a efecto una reducción catódica (o un fenómeno anódico en algunos casos) de algunas de las sustancias contenidas en la celda. Como consecuencia de lo anterior, la solución en la celda es un conductor de segunda clase, y por tanto no sigue exactamente la ley de Ohm, por lo cual su verificación de la intensidad, al aumentar progresivamente el potencial, no es de ninguna manera ideal, debiéndose las alteraciones de aquella a la naturaleza de los procesos de depolarización que se verifican en los electrodos.

Así pues, si en una solución existen diferentes iones con potencial de

reducción característico, al efectuarse el proceso eléctrico-polarográfico, es decir al introducir un electródo cuyo potencial negativo, con respecto al de la solución, se va aumentando paulatinamente, se observa que aquellos cationes más fáciles de reducir, serán los primeros en depositarse, en tanto que los demás lo irán haciendo a medida que se vaya incrementando el potencial del electrodo.

Por otra parte, en virtud del consumo de electrones en el catodo durante la reducción, éstos fluyen con mayor rapidez hacia él, por el circuito, incrementándose la intensidad de la corriente, con la consiguiente depolarización del electrodo, aumento que se manifestará siempre que se alcance el potencial catódico correspondiente a la reducción de un catión. Una vez que se rebasa este potencial, y mientras no se alcance el correspondiente a otro catión, la intensidad no sufrirá incremento alguno, o si acaso muy ligero, aún cuando la tensión siga incrementándose, y de aquí que una curva "polarográfica" de un electrólito con varios cationes susceptibles de reducción, presente un trazado escaleriforme.

En tal virtud se puede identificar un elemento, dando el voltaje de reducción que arroje la curva polarográfica. Además es demostrable que la intenalidad de la corriente, representada por la altura de la onda, la cual está

reducción característico, al efectuarse el proceso eléctrico-polarográfico, es decir al introducir un electródo cuyo potencial negativo, con respecto al de la solución, se va aumentando paulatinamente, se observa que aquellos cationes más fáciles de reducir, serán los primeros en depositarse, en tanto que los demás lo irán haciendo a medida que se vaya incrementando el potencial del electrodo.

Por otra parte, en virtud del consumo de electrones en el cátodo durante la reducción, éstos fluyen con mayor rapidez hacia él, por el circuito, incrementándose la intensidad de la corriente, con la consiguiente depolarización del electrodo, aumento que se manifestará siempre que se alcance el potencial catódico correspondiente a la reducción de un catión. Una vez que se rebasa este potencial, y mientras no se alcance el correspondiente a otro catión, la intensidad no sufrirá incremento alguno, o si acaso muy ligero, aún cuando la tensión siga incrementándose, y de aquí que una curva "polarográfica" de un electrólito con varios cationes susceptibles de reducción, presente un trazado escaleriforme.

En tal virtud se puede identificar un elemento, dando el voltaje de reducción que arroje la curva polarográfica. Además es demostrable que la intensidad de la corriente, representada por la altura de la onda, la cual está

definida en el más favorable de los casos como la diferencia de nivel entre las dos ramas horizontales de un escalón del polarograma, es directamente proporcional a la concentración del ión correspondiente en la solución, con lo que se concluye que dentro de determinadas condiciones, el ANALISIS POLAROGRAFICO, incluye determinaciones cuali- y cuantitativas simultáneamente.

Para la determinación cualitativa se hace necesario, determinar el voltaje con respecto al E.S.C. (Electrodo saturado de calomel), ya que dentro de los datos de la bibliografía, así se exige; en cambio el análisis cualitativo, se lleva a efecto de manera comparativa, por lo cual lo único necesario es conocer con la mayor precisión posible y siempre a un voltaje fijo, el valor de la corriente de difusión, dada por "la altura de onda".

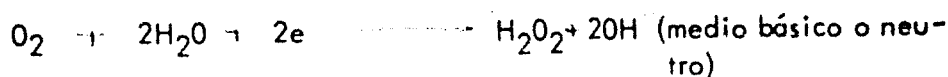
Entre los problemas prácticos de realización de este método analítico, quizá el más importante es el fenómeno de "máxima"; el cual se presenta como una falsa elevación de la corriente con respecto al voltaje considerado, con lo cual, naturalmente, se alteran los resultados, sobre todo en la zona inicial del polarograma (Bajos voltajes).

Con frecuencia se obtiene en los polarogramas una máxima que se debe al bajo potencial de descomposición o reducción del oxígeno, y por ello re

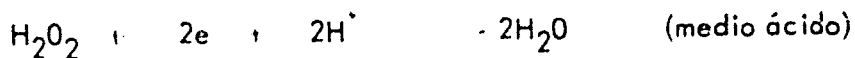
cibe electrones en el cátodo, originando el aumento de la corriente de difusión, y enmascarando la curva de otros elementos que se manifiestan en la misma región. A esta máxima se hará mención posteriormente.

Un polarograma típico de oxígeno, tiene dos ondas debidas a las siguientes reacciones (19):

1a. onda: Reducción del oxígeno a peróxido de hidrógeno:



2a. onda: Reducción del peróxido a iones hidroxilo, o a agua, a saber:



La curva de interés analítico mayor, es la primera, ya que su corriente de difusión, está en relación lineal con la concentración de oxígeno, para concentraciones no muy pequeñas (mayores de 1 ppm, dependiendo del electrolito soporte) (20) Laitinen, Higuchi y Czuba, desarrollaron un procedimiento sumamente sensible, para determinar hasta trazas de oxígeno (21).

En el método polarográfico, interfieren todos aquellos oxidantes mas poderosos que el oxígeno molecular, ya que serán descargados al voltaje usado. Los más comunes son los halógenos libres (19). El ión hidroxilo producido por la reacción del oxígeno con el cloro y el mercurio, puede causar la preci-pitación de óxidos hidratados de varios metales, o bien de sus hidróxidos, distorsionando las relaciones de corriente a voltaje.

Los reactivos usados fueron:

1. Solución de cloruro potásico 0.01 M: Se disolvieron 0.75 gramos de cloruro de Potasio en agua destilada y se diluyeron a un litro. Esta solución fue oxigenada con oxígeno gaseoso, o bien deoxigenada con nitrógeno gaseoso, para poder tener un amplio rango de las concentraciones de oxígeno disuelto.

2. Solución de rojo de metilo: Este solución se preparó al 0.1%, disolviendo 100 miligramos del colorante en 7.5 mililitros de Sosa 0.05 N, y llevando todo a un volumen total de un litro, de manera que la solución resultante tuviera 1 mg por ml.

Esta solución tiene por objeto suprimir la máxima mencionada, y que se localiza en la curva de la reducción de oxígeno a peróxido, entre -0.1 y

-0.5 volts (23). La formación de esta máxima se debe a las características físicas del electrodo y a la formación de las gotas de mercurio. Parece tener su origen en un rápido flujo de la película de difusión alrededor de la gota de mercurio, resultante este flujo de un desequilibrio en el campo eléctrico alrededor de la gota. Debido a este flujo es que llegan a la superficie de la gota una mayor cantidad de iones susceptibles a un cambio en su contenido de electrones, lo cual ocasiona un aumento imprevisto de la corriente. En este caso ya no es aplicable la ecuación de Ilkovic, ya que actúan otras fuerzas que no son únicamente las de difusión, dando valores falsos de la corriente de difusión, que en muchos casos ni son reproducibles.

Este contratiempo se evita con agentes tensoactivos, los que se cree envuelven al electrodo en una película inmóvil, o bien que inmovilizan a la película de difusión. Para este efecto se usa el rojo de metilo. Se pueden usar también otros colorantes tensoactivos, y sustancias tales como gelatina, agar etc., dependiendo su selección del rango de voltajes en que actúen; el punto de operación del máximo es función de la tensión superficial, y por ello só lo aparece a ciertas distancias del máximo de la curva de electrocapilaridad, o punto de equilibrio de los iones en la superficie de la gota de mercurio. Es indudable que la máxima polarográfica incluye en su formación procesos tensoactivos y electrocinéticos, los cuales desgraciadamente no han podido ser .

estudiados aún a fondo.

Se indica determinar el voltaje de operación para cada aparato, ya que en trabajo de rutina, se pueden comparar únicamente los valores obtenidos para la corriente a voltajes dados, para obtener datos de concentraciones. Para ello se trazaron tres polarogramas completos, en los que se vió que el valor máximo de la corriente limitante se obtenía a  $-0.6$  V, para la onda de interés.

Los polarogramas se trazaron de la siguiente manera:

En una celda polarográfica tipo Erlenmeyer se vertió suficiente mercurio para cubrir la base y así hacer contacto con el platino del tubo lateral. Se añadieron 10 ml de muestra, dejándola resbalar por las paredes de la celda, seguidos de 0.15 ml de solución de rojo de metilo, añadidos de forma análoga. Los burbujes que se evitan, podrían cambiar la concentración de oxígeno.

Se colocó la celda en su lugar en el polarógrafo, y se tapó al introducir el capilar, con un tapón en el que estaba insertado el capilar, de manera de evitar al máximo el aire dentro de la celda en contacto con la solución. Ahora se comenzaba a variar el voltaje, desde 0.00 hasta 1.00 volts. Como se mencionara ya, el valor máximo de la corriente coincidió en los tres polarogramas en  $-0.6$  V.



Acto seguido se procedió a analizar las muestras; se colocaba la muestra y el supresor de máxima en la celda, de la manera descrita, se colocaba la celda en el aparato, teniendo luego que introducir el capilar. Se ajustaba el voltaje a  $-0.6$  V y dejando gotear mercurio en la celda se anotaba la lectura; una vez que ésta fuera constante, a lo que se llegaba en aproximadamente 30 segundos, se retiraba y se vaciaba todo el contenido, secando bien la celda. Se añadía otra vez mercurio, y quedaba lista la celda para otra determinación.

## CAPITULO IV

### ELECTRODO DE CLARK, CONSTRUCCION Y OPERACION DEL MISMO:

Este electrodo fue ideado por Clark (10, 11), y es un dispositivo relativamente sencillo. Consta de un electrodo de platino, que funciona como cátodo y está protegido del exterior por medio de una membrana parcialmente porosa, la cual está sujeta de tal manera al cuerpo exterior del electrodo que existe una perfecta adherencia de la membrana de cátodo. Usa un electrodo de referencia de plata (Ag-AgCl) que funciona como ánodo. Estos dos electrodos están conectados entre sí por medio de una solución electrolítica. Se ha encontrado que el cloruro potásico da resultados satisfactorios como electrolito en esta aplicación.

#### Descripción del electrodo usado en estas experiencias y su construcción.

El cuerpo exterior del electrodo lo formó un tubo de vidrio, de diámetro interior de 11mm. En su interior se aseguró otro tubo de diámetro menor -diámetro externo 4,5 mm- mediante dos rondanas de hule, entre las que se vació como material de soporte cera de Campeche. En lugar de este material de soporte, podría haberse usado alguna resina endurecible del tipo poliéster

o epoxi (24). Este tubo interior sirvió de soporte para ambos electrodos. En uno de sus extremos se aseguró el cátodo. A éste se le dió la forma deseada, modelándolo primero en cera y luego fundiéndolo por el procedimiento de la cera perdida en el material final, o sea en oro. Se ha preferido la aplicación de oro en lugar de platino, ya que se obtiene así mayor estabilidad y menor ataque por parte de los pocos gases corrosivos a que es permeable la membrana porosa, v.gr.  $SO_2$ . En el extremo opuesto a la superficie que estaría en contacto con la membrana se le soldó un alambre de plata. Se aseguró el cátodo al tubo con resina epoxi, cuidando que quedara bien sellada esta unión.

En el otro extremo del alambre de plata se le soldó una terminal de cobre. El ánodo se construyó en forma de tubo a partir de una laminilla de plata de 0.5 mm de espesor que se aseguró asimismo sobre el tubo interior, a unos cuantos milímetros del cátodo. También se conectó a otra terminal de cobre, por medio de un alambre de plata. De ambas terminales se enviaba la señal al equipo medidor, que en estas experiencias fue el polarógrafo de la casa Fisher, modelo "Electropode".

#### Descripción del "Electropode"

Es uno de los tipos antiguos de polarógrafos, sin embargo se le hacen constantes innovaciones, procurando mantenerlo según la técnica más avanza-

da. Se trata de un polarógrafo manual, no registrador. Como se puede apreciar en el diagrama esquemático del circuito, la perilla de sensibilidad varía una resistencia en paralelo con el galvanómetro. La escala de potencial se va ría de acuerdo con otra resistencia, en serie con las pilas secas de 4.5V. Estas pilas se estandarizan antes de cada determinación, con una resistencia va riable apósite. La perilla de funciones nos permite estandarizar las baterías, fijar el ce ro del aparato y asimismo fijar el rango de voltajes, que puede ser entre 0 y 1, 1 y 2 ó bien 2 y 3 V, independientemente de la perilla de voltajes; ésto también se logra con resistencia en serie, que se van sumando. Vie ne provisto asimismo de un dispositivo "POLARIZACION" para poder ampliar la escala, sin necesidad de cambiar la sensibilidad. Las lecturas del galvanómetro se hacen sobre una escala graduada en vidrio; se explica este material de bido a que el galvanómetro da su respuesta con un haz luminoso. Las lecturas del galvanómetro multiplicadas por la sensibilidad usada, nos dan los valores absolutos de la corriente medida.

En el frente tiene dos contactos de bayoneta, donde se conectan tan to el ánodo como el cátodo, de cualquier tipo de electrodo que se esté usando. Como este aparato está diseñado para análisis polarográficos, el ánodo lo constituye el depósito de mercurio en la base de la celda electrofítica, mientras que el cátodo, el mercurio goteante. En el caso de querer cambiar la po-

laridad, para efectuar procesos anódicos, se utiliza un interruptor que realiza esa función.

### Principio de operación del electrodo de Clark.

El potencial aplicado a la celda es demasiado bajo para causar desprendimiento de hidrógeno, y si no hay material reducible a disposición, la celda se polariza. Al pasar cualquier gas reducible a través de la membrana, se reducirá a su voltaje característico, haciendo que fluya una corriente a través del sistema, y que registrará el equipo medidor. Este puede ser un microamperímetro conectado en serie con la fuente de potencial, un potenciómetro o bien un amplificador de corriente directa (25). Se ha encontrado que esta corriente producida es proporcional a la cantidad de gas que pasó a través de la membrana, y por ende a la concentración del gas en el medio que rodea al electrodo; así como al grosor de la película y al área activa del electrodo.

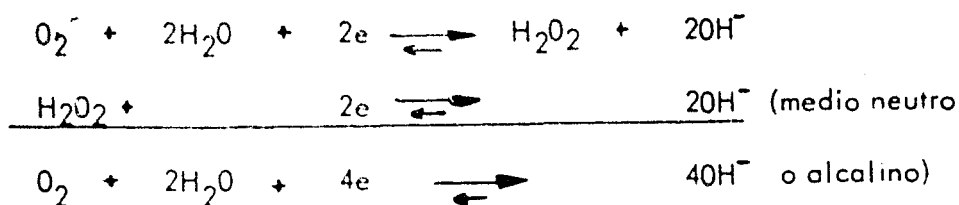
Como se ve, el principal factor determinante de la magnitud de la corriente producida es la presión parcial del gas reducible. Pero es función así mismo de otros varios factores. Para un cierto rango de voltaje la corriente es constante, siendo la altura de la meseta en la curva de corriente contra voltaje, proporcional a la concentración del gas reducible, en este caso de oxígeno. Ya que la meseta de la curva es de fácil determinación, no se hace neces-

sario trazar toda la curva polarográfica para obtener datos comparativos, sino solamente medir la corriente producida a un voltaje que corresponda al centro de la meseta. Usando este método, el procedimiento no podrá llamarse polarográfico, sino que será propiamente amperométrico.

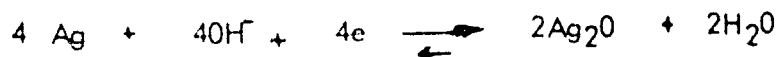
La amperometría es una técnica analítica derivada de la polarográfica. Consiste en la medición de la corriente producida al aplicar cierto voltaje constante entre dos electrodos que se encuentran en un medio que contiene material susceptible a transformarse bajo la acción de la corriente aplicada. Se puede decir que se trata de una polarografía instantánea; ya que la polarografía se basa en la variación del voltaje con el tiempo; al tomar un instante dado, el voltaje aplicado será constante, o, al menos, se podrá considerar así, y en consecuencia se tendrá el caso de la polarografía a voltaje constante, que es la amperometría. Este método sólo es aplicable en aquellos rangos de voltaje en que la corriente es casi constante, o sea en las mesetas de las escalonadas curvas polarográficas. Aún en esos casos para poder aplicar el método amperométrico correctamente, es necesario conocer si hay corriente de difusión a voltajes inferiores, debidas a elementos más fácilmente reducibles que el de interés, y la magnitud de ellas. Esto es debido a que al variar la composición de esos elementos, variarán las lecturas del elemento de interés en forma totalmente incontrolable, por corrientes posibles que existan a voltajes

jes menores que el aplicado. Es por ello recomendable aplicar la amperometría solo después de haber corrido un polarograma completo, y de tener la seguridad de que o no haya elementos reducibles a voltajes menores al que se va a aplicar, o bien si los hay, que su concentración permanecerá constante. Haciendo ésto no solo se obtienen datos de la corriente de difusión a voltajes menores, sino que asimismo se tiene con seguridad el voltaje más apropiado para llevar a cabo la medición amperométrica, que es generalmente el del valor medio de la meseta de la curva polarográfica.

Las reacciones en la superficie del cátodo serán:



En el ánodo las reacciones serán:



De acuerdo con estas ecuaciones el oxígeno se consume en la superficie del cátodo, siendo su concentración en ese lugar, considerada igual a cero. El oxígeno se difunde desde el medio ambiente que rodea a la punta del electrodo, a través de la membrana, hasta la punta del electrodo que actúa

de cátodo; de esta manera se forma un gradiente de concentración entre la su perficie del cátodo, donde se considera cero la concentración del oxígeno y cualquier punto en el exterior. Ya que este gradiente es proporcional a la - concentración del medio, también lo será a la corriente. Según esto, la co- rriente será función de la velocidad de difusión del gas, y por ello se llama corriente de difusión.

Según la forma del electrodo, se difundirá oxígeno hacia él por di- ferentes tipos de difusión (26). Considerando la forma del presente electrodo y la del recipiente de las muestras, que era un tubo de diámetro interior lige- ramente mayor al exterior del electrodo, se ve que se tendrá principalmente difusión lineal, aunque en pequeña escala también exista algo de difusión ra dial. Si la concentración varía solo en una dirección y ésta es perpendicular a la superficie del cátodo, la concentración se puede calcular por la siguien- te ecuación, dada por Kolthoff y Lingane:

$$C_{x,t} = 2C \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2} dy \quad \dots\dots\dots 1$$

donde:  $C_{x,t}$  : Concentración a una distancia  $x$  de la superficie, y un tiempo  $t$

$C$  - Concentración inicial

$D$  - Coeficiente de difusión del oxígeno



y: variable de integración

Si esta ecuación 1. la diferenciamos, nos queda para  $x = 0$ :

$$\frac{dc}{dx} = C / \sqrt{Dt \pi} \dots\dots\dots 2.$$

es obvio que se puede considerar esta expresión como la ecuación de velocidad de difusión del oxígeno, en la superficie del cátodo, ya que la condición inicial es  $x = 0$ . Pero esto mismo es la velocidad de transferencia de electrones al cátodo, o sea la producción de corriente eléctrica del sistema. Expresándolo en forma simplificada, nos queda la corriente de difusión como:

$$i_f = \frac{C k}{t} \dots\dots\dots 3.$$

donde:  $i_f$ : corriente de difusión (Amps.)

$k$ : constante =  $(\pi D)^{-1/2}$

Como se puede apreciar la corriente es proporcional a la concentración inicial.

Asimismo el oxígeno electrolizado será (27):

$$O = I W / n F = i_f W / n F$$

en donde:  $O$ : oxígeno molecular electrolizado en gr/seg

$I$ :  $i_f$ : Corriente del electrodo en ampéres

$F$ : Faraday

W: Peso molecular del oxígeno

n: Número de electrones necesarios para la reducción total del oxígeno.

Si se prefiere se puede expresar como la transferencia de oxígeno:

$$Q = (i_p W / n F) (10^3 / d) (10^6 / a) 60$$

en donde:

Q: oxígeno transferido en cc/m<sup>2</sup>/min

d: densidad del oxígeno a la temperatura y presión del experimento, en g/l

a: area del electrodo en mm<sup>2</sup>

Como se puede ver de la ecuación 3, el coeficiente de difusión tiene un papel muy importante en la determinación de la corriente de difusión, debido a ésto, deberá llevarse a cabo la difusión siempre en condiciones constantes, para poder tener reproducibilidad; la membrana deberá tener las mismas características, el electrólito la misma composición, la temperatura debe rá ser constante etc. etc.

Las películas plásticas usadas, no son totalmente impermeables al agua, por ello un electrodo puede llegar a secarse en cierto tiempo, si se utilizan soluciones acuosas del electrólito; usando en vez suspensiones gelatinosas, este efecto será mucho menor. Se escogió la película de Teflon por su alta im-

permeabilidad, que hace disminuir aún más el efecto anterior, y por sus notables propiedades mecánicas; ya que es elástico se podía estirar sobre el electrodo y eliminar así cualesquiera arrugas que se pudieran haber formado, lo cual haría variar notablemente las condiciones de la difusión. Otros electrodos anteriores presentaron una marcada dependencia a la velocidad de la muestra, con respecto al electrodo. Esto se debe a que al estar en movimiento, la muestra no sufre ningún empobrecimiento en la región cercana al electrodo, siendo la difusión mucho más pareja, debido a la uniformidad de los gradientes; se obtienen así valores promedio más precisos, mayor rapidez en la respuesta, y una disminución menos notable del contenido de oxígeno de la muestra, debido al consumo electrolítico. Es natural que al aumentar el grosor de la película permeable, esta sensibilidad al flujo disminuía, ya que la difusividad del oxígeno asimismo decrecía.

Un factor de importancia en el comportamiento de este tipo de electrodos lo es la temperatura. Al variar la temperatura, no solo varía la difusividad del oxígeno a través de la membrana, sino que varía el contenido de oxígeno de la muestra. Se ha notado del 2 al 6% por grado centígrado de variación en la sensibilidad del dispositivo. Carritt y Kanwisher (28) desarrollaron un electrodo que estaba compensado por temperatura con un termistor, obte--

niendo resultados notables. En la presente investigación se controló la temperatura con un baño, mantenido a temperatura ambiente.

El electrodo de tipo Clark que se construyó para el presente trabajo no presentó variación en su comportamiento, al sometérselo a una presión hasta de una atmósfera.

## CAPITULO V

### PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

Tanto para el método amperométrico como para el de Winkler, la muestra consistió en agua destilada; para el método polarográfico, ya que se necesitaba un electrólito, se usó solución de KCl.

A dos volúmenes suficientemente grandes de agua destilada, se les burbujeó oxígeno y nitrógeno gaseosos, respectivamente. La velocidad del oxígeno era de 1 burbuja por segundo y la del nitrógeno de 3 burbujas por segundo. Ambos gases se usaron en su estado comercial y no se les sometió a purificación alguna. El oxígeno se dejó burbujear por 15 y el nitrógeno por 10 minutos. Se obtuvieron así 2 soluciones de oxígeno, que se tomaron como base y se titularon con el método Winkler. Las soluciones a usarse en el método Winkler resultaron tener 24.7 partes por millón (ppm) la oxigenada y 1.3 ppm la nitrogenada. Para el método polarográfico estas soluciones tenían 28 y 1.1 ppm respectivamente y para el método amperométrico, las concentraciones de oxígeno resultaron ser de 26 ppm la oxigenada y 1.1 ppm la nitrogenada. Tomando como base estas soluciones, se prepararon mezclas de ellas en diferentes proporciones, con lo cual su contenido de oxígeno era fácilmente calcula

ble, para poder comparar estos valores calculados con los determinados por los diferentes métodos.

Tanto para el método polarográfico como para el amperométrico, era necesario tener curvas de calibración. Se construyeron estas curvas de corriente contra concentración como a continuación se indica:

Se desoxigenaban con flujo de nitrógeno, soluciones oxigenadas anteriormente, se medía su contenido de oxígeno con el método electroquímico empleado y a continuación con el Winkler; luego se relacionaba el valor de la corriente obtenida con el de la concentración de oxígeno, proporcionada por el método químico. Así se obtenían dos rectas para valores no muy pequeños de la concentración.

Al efectuar la determinación de las 10 soluciones de contenido de oxígeno calculado, se leyeron las curvas de calibración para obtener las concentraciones de oxígeno correspondientes. Estos valores se compararon con los calculados, y se consideró su diferencia como el error del método en esa determinación. El error absoluto promedio de cada método se calculó dividiendo la suma algebraica de esos errores entre el número de experiencias efectuadas. Pero ya que el error absoluto no puede considerarse una medida cuantitativa de la exactitud del método, se procedió a calcular la desviación tipo para ca

da método, de acuerdo con la siguiente fórmula (29):

$$s^2 = \frac{1}{n(n-1)} \left( n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right)$$

en donde:  $S = \sqrt{s^2}$  : desviación tipo

n: número de experimentos

$x_i$ : error en cada determinación.

Así se vio que el método de Winkler tenía una desviación tipo de  $\pm 0.0531$  mg de  $O_2/l$  para un error absoluto promedio de  $-0.003$ . Para el método polarográfico se obtuvo un error absoluto de  $-0.007$ , y con él una desviación tipo de  $\pm 0.0642$ ; mientras que para el método amperométrico con el electrodo de Clark, para un error absoluto de  $-0.0092$ , se tuvo una desviación tipo de  $\pm 0.0781$ . Como se puede apreciar es este último valor el más alto, siendo por ello correspondiente al más inexacto de los métodos.

Sin embargo la duración de cada determinación, en promedio, fue para el método de Winkler de 11 minutos, teniendo ya soluciones y frascos y recipientes preparados; para el polarográfico, en las mismas condiciones fue de 85 segundos y para el amperométrico, la duración promedio resultó ser de 35 segundos.

Aparte, solo con el método de Clark es posible efectuar mediciones continuas, sin necesidad de hacer instalaciones muy complicadas, como las que se necesitan hacer en caso de querer tener el método polarográfico continuo, aparte de no necesitar de celdas ni otro equipo especial. Debido a la naturaleza misma del método de Winkler es absolutamente imposible aplicarlo a mediciones continuas.

Como ya se podrá apreciar, el método polarográfico es el indicado cuando se requieren datos sumamente precisos, ya que usando equipo adecuado y efectuando las operaciones más cuidadosamente y con mayor pericia, es posible llegar a disminuir el valor del error obtenido aquí; no obstante, en cualquier método, por preciso que se necesite, si tiene que ser continuo, deberá aprovecharse el electrodo de Clark, que cada día cobra mayor importancia debido a su construcción compacta, resistencia, bajo mantenimiento y su eficiente exactitud, sobre todo en los procesos industriales y su control.



| Muestra | Valor calculado | Lectura | Lect. Corr. | Valor de terminado | Error (xi) | (xi) <sup>2</sup> | Proporc. A. | Proporc. B. |
|---------|-----------------|---------|-------------|--------------------|------------|-------------------|-------------|-------------|
|---------|-----------------|---------|-------------|--------------------|------------|-------------------|-------------|-------------|

METODO POLAROGRAFICO

|    |       |       |       |       |        |        |    |   |
|----|-------|-------|-------|-------|--------|--------|----|---|
| 1  | 3.79  | 17.6  | 88    | 3.8   | + 0.01 | 0.0001 | 1  | 9 |
| 2  | 6.48  | 24.6  | 123   | 6.4   | - 0.08 | 0.0064 | 2  | 8 |
| 3  | 9.17  | 34.6  | 173   | 9.18  | + 0.01 | 0.0001 | 3  | 7 |
| 4  | 11.86 | 44.0  | 220   | 11.9  | + 0.04 | 0.0016 | 4  | 6 |
| 5  | 14.55 | 51.6  | 258   | 14.4  | - 0.15 | 0.0225 | 5  | 5 |
| 6  | 17.24 | 61.2  | 306   | 17.3  | + 0.06 | 0.0036 | 6  | 4 |
| 7  | 19.93 | 69.93 | 347.5 | 19.9  | - 0.03 | 0.0009 | 7  | 3 |
| 8  | 22.62 | 78.6  | 393   | 22.65 | + 0.03 | 0.0009 | 8  | 2 |
| 9  | 25.31 | 87.3  | 436   | 25.35 | + 0.04 | 0.0016 | 9  | 1 |
| 10 | 28.00 | 96.6  | 483   | 28.00 | 0.00   | 0.0000 | 10 | 0 |

Solución A: 28 ppm

Error absoluto promedio: -0.007

Solución B: 1.1 ppm

Desviación tipo: ±0.0642 mg/l

| Muestra | Valor cal-<br>culado | Lectura | Lect.<br>Corr. | Valor de-<br>terminado | Error<br>(xi) | (xi) <sup>2</sup> | Proporc.<br>A. | B. |
|---------|----------------------|---------|----------------|------------------------|---------------|-------------------|----------------|----|
|---------|----------------------|---------|----------------|------------------------|---------------|-------------------|----------------|----|

METODO AMPEROMETRICO (t: 18°C)

|    |        |       |      |       |         |        |    |   |
|----|--------|-------|------|-------|---------|--------|----|---|
| 1  | 3.698  | 7.58  | 379  | 3.71  | + 0.02  | 0.0004 | 1  | 9 |
| 2  | 6.176  | 11.93 | 596  | 6.17  | - 0.00  | 0.0000 | 2  | 8 |
| 3  | 8.654  | 16.44 | 822  | 8.69  | + 0.04  | 0.0016 | 3  | 7 |
| 4  | 11.132 | 20.52 | 1026 | 11.00 | - 0.132 | 0.0234 | 4  | 6 |
| 5  | 13.510 | 25.38 | 1269 | 13.67 | + 0.06  | 0.0036 | 5  | 5 |
| 6  | 16.088 | 29.82 | 1491 | 16.20 | - 0.12  | 0.0144 | 6  | 4 |
| 7  | 18.566 | 34.04 | 1702 | 18.59 | + 0.03  | 0.0009 | 7  | 3 |
| 8  | 21.044 | 38.28 | 1914 | 20.96 | + 0.08  | 0.0064 | 8  | 2 |
| 9  | 23.522 | 42.82 | 2141 | 23.52 | 0.00    | 0.0000 | 9  | 1 |
| 10 | 26.000 | 47.18 | 2359 | 25.98 | - 0.07  | 0.0049 | 10 | 0 |

Solución A: 26 ppm

Error absoluto promedio: -0.0092

Solución B: 1.1 ppm

Desviación tipo: ±0.0781 mg/l

## METODO DE WINKLER

| Muestra | Valor Clac. | Valor Det. | Error (xi) | (xi) <sup>2</sup> |
|---------|-------------|------------|------------|-------------------|
| 1       | 3.64        | 3.65       | 0.01       | 0.0001            |
| 2       | 5.98        | 6.00       | 0.02       | 0.0004            |
| 3       | 8.35        | 8.40       | 0.05       | 0.0025            |
| 4       | 10.69       | 10.65      | 0.04       | 0.0016            |
| 5       | 13.03       | 13.11      | 0.08       | 0.0064            |
| 6       | 15.37       | 15.35      | 0.02       | 0.0004            |
| 7       | 17.71       | 17.65      | 0.06       | 0.0036            |
| 8       | 20.05       | 19.95      | 0.10       | 0.0100            |
| 9       | 22.39       | 22.40      | 0.01       | 0.0001            |
| 10      | 24.73       | 24.75      | 0.02       | 0.0004            |

Solución A: 24.73 ppm

Error absoluto promedio: -0.003

Solución B: 1.3 ppm

Desviación tipo:  $\pm 0.0531$  mg/l

38

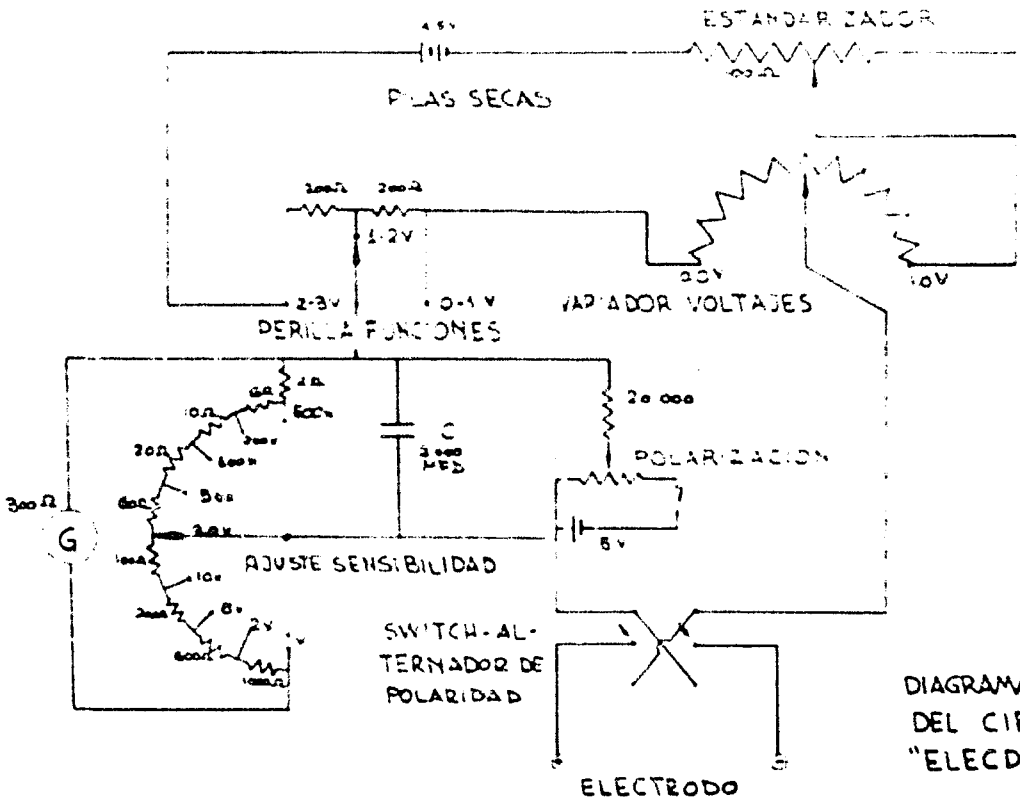


DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL CIRCUITO DEL "ELECTROPODE" FISHER

TERMINAL CATODICA (Cu)

RETEN (HULE)

MATERIAL DE SOPORTE  
CERA CAMPECHE

RETEN (HULE)

ANODO (Ag)

ANILLO SUJETADOR (RUBI)

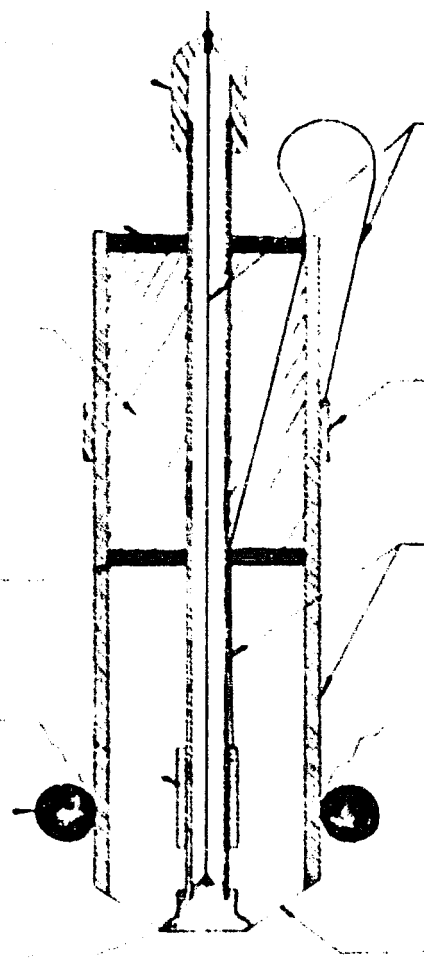
CATODO (Au)

CONDUCTORES (Ag)

TERMINAL ANODICA  
(Cu)

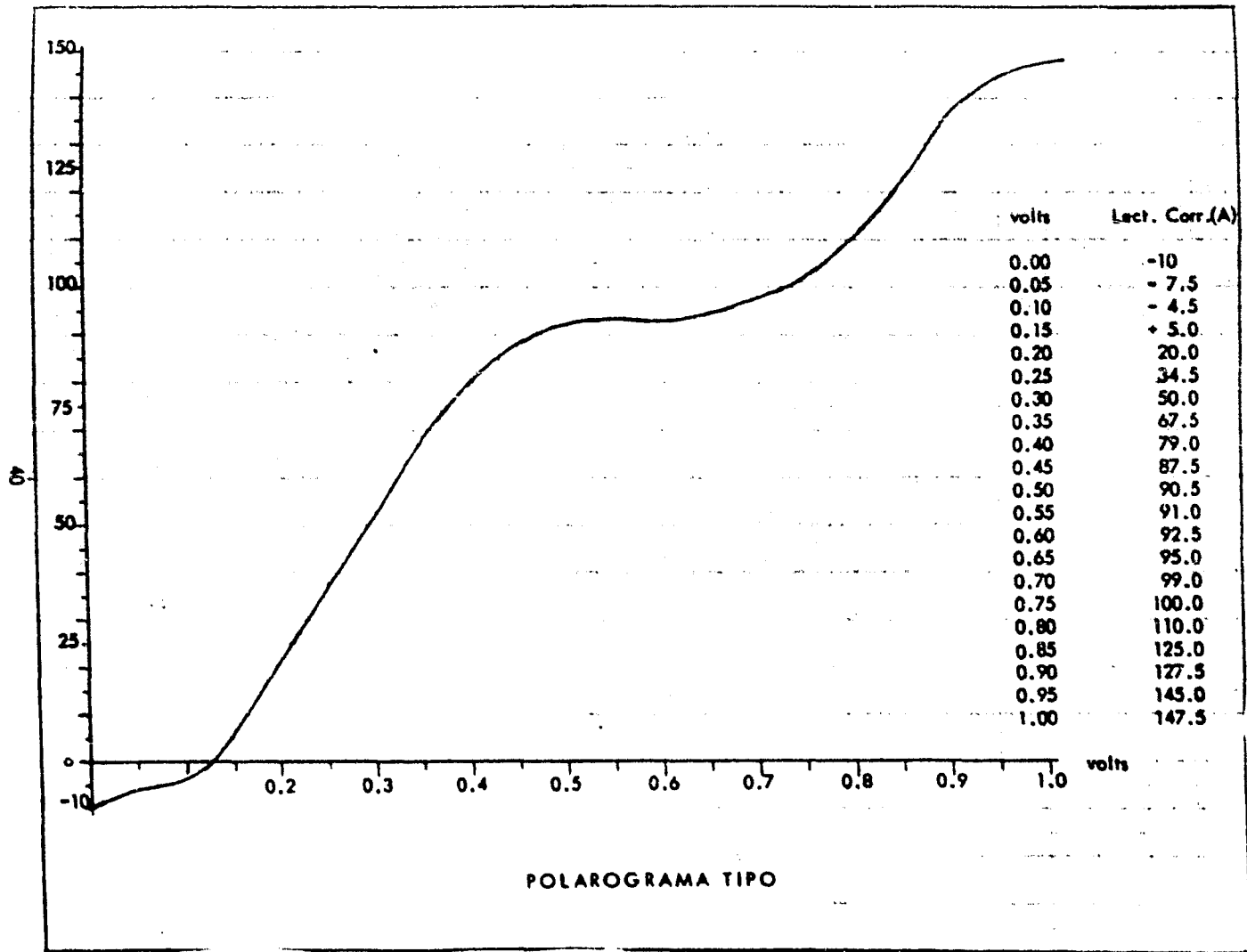
TUBOS DE VIDRIO

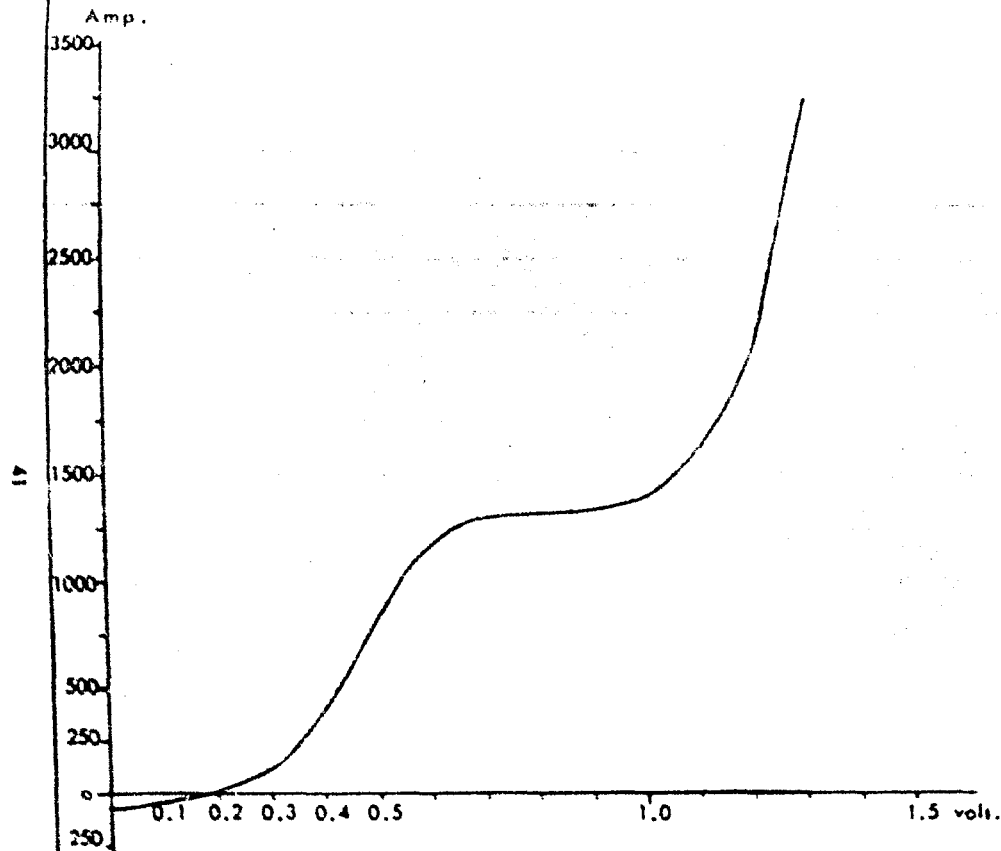
MEMBRANA (TEFLON)



ELECTRODO DE CLARK

Vista de Sección

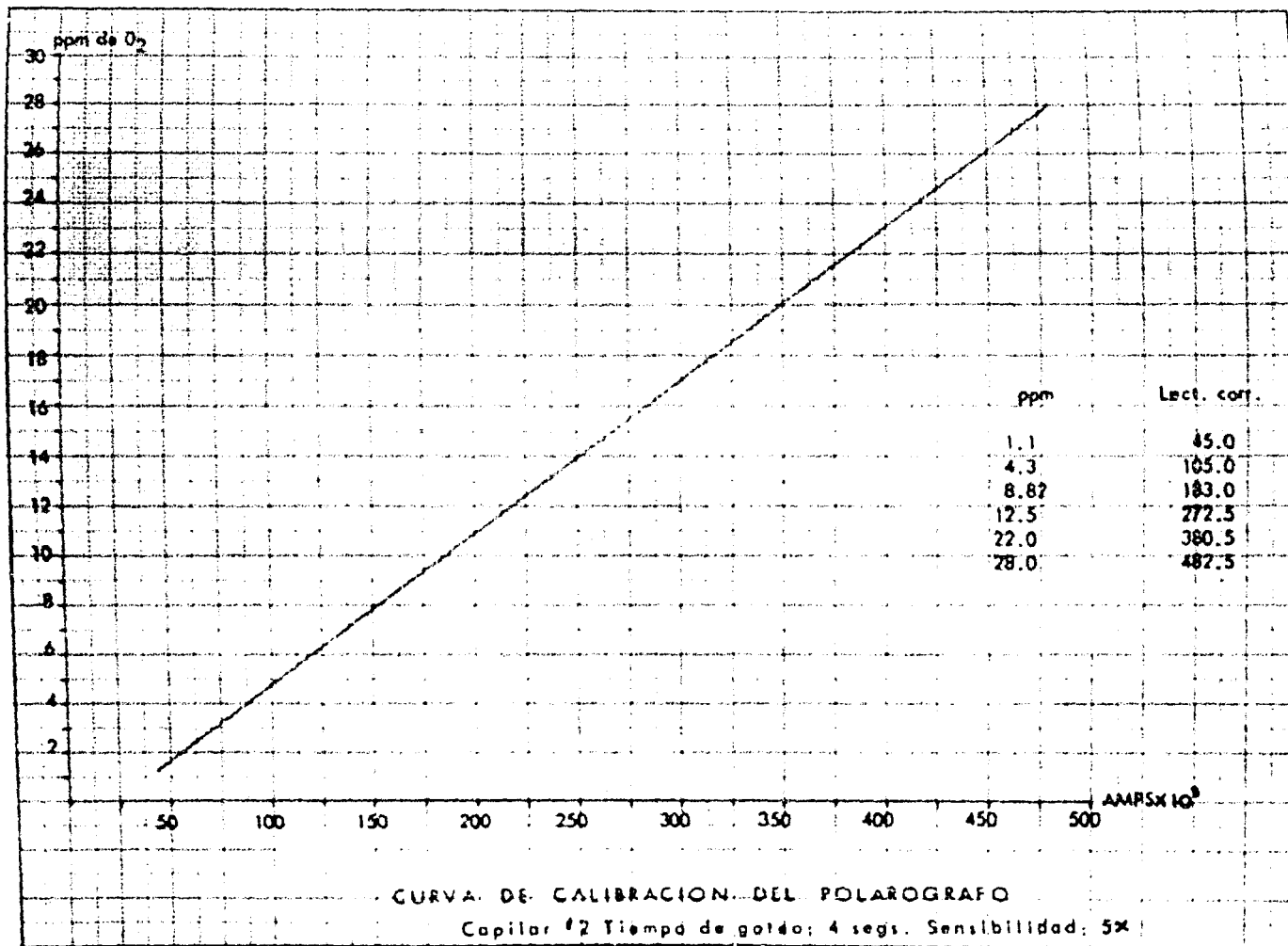




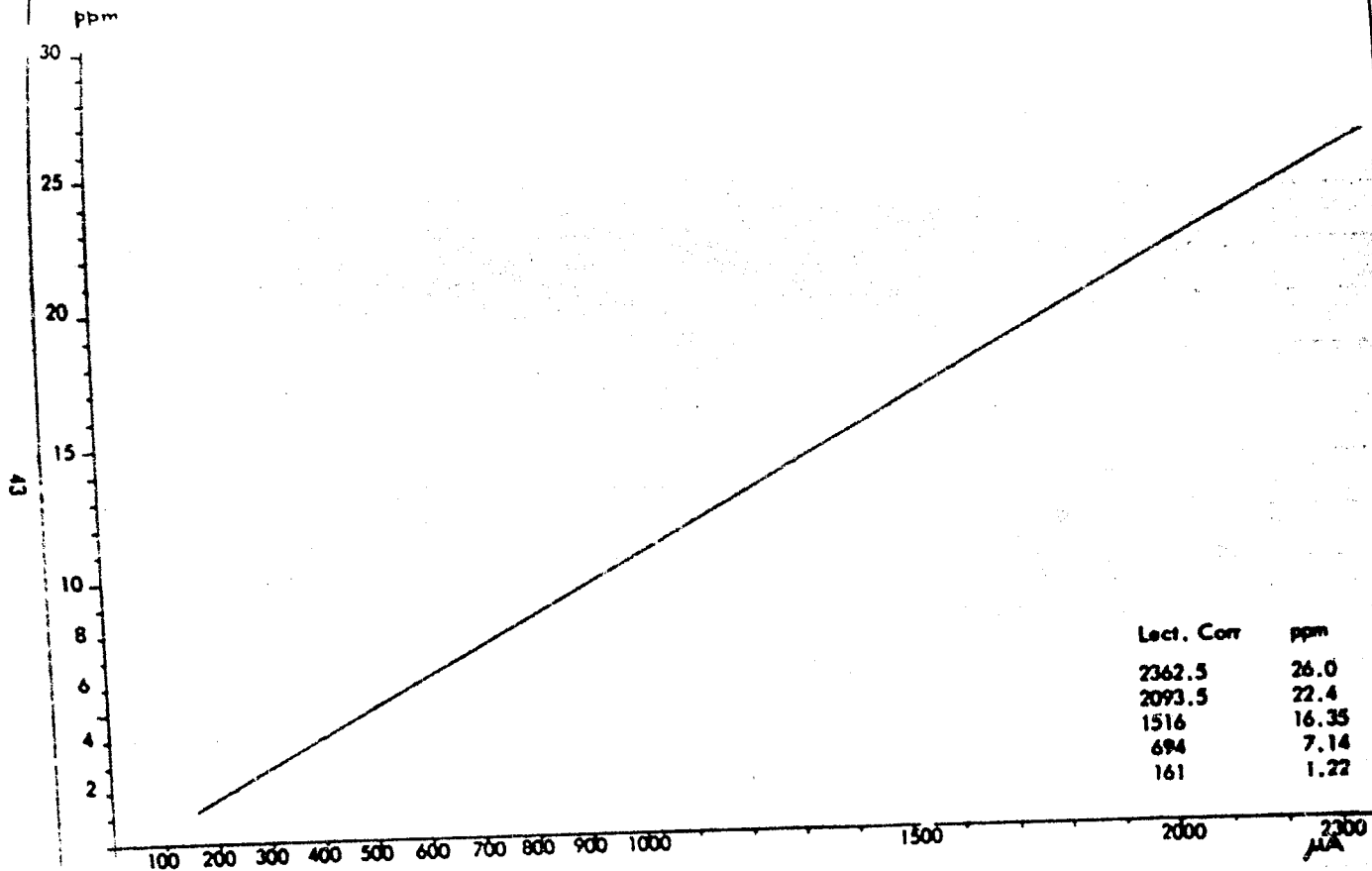
| volts | Lect. Corr. (A) |
|-------|-----------------|
| 0.00  | -90             |
| 0.05  | -50             |
| 0.10  | -40             |
| 0.15  | -20             |
| 0.20  | 0.0             |
| 0.25  | 45              |
| 0.30  | 95              |
| 0.35  | 200             |
| 0.40  | 375             |
| 0.45  | 600             |
| 0.50  | 752.5           |
| 0.55  | 975             |
| 0.60  | 1130            |
| 0.65  | 1225            |
| 0.70  | 1275            |
| 0.75  | 1280            |
| 0.80  | 1300            |
| 0.85  | 1310            |
| 0.90  | 1315            |
| 0.95  | 1315            |
| 1.00  | 1350            |
| 1.05  | 1475            |
| 1.10  | 1575            |
| 1.15  | 1772            |
| 1.20  | 2072            |
| 1.25  | 2525            |
| 1.30  | 3150            |

AMPEROGRAMA TIPO

ELECTRODO Ag - Ag-AgCl

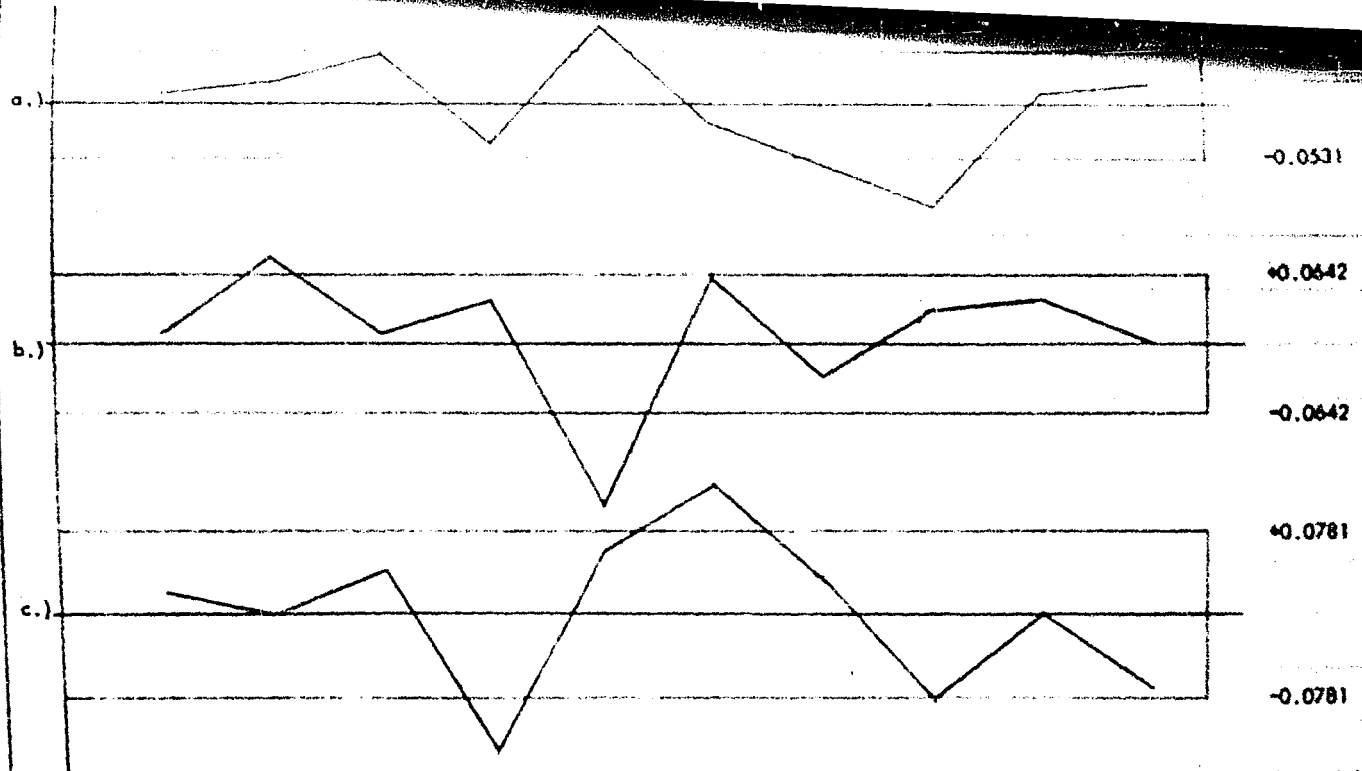






CURVA DE CALIBRACION

ELECTRODO Au - Ag-AgCl



### DESVIACION TIPO

- a.) Método de Winkler
- b.) Método Polarográfico
- c.) Método Amperométrico

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS CITADAS:

- ( 1 ) Winkler, C., Ber. 21, 2843 (1888), citado en (13)
- ( 2 ) Meyling, A. H., y Franck, G. H., *Analyst* 87, 60 (1962)
- ( 3 ) Beecher, K. H., Follansbee, R., Murphy, A. J., Craig, F.N., *J. Biol. Chem.* 146, 107 (1942)
- ( 4 ) Berggren, S. M., *Acta Physiol. Scand.*, 4, Supl. II (1942)
- ( 5 ) Bartels, H., *Pflügers Arch. ges. Physiol.*, 254, 107 (1951)
- ( 6 ) Giguère, P. A. y Lauzier, L., *Can. J. Research*, B 23, 87 (1954)
- ( 7 ) *Ibid*, p. 223
- ( 8 ) Olson, R. A., Brackett, F. S., Crickard, R. G. *J. Gen. Physiol.* 32,681 (1949)
- ( 9 ) Davies, P. W. y Brink, F., *Rev. Sci. Instruments* 13, 524 (1942)
- (10) Clark, L. C., Wold, R., Granger, D., Taylor, F., *J. Appl. Physiol.* 6, 189 (1953)
- (11) Clark, L. C., *Trans. Am. Soc. Art. Int. Organs* 2, 41 (1956)
- (12) Scott, W.W., *Standard Methods of Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., 5a. Ed. Vol. II, p. 2080, N.Y.
- (13) *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage & Industrial Wasted.* Preparado y publicado conjuntamente por A.P.H.A., --- A.W.W.A. y Fed. of S. & I.W.A.; 10a. Ed., p. 253, 1955.
- (14) *Ibid*, p. 255
- (15) *Ibid*, p. 252-255

- (16) Treadwell, F. P. Tratado de Química Analítica, Traducción de Jimeno, E., 5a. Ed. Española, Tomo I, p. 167, Manuel Marín Editor, Barcelona 1943
- (17) Taboada, F., Comunicación Personal, 7/VI/63.
- (18) Solis Lara, M. E., Determinación Polarográfica del uranio, en carnotitas, sin separación química preliminar, Tesis U.N.A.M., Méx. D. F. 1958
- (19) Kolthoff, I. M. y Miller, C. S., J. Am. Chem. Soc. 63, 1013, - (1941)
- (20) Petering, H. G. y Daniels, F. J. Ibid 60, 2796 (1938)
- (21) H. A. Laitinen, T. Higuchi y M. Czuha, Ibid 70, 561 (1948)
- (22) I. M. Kolthoff y H. A. Laitinen, Science 92, 152 (1940)
- (23) I.M. Kolthoff y J. J. Lingane, Polarography, Interscience Publishers, N. Y. (1952) p. 553.
- (24) E. Villareal, Fundamentos Electroquímicos de los métodos de oxidoreducción. México, D. F. 1963
- (25) H. Watanobe y J. E. Leonard, Some polarographic performance data on a polarographic oxygen electrode. Beckman Instruments, Inc. California.
- (26) H. R. Ulfendahl y G. Grängsjö, Acta Soc. Med. Ups. 67, 107-21 (1962)
- (27) E. C. Pierce II, A. M. A. Arch. Surg., 77, 938-43 (1958)
- (28) D. E. Canwisher y J. W. Carritt, Anal. Chem. 31, 5-9 (1959)
- (29) E. L. Crow, F. A. Davis y M. M. Maxfield, Statistics Manual, - Dover Publications Inc., N. Y. 1961

## BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA SOBRE DETERMINACION DE OXIGENO

- 1.- Cronheim, W., Dissolved oxygen in water, Z. Angew. Chem. 20, 1939 (1908)
- 2.- Frankenforter, G. B., Walker, G. M., y Wilholt, A., Colorimetric determination of Dissolved Oxygen in Water, J. Am. Chem. Soc. 31, 35 (1909)
- 3.- Jorissn, W. P., Determination of oxygen dissolved in water, Z. anal. Chem. 49, 424 (1910)
- 4.- Winkler, L. W., The estimation of dissolved oxygen, A, Z. angew. Chem. 24, 341 (1910)
- 5.- Nale, F., y Melia, T., Winkler method for the determination of oxygen in water, J. Ind. Eng. Chem. 5, 976 (1913)
- 6.- Winkler, L. W. determination of dissolved oxygen in polluted waters, Z. Nahr.- Genussm. 29, 121 (1915)
- 7.- Van Slyke, D., The determination of oxygen in the blood, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 14, 84 (1917)
- 8.- Kolthoff, I. M., Study of potable waters, Pharm. Weekblad 54, 1005 (1917)
- 9.- Badger, W. L., The determination of oxygen by the Copper-Ammonia-ammonium chloride reagent, J. Ind. Eng. Chem. 12, 161 (1920)
- 10.- Fries, J. A., The respiratory quotient and its uncertainty, Am. J. Physiol. 55, 53 (1921)
- 11.- Vanossi, R. Estimación del oxígeno disuelto en el agua, Andes Asoc. Quím. Argentina, 9, 96 (1921)
- 12.- Lund, E. J., A micro-Winkler method for the quantitative determination of dissolved oxygen, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 19, 63 (1921)

- 13.- Winkler, L. W., Determination of oxygen in small amounts of water Z. nahr. Genussm., 47, 2579 (1924)
- 14.- Kruse, T., Oxygen absorption by anthraquinone-p sulfonic acid in alkali solutions, J. Pharmacol. Proc. 25, 151 (1925)
- 15.- Efimov, V., Colorimetric method for the determination of oxygen, Biochem. Z. 155, 371 (1925)
- 16.- Alsterberg, G., Method for the determination of oxygen dissolved in water in the presence of  $\text{HNO}_2$ , Biochem. Z. 159, 36 (1925)
- 17.- Therriault, E., Water analysis, dissolved oxygen by the Winkler method, U.S. Public Health Bull. 151, 43pp (1925)
- 18.- Alsterberg, G., Winkler's method for determining dissolved oxygen in water, in presence of oxidizable substances, Biochem. Z. 170, 75 (1926)
- 19.- Liebert, F., and Deerns, W., Determination of oxygen in water, Chem. Weekblad 25, 226 (1928)
- 20.- Subrahmanyam, V., An improved method for the determination of dissolved oxygen in water, J. Agr. Sci. 17, 468 (1926)
- 21.- Snake, A., The determination of dissolved oxygen with the micro-Winkler app. of Thompson & Miller, Ecology 10, 163 (1929)
- 22.- Farmer, H., Tentative method for the determination of dissolved oxygen in boiler feedwater, ASME trans. 51, 116, 12, 90 (1929)
- 23.- Tödt, F., The continuous indication of dissolved oxygen content as well as of the rust preventing of  $\text{NaOH}$  by current density measurements, Z. Ver. Deut. Zuckerind., 79, 690 (1929)
- 24.- Grant, S., Huxford, G., Montemar, E., The oxygen requirements of the activated sludge process, Sewage Works J. 2, 228-44 (1910)
- 25.- Theriault, E., 1911, Publ. Health Reports, Vol. No. 90, 14 pp (1911)

- 26.- Hofer, K., A new automatically operating oxygen measuring apparatus. Die Wärme 54, 236 (1931)
- 27.- Novotny, D., y Toul, F., Determination of traces of elementary oxygen Coll. Czech. Chem. Comm. 3, 241 (1931)
- 28.- Damany, G., Deaeration of Boiler feedwater. Instruments for determining Dissolved Oxygen in Water, Chimie E Ind. Sp. No. 268-74 (june 1933)
- 29.- Vitek, V., Chimie E Ind, Special No. 215-17 (june 1933)
- 30.- White, A., Leland, D., Button, D., Determination of dissolved oxygen in boiler feed water. Proc. A. S. T. M. 36,797 (1934)
- 31.- Tamiyama, Tetsuo, Microchemical methods for Water analysis, J. Agr. Chem. Soc. Japan, 13, 1023 (1935)
- 32.- Pozzi-Escot, E., Colorimetric estimation of dissolved oxygen in water. Rev. Sci. facultad cienc. biol. fis. mat. univ. mayor de San Marcos (Perú) 38, 31 (1936)
- 33.- Brunner, R., The deaeration of boiler feed water, J. Am. Soc. Naval Engrs. 49, 127 (1937)
- 34.- Gard, G., A simple colorimetric method for the determination of dissolved oxygen in water, Gas u. Wasserfach 31, 59 (1938)
- 35.- Lampe, R., The estimation of venous oxygen and CO<sub>2</sub> tensions, Z. Ges. exptl. Med. 101, 251 (1938)
- 36.- Zan'ko, A., Mannsova, F. y Nikifuro, A., Polarographic & photocolo-rimetric determination of oxygen, Zovodskaya Lab. 8, 937 (1939)
- 37.- Unterzaucher, J., Microanalytical determination of oxygen, Ber. 73, (1940)
- 38.- Kolthoff, I., Laitinen, H., Voltammetric determination of oxygen Science 92, 152 (1940)

- 39.- Sharp, P., Hand, D., y Guthrie, E., Determination of dissolved oxygen. Ascorbicase oxidasa method, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 593, - (1941)
- 40.- Laitinen, H., Kolthoff, I., Voltammetry with stationary solid microelectrodes of Pt wire. J. Phys. Chem. 45, 1061 (1941)
- 41.- Müller-Neüglück, H., Determination of oxygen in feed water, Die -- Wärme 63, 347 (1940)
- 42.- Klauer, F., Turowski, E., v. Wolff, T., The behavior of paramagnetic gases in a nonhomogeneous magnetic field, Z. techn. Phys. 22, 223 (1941)
- 43.- Tödt, F., The electrochemical determination of dissolved oxygen in water, Gesundh., - Ing. 65, 67 (1942)
- 44.- Ornstein, G., Indicating dissolved oxygen in water of poor conductivity as condenser water, U.S. 2 320 095, may 25, 1943.
- 45.- Evans, D., y Simmons, N., Amperometric titration of iodine in small concentrations and it's application in the determination of oxygen, in deaerated water, J. Soc. Chem. Ind. 63, 29 (1944)
- 46.- Giguère, P., y Lauzier, L., Polarographic determination of oxygen - dissolved in sea water, Can. J. Research 23B, 223 (1945)
- 47.- Leithe, W., The oxidimetric determination of oxygen in water and gases, Die Chemie 57, 74 (1945)
- 48.- Bairslow, S., Francis, J., y Wyatt, G., Photometric determination of dissolved oxygen in condensates and feed waters by means the starch iodide reagent, Analyst 72, 340 (1947)
- 49.- Lewis, Y., y McKenzie, H., Amperometric determination of dissolved oxygen in orange juice, Analyst 19, 643 (1947)
- 50.- Dyer, C., Aparamagnetic oxygen analyzer, Rev. Sci. Instrs. 18, 692, (1947)



- 51.- Kantsky, H., y Müller, G., Luminescence change due to oxygen-detection of the smallest amounts of oxygen, *Z. Naturforsch.* 2a., 167 (1947)
- 52.- Tödt, F., Galvanic cells for measuring oxygen dissolved in water and as corrosion indicator, *Arch. Metallkunde* 1, 469-716 (1947)
- 53.- Spoor, W., Use of the dropping mercury electrode for the continuous measurement of dissolved oxygen, *Science* 108, 421 (1948)
- 54.- Moore, E., Norris, J., Okun, D., The polarographic determination of dissolved oxygen in water and sewage, *Sewage works J.* 20, 1041, (1948)
- 55.- Olson, R., Brackett, F., y Crickard, R., *J. Gen. Physiol.* 32, 681, (1949)
- 56.- Dealssus, M., Devaux, R., Montigny, P., Determination of dissolved oxygen in degassed water, *Chaleur & Ind.* 30, 159 (1949)
- 57.- Montgomery, M., Horwitz, O., Oxygen tensions of tissues by the polarographic method, *J. Clin. Invest.* 29, 1120 (1950)
- 58.- Young, R., Pinkney E., Dick, R., The determination of dissolved oxygen in Boiler waters, *Power Eng.*, 54, 17, 62, 110, 114 (1950)
- 59.- Stone, H., Eidealberger, R., Titration of dissolved oxygen with acid-chromous reagent, *Anal. Chem.* 23, 868 (1951)
- 60.- Hall, M., Polarographic determination of dissolved oxygen in petroleum fractions, *Anal. Chem.* 23, 1382 (1951)
- 61.- Tödt, F., The formation and the electrochemical decomposition of the oxide layers on metals, *Z. Elektrochem.* 54, 489 (1950)
- 62.- Freier, R., Chemical determination of oxygen in aqueous solutions -- with o-tolidine, *Chem. Ztg.* 76, 340 (1952)
- 63.- Lederer, V., Colorimetric determination of oxygen dissolved in water,

- 64.- Lederke, E. Beeckmanns, I., Beaujeau, P., Principle and reactions, sensitivity, errors, interfering substances, time of analysis, remarks and references & literature, Bull. centre Belge étude et document eaux II, 237-49 (1949)
- 65.- Verbestel, J., Berger, A., and Royer, V., Bull. centre belge étude et document. eaux (liège) No. 8, 494-500 (1950)
- 66.- Bruns, B. P., Savitskaya, E. M., Determination of oxygen dissolved in antibiotic liquid cultures, Zhur. Anal. Khim. 9, 42 (1954)
- 67.- Hégyrovsky, J., Oscillographic determination of oxygen and some noxious gases in the atmosphere of workrooms, Sbornik Celostatni Pracsoni-Konf. Anal. Chemikül 1, 300 (1952)
- 68.- Evans, D., Scott, A. D., Dissolved oxygen in saturated soil, Soil Sci. Soc. Amor. Proc. 19, 7 (1955)
- 69.- Ibid 19, 12 (1955)
- 70.- Buchoff, L., Ingber, N. y Brady, J. Colorimetric determination of Low concentrations of dissolved oxygen in water, Anal. Chem. 27, 1401 (1955)
- 71.- Scolander, P. F., van Dam, L., Kanwisher, J. W., Microgasometric determination of dissolved oxygen and nitrogen, Bid, Bull. 109, 328 (1955)
- 72.- Freier, R., Resch, G., Z. Anal. Chem. 148, 427 (1956)
- 73.- Drekopf, V., Brankman, B., Direct determination of oxygen, Brennstoff Chem. 36, 203 (1955)
- 74.- Lynn, W. R. and Okun, D., Expierences with solid Pt electrodes in the determination of dissolved oxygen, Sewage & Ind. Waster 27, 4 - (1955)

- 75.- Methods of testing water in industry. Brit. Standards Inst. London S. W. 1. Brit. Sr. 2690: 1956, 150 pp.
- 76.- Potter, E. Microdetermination of dissolved oxygen in water, J. Appl. Chem. (London) 7, 285 (1957)
- 77.- Levine, H., Kleinschmidt, R., Principles and problems in development of a dissolved oxygen analyzer, Sewage & Ind. Waster 29, 856 -- (1957)
- 78.- Internationales Polarographisches Kolloquium im Institut für Elektrochemie u. Physikalische Chemie der Techn. Hochschule DRESDEN, vom 3.-7. Juni, 1968; Z. für Physikalische Chemie, Sonderheft, Juli 1958
- 79.- Tanford, C., Epstein, J. Oxygen removal in the polarography of biological solutions, Anal. Chem. 23, 802 (1951)
- 80.- Wright, J., and Lindsay, W., New method for the continuous analysis of dissolved oxygen in water, Proc. Am. Power Conf. 21, 706 (1959)
- 81.- F. Todt, Freier, R., Determination of dissolved oxygen in water P. Ger. 949 981, Sept. 27, 1956
- 82.- Young, R., Determination of dissolved oxygen in water, Brit. Power - Eng. 1, No. 6, 46-50
- 83.- Pierce, E. C., Diffusion of oxygen and carbon dioxide through teflon - membranes, A.M.A. Arch. Surg. 77, 938 (1958)
- 84.- Tödt, F., Experiences with electrochemical oxygen determination in liquids, developed in recent years Chem. Ztg. 83, 483 (1959)
- 85.- Carritt, D., Kanwisher, J., An electrode system for measuring dissolved oxygen, Anal. Chem. 31, 5 (1959)
- 86.- Sawyer, D., George, R., Rhodes, R., Polarography of gases. Quantitative study of  $O_2$  and  $SO_2$ , Anal. Chem. 31, 2 (1959)
- 87.- Tödt, F., Electrochemical determination of oxygen, Dechema monograph 35 No. 528-555, 132-141 (1959)

- 88.- Bartels, H., Reinhardt, W., Simple method for determining oxygen tension in blood with a plastic covered platinum electrode, Arch. Ges. Physiol. 271, No. 1, 105 (1960)
- 89.- Schwabe, K., Vollrath, S., Electrometric measurement in boiler feed water, Chem. Tech. (Berlin) 12, 406 (1960)
- 90.- Bolie, V., Microliter Oxygen detection in medical research, IRE -- Trans. on Med. Electronics 7, 330-3 (1960)
- 91.- Ambühl, H. Practical application of the electrochemical determination of oxygen in water, Schweiz. Z. Hydrol. 22, 23 (1960)
- 92.- Eye, J., Reuter, L., Keshavan, K., New Pt electrode system measures D. O. and B.O.D., Water & Sewage Works, 108, 231 (1961)
- 93.- Giner, J., The system smooth Pt/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, with special attention to the electrode pretreatment, Z. Elektrochem. 64, 491 (1960)
- 94.- Barbi, G., Polarometric determination of oxygen and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dissolved in water, CNI 62, 10. pp. (1961)
- 95.- Meyling, A., Franck, G., A simple method of determining dissolved oxygen with indigo carmine, Analyst 87, 60 (1962)
- 96.- Mandy, K., Okun, D., Railley, C., A galvanic cell oxygen analyzer, J. Electroanalytical Chem. 4, No. 2, 65 (1962)
- 97.- Grängsjö, G., Ulfendahl, H., Factors influencing the properties of electrodes for the continuous measurement of oxygen in tissues, Acta Soc. Med. Upsalins. 7 67, 107 (1962)
- 98.- Rayment, R., Temperature effect in the polarographic oxygen electrode, Anal. Chem. 34, 1089, (1962)
- 99.- Meyling, A., Franck, G., A portable polarograph for rapid determination of dissolved oxygen, Analyst 87, 684 (1962)