

SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCION GENERAL DE PESCA

**TRABAJOS
DE
DIVULGACION**

VOLUMEN 5

NUMERO: 43



MEXICO D. F. 1963

El contenido de esta publicación dedicada a los Biólogos-Marinos Pesqueros fue traducido del inglés y ordenado por el Biólogo Rodolfo Ramírez Granados Jefe de la División de Biología Pesquera.

Dada la escasez de este tipo de trabajos en español, la aportación del Biólogo Ramírez Granados está destinada a satisfacer la necesidad del conocimiento de las técnicas más comunes en las determinaciones oceanográficas físicas y químicas para los investigadores mexicanos en este campo.

DIRECTOR DEL INSTITUTO NACIONAL DE
INVESTIGACIONES BIOLÓGICO-PESQUERAS.

BIOL. MAURO GARDENAS FIGUEROA.

DEBERES DE LOS QUIMICOS OCEANOGRAFICOS EN EL MAR

DETERMINACION DE OXIGENO:

- 1.- Supervisar la obtención y preparación de las muestras de O₂.
- 2.- Verificar suficientes estandarizaciones de la solución de tiosulfato de sodio, de modo que su titulación sea siempre conocida.
- 3.- Analizar muestras para oxígeno, haciendo análisis duplicados siempre que los datos parezcan inconsistentes.
- 4.- Registrar los resultados de análisis y estandarizaciones, reemplazo de frascos de solución, observaciones sobre la calidad de la solución de almidón y carácter del punto de viraje, cualesquiera observación y sugerencias de valor en la interpretación de los datos.
- 5.- Mantener limpias y en buen orden de trabajo las siguientes piezas del equipo: pipeta de 10 cc., bureta de 100 cc., botellas de muestreo, matraces Erlenmeyer, bureta de titulación, auto-pipeta de 100 cc.

DETERMINACION DE FOSFATOS:

- 1.- Supervisar obtención de muestras, enjuagado y secado de las botellas de muestreo.
- 2.- Hacer por lo menos 3 curvas de la "Ley de Beer", durante el curso de la travesía, al final de la 1a. línea, al final de la 2a. ó 3a., y al final de la 4a.
- 3.- Analizar muestras por duplicado para fosfatos (Haciendo pruebas en blanco), en cada estación. Hacer por lo menos una comprobación de la célula del colorímetro por estación.
- 4.- Registrar los resultados del análisis y estandarizaciones, reemplazo de frascos de soluciones y de agua destilada, observaciones en la operación del Fotómetro y cualesquiera observaciones de valor en la interpretación de los datos.

5.- Mantener limpias y en buen orden de trabajo las siguientes piezas del equipo: Reactivos necesarios, fotómetro y amplificador, utensilios de determinación y botellas de muestreo.

W. S. Wooster.
20 de Febrero 1950.
Scripps. Inst. Oceanography.

DETERMINACION DE FOSFATOS.- Procedimiento por tanteo.

A.- Muestreo:

Se obtienen muestras por duplicado de 100 cc. de cada botella de Hansen en frascos secos y limpios. Las muestras pueden ser medidas en probetas graduadas a 100 cc. o en alguna otra medida de capacidad. La probeta debe ser enjuagada 2 veces con pequeñas porciones de la muestra antes de ser usada. Después de cada serie de análisis, cada frasco de muestreo es lavado 2 veces con agua destilada y colocado hacia abajo.

B.- Análisis:

Las muestras deben permanecer en reposo un tiempo no menor de 2 horas ni mayor de 6 horas después de ser obtenidas. Deben protegerse de la luz y temperatura durante su almacenamiento. En el momento de adicionar los reactivos, se debe registrar la temperatura de todas las muestras (muestras tomadas a diferentes profundidades, por ejemplo: 25 m., 300 m., y 1.200 m.)

Con cada serie de muestras, deben ser analizadas 2 con agua destilada que servirán de testigos; así si se muestrean 15 profundidades, se tendrán 32 muestras por analizar.

Es importante que las lecturas sean hechas en un tiempo no menor de 10 minutos, ni mayor de 25' después de que han sido adicionados los reactivos.

Los reactivos son adicionados por medio de dispositivos especiales, pero si no se dispone de ellos, se puede hacer uso de pipetas o buretas.

Se sugiere el siguiente procedimiento (suponiendo 15 profundidades).

- 1.- Conectar el Fotómetro y hacer una comprobación de la célula de observación (ver "ASOP Operating Instructions). Estar seguros de que el filtro está limpio.

NOTA: El ASOP, es una variante del Lumitron Beckman, el cual funciona a 110 volts y 60 ciclos, para lo cual, su fuente de electricidad está conectada a un regulador Sorensen y a un amplificador común y corriente. Cuando el sistema eléctrico del barco está soportando pesadas cargas, el aparato no funciona correctamente.

- 2.- Añadir 1 cc. de ácido mofbídico al primer testigo, agitar y añadir 0.2 cc. de cloruro estano. Agitar y colocar el tubo en una gradilla. Repetir la misma operación con el otro testigo, registrando el tiempo (13.06 horas, por ejemplo).
- 3.- Añadir los reactivos en igual forma a las muestras desde la última profundidad, registrando el tiempo de adición al último frasco. Esto se llevará aproximadamente 6 minutos, si hay disponibles los dispositivos adecuados para agregar los reactivos.
- 4.- Después de pasados 8-10 minutos (después de la adición de los reactivos al segundo testigo), se hacen las lecturas en el Fotómetro, comenzando con el primer testigo, registrando el tiempo de lectura del segundo testigo y de la última muestra del grupo. Si se tiene cuidado en el llenado de la célula de absorción, no es necesario limpiar las ventanas cada vez; sin embargo deben ser inspeccionadas cada vez y limpiadas cuando sea necesario. La lectura de 14 frascos, debe tomar aproximadamente 20 minutos si se usa el ASOP, y las ventanas de la célula no requieren frecuente limpiado.
- 5.- Repetir al procedimiento con las 16 muestras restantes, añadiendo primero los reactivos al grupo y después haciendo las lecturas en el fotómetro. Enjuagar la célula de absorción con agua -- destilada y hacer su comprobación final.

C.- Estandarización:

Por lo menos 3 veces durante una travesía deben hacerse curvas de calibración (ley de Beer). Si los reactivos no han cambiado, las curvas deben hacerse después de la 1/a., 2a. ó 3a. y 4a. línea de estaciones. Si un frasco de reactivo ha cambiado su título debe hacerse una nueva curva tan pronto como sea posible. Si las curvas sucesivas no coinciden en tangente, o si no se obtienen líneas rectas, deben hacerse curvas adicionales.

Se proporcionará 1 frasco conteniendo agua de mar con una concentración de 30 mg. átomo $PO_4-P/l.$ Será necesario hacer una serie de diluciones usando este Estandar y agua de mar de bajo contenido en fosfatos (agua de mar de una estación lejos de la orilla).

Se seguirá el siguiente procedimiento:

- 1.- Pipetear 100 cc. del estandar de 30mg.át./l. en un matraz volumétrico de 1000 cc., y diluir hasta la marca con agua de mar de bajo contenido en fosfatos. Esta solución contiene 30 mg.át. $PO_4-P/l.$
- 2.- Hacer las siguientes series de concentraciones en frascos de muestreo usando una bureta de 100 cc. para medir los volúmenes:

CONCENT.	C.C. AGUA DE MAR.	C.C. #.0 ESTAND.
0.	100	0
0.6	80	20
1.2	60	40
1.8	40	60
2.4	20	80
3.0	0	100

El juego de Estandards incluye duplicados de cada una de estas concentraciones más los dos testigos. Estos deben ser analizados como se describió en la sección "B". Registre la temperatura de cada muestra al tiempo de la adición de reactivos. Limpiar el termómetro antes de usarlo.

De la tabla, registre valores de E para todos los valores % de Transmisión obtenidos y grafique E como función de la concentración (vea la hoja para datos añadida y la curva). Cuando los duplicados difieren por más de 0.009 E , graficar ambos valores.

D.- Equipo:

- 1.- ASOP, antes de cada serie de determinaciones, inspeccione el -- filtro y límpielo si es necesario. Mantenga limpio el instrumen- to y evite echar agua dentro del compartimento para la célula. -- Cuando las determinaciones no van ha hacerse en una hora o más, asegurar el motor generador y amplificador. Las instrucciones -- para el mantenimiento o conservación del aparato, pueden encon- trarse en los instructivos para operación del ASOP. (ASOP Opera- ting Instructions).
- 2.- Células de absorción: Tomar todas las precauciones para evitar rompimiento de esas células. Mantener limpias y pulidas las -- ventanas.
- 3.- Buretas para reactivos: tener cuidado extremo para evitar su -- ruptura. Al estar trabajando, seguir cuidadosamente las indica- ciones que se encuentran al lado de cada una. No es necesario -- reemplazar frascos de reactivos o reengrasar las llaves durante una travesía normal. Las burbujas que se pueden formar entre la punta y la llave inferior, pueden eliminarse dejando salir el -- contenido del extremo. Otras burbujas pueden ser eliminadas en la llave de la parte superior.
- 4.- Botellas de muestreo: Generalmente será suficiente enjuagarlas con agua destilada e invertirlas después de cada estación. Si -- se ensucian deben ser enjuagadas con substancia limpiadora, y -- enjuagadas cuidadosamente con agua dulce y después con agua des- tilada e invertirlas.

W. S. Hosster,
20 Feb. 1950.

REACTIVOS PARA FOSFATOS.-

- 1.- Probar si el agua destilada no contiene trazas de fosfatos.
- 2.- Diluir H₂SO₄ conc. (36 N) a (18 N).- A 150 cc. de H₂SO₄ 36 N, -- se llevan a 300 cc. de agua destilada.
- 3.- Pesar 10 g. de molibdato de amonio y disolverlos en 100 cc. de agua destilada, añadir 300 cc. de H₂SO₄ 18 N. Conservar este -- reactivo en frasco ámbar.
- 4.- Soluciones de Cloruro Estanoso:

Sol. I..- Pesar 2.15 g. de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y disolverlos en 20 cc. de HCl 12 N. (conc.), diluyendo después a 100 cc. Esta solución se guarda en frasco ámbar con un trocito de estaño metálico presente.

Sol. II..- 5 cc. de la Sol. I, se diluyen a 25 cc. con agua destilada recién hervida, pero fría. Se coloca un trozo de estaño metálico en la solución. Es aconsejable prepararla diariamente. (La oxidación se retarda poniendo un sello de Mohr sobre la solución).

5.- Soluciones de NaCl para preparar Solución Patrón de Fosfatos.-
SE USA SOLO EN EL CASO DE AGUA SALADA.

Sol. Primaria: Pesar 168 g. de NaCl y diluirlos a 5 litros con agua destilada.

Sol. Diluida: Para la preparación de las soluciones típicas III, cuando la clorinidad del agua estudiada es menor a 18.900.

6.- Solución patrón de Fosfatos:

Sol. I..- Se pesan 0.340 g. de fosfato ácido de potasio (KH_2PO_4) anhidro, secado previamente para eliminar la humedad higroscópica, se disuelven en agua destilada y se transfieren a un matraz aforado de 1000 cc., aforar y mezclar añadiendo por último 0.2cc. de cloroformo como estabilizador.

1 CC. DE ESTA SOLUCION CONTIENE 2.5 GRAMOS ATOMO DE FOSFATO * FOSFORO. Es estable aproximadamente un año.

Sol. IIa..- 10 cc. de la Sol. I, se llevan a un matraz volumétrico de 1000 cc. y diluirlos con la solución Primaria de NaCl que contiene 20% de iones cloruro. Mezclar y añadir 0.2 cc. de cloroformo.

1 CC. DE ESTA SOLUCION CONTIENE 0.025 mg. átomo de Fosfato fósforo.

Sol. IIb..- 40 cc. de la Sol. I, se diluyen a 1000 cc. con Sol. Primaria de NaCl. Agregar 0.2 cc. de cloroformo.

1 CC. DE ESTA SOLUCION CONTIENE 0.10 MG. AT. DE FOSFATO/FOSFORO.

Sol. III. Se prepara diluyendo un cierto volumen (0.10-2.0 cc.) de la Sol. IIa ó IIb a 50 ó 100 cc. exactamente, por medio de la solución de NaCl.

La concentración de la solución de NaCl debe ser aproximada de acuerdo con la clorinidad del agua en estudio.

500 H₂SO₄ -- 15 dicromato

60 -- X

5 g. de Molibdato se disuelven en
50 cc. y se añaden H₂SO₄ 18 N.
hasta volumen de 150 cc.

REACTIVOS PARA OXIGENO.

- 225
- 1.- 450 g. de MnSO₄·4H₂O se disuelven en agua destilada recién hervida, después se afora a 1000⁵⁰⁰. Este reactivo se guarda en frascos de tapón esmerilado.
 - 2.- Solución de Yoduro Alcalino: 500 g. de NaOH y 150 g. de KI, se disuelven en agua destilada. Aforar a 1000 cc. Esta solución se guarda en frasco ámbar con tapón de hule. El KI, debe estar libre de yodato de potasio. Siempre debe mantenerse fuera del contacto de la luz solar.
 - 3.- Acido Sulfúrico libre de compuestos del Nitrógeno.
 - 4.- Solución de Almidón 5.0 g. de almidón soluble, se disuelven en 150^{2.5} 300 cc. de agua destilada, se hierve por varios minutos y se deja enfriar.
 - 5.- Solución de Tiosulfato de Sodio: aproximadamente 35 gr. de Tiosulfato de sodio se disuelven en 10 Litros de agua destilada que se ha hervido previamente para expulsar el CO₂.

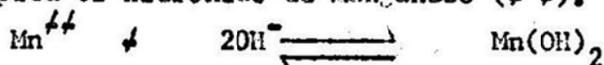
OXIGENO DISUELTO.-

La determinación del oxígeno disuelto en el agua de mar, es importante en los siguientes estudios oceanográficos:

- 1.- Naturaleza de la circulación de las aguas y procesos de mezcla en el Océano.
- 2.- Estimación de la productividad del Océano por medida del oxígeno consumido (en respiración) o producido (en la fotosíntesis).
- 3.- La oxidación de la materia orgánica en descomposición; la relación entre contenido en nutrientes y disminución de oxígeno.
- 4.- La relación entre oxígeno disuelto, pH y alcalinidad.
- 5.- Condiciones reductoras en el mar, formación de H₂S.

QUÍMICA DE LA DETERMINACION.- El oxígeno disuelto en el agua de mar, es determinado por un método de titulación que implica diversas reacciones y culmina en la titulación del yodo liberado con una solución titulada de Tiosulfato de Sodio.

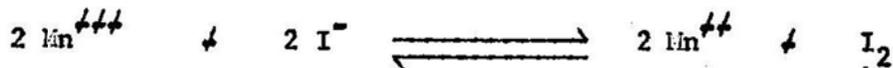
Por adición de cloruro de manganeso (++) y yoduro alcalino (KOH-KI), precipita el hidróxido de manganeso (↓ ↓).



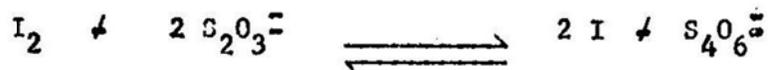
Lentamente pasa a color café cuando es oxidado por el oxígeno disuelto, a Hidróxido de Manganeso (↓ ↓ ↓)



La adición de HCl conc., libera los iones Mn^{++} , éstos oxidan al yoduro introducido en la solución KOH-KI, y lo pasan a yodo, cuyo color café aparece en la solución.



El yodo es titulado en presencia de almidón como indicador, con una solución titulada de Tiosulfato de sodio (0.01 N).



REACTIVOS:

Cloruro manganoso: 400 g. de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ por litro de solución. (pueden usarse 400 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$, pero es más difícil de disolver). La sal es disuelta lentamente, pero la disolución puede acelerarse por calentamiento. Decantar la solución de cualquier residuo insoluble.

Yoduro Alcalino: (KOH-KI).- 100 g. de KOH y 50 g. de KI por litro de solución. Debe conservarse en frasco obscuro.

Tiosulfato de sodio: Disolver 3.5 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en un litro de agua destilada hervida (para eliminar el CO_2). Añadir unas gotas de CS_2 ó cloroformo como preservativo y guardar en frasco obscuro fuera del contacto con el CO_2 del aire. Esta solución es aproximadamente 0.01 N.

BIYODATO DE POTASIO: Pesar 0.3250 g. de $KH(IO_3)_2$ y secarlos a $130^\circ C.$, durante 30 minutos. Disolver en agua destilada y aforar a 1000 cc. Esta solución es exactamente 0.01 N. Si se usa dicromato de potasio, pesar 0.4903 g. de $K_2Cr_2O_7$, que se secan a $130^\circ C.$, durante 30 minutos y disolverlos en agua destilada aforando por último a 1000 cc.

Indicador de Almidón: Suspender 1 g. de polvo de almidón en un poco de agua fría, agitar y aforar a 100cc. con agua hirviendo.

Muestreo: El agua es tomada directamente de la botella de Hansen en un frasco de tapón esmerilado y de volumen aproximadamente conocido. Después de enjuagar (con aproximadamente 20 cc.), se deja correr el agua por un tubo en el fondo de la botella. Déjese que el agua se derrame por la salida de la botella por corto tiempo, cuidadosamente se saca el tubo dejando el frasco completamente lleno y se inserta el tapón de vidrio. Estar seguros de que no queden burbujas de aire atrapadas.

Los siguientes pasos deben verificarse tan pronto como sea posible.

El agua original no debe permanecer más de lo necesario en la botella, porque puede perder o ganar oxígeno por un contacto con el -- aire o por reacción con el metal de la botella.

PROCEDIMIENTO PARA LA ADICION DE LOS REACTIVOS:

- 1.- Adicionar a la muestra de agua, 2cc. de MnCl_2 , introduciendo la pipeta hasta el fondo del frasco para evitar que se derrame el reactivo.
- 2.- De la misma manera, adicionar 2cc. de KOH-KI.
- 3.- Colocar el tapón cuidadosamente, sin atrapar aire y mezclar agitando. Dejar reposar el frasco por varios minutos para que el -- precipitado se asiente. Vuélvase a mezclar agitando por segunda vez. A este punto, la muestra puede permanecer por varias horas si es necesario.
- 4.- Cuando la parte superior de la botella es perfectamente clara, se le adiciona 2 cc. de HCl conc. del modo antes anotado, se reemplaza el tapón y se mezcla, hasta que el precipitado está completamente disuelto. Si penetran pequeñas burbujas de aire en esta etapa, producen poco daño. A este punto la muestra puede permanecer indefinidamente si está bien tapada y guardada en la oscuridad.

PROCEDIMIENTO PARA LA TITULACION:

- 1.- Medir cuidadosamente 100 cc. de la muestra y pasarlos a un recipiente de 250 cc. Esto puede hacerse por medio de una pipeta, o bureta. Este último es de uso más conveniente y rápido pero debe ser enjuagado varias veces con porciones de la muestra y llenado cuidadosamente hasta la marca, para obtener la mayor precisión.
- 2.- Llenar la bureta hasta la marca 0, o leer con precisión el nivel en que se encuentra el menisco. Anotar esta lectura en la hoja -- adecuada, bajo la columna "Buret Read 1".

- 3.- Agregar el tiosulfato agitando hasta que el color amarillo ha desaparecido. Añadir 3-4 gotas de indicador (almidón) y agitar. --
- 4.- Añadir tiosulfato de sodio hasta que el color azul desaparezca. -- Requiere esta práctica establecer un punto de viraje constante. -- Si el color azul desaparece rápidamente, el punto de viraje no ha sido alcanzado. No esperar mucho por esta reaparición porque después de larga permanencia el color generalmente vuelve.
- 5.- Leer la bureta y anotar bajo la columna "Lectura de bureta 2"
- 6.- Tanto el frasco de titulación como la botella de muestreo de----- ben vaciarse y la última reemplazarse en su caja. No necesitan -- lavarse en este punto.

ESTANDARIZACION DE LA SOL. DE TIOSULFATO; La solución de tiosulfato cambia de concentración lentamente y debe titularse antes y después de una larga serie de determinaciones (a cada estación).

- 1.- Se pipetea cuidadosamente 10 cc. de biyodato de potasio en el -- vaso de titulación y se añaden 90 cc. de agua destilada (o agua de mar).
- 2.- Se introduce 1cc. de HCl conc., en seguida 1 cc. de KOH-KI y se mezcla bien. Se añade 1 cc. de Cloruro manganoso y se agita.
- 3.- Se titula con tiosulfato como se describió, registrando el resultado en el cuadro de estandarizaciones hechas antes y después de una serie de determinaciones, si no concuerdan dentro de 0.04 cc. de solución de tiosulfato, deben ser repetidas.

MANTENIMIENTO DEL EQUIPO:

Reactivos: Si la solución de KOH-KI se decolora, debe ser desechada. Las otras soluciones dan pocas dificultades. Debe tenerse cuidado para no diluir o contaminar la solución de biyodato de potasio, al pipetear.

Pipetas Automáticas: Si se ensucian debe limpiarse con solución limpiadora, enjuagar con agua destilada y los bitoques reengrasados. Si las pipetas no van a ser usadas por varios días, sus contenidos deben ser regresados a los frascos de reactivo.

Atención especial debe ponerse a la pipeta de KON-KI, cuya llave se puede pegar, a menos que se engrase frecuentemente. Si no va a ser usado por un día o algo semejante, el bitoque debe limpiarse y engrasarse. Si las conexiones de hule se "pasan", deben cambiarse.

Bureta: Si la bureta se conserva llena cuando no se usa, no se ensucia. Si se ensucia debe limpiarse con solución limpiadora enjuagada con agua destilada y bitoque engrasado. Este debe ser también reengrasado, si la bureta gotea. Si la conexión de hule entre la bureta y la botella de tiosulfato de hecho se pierde, debe reemplazarse.

DETERMINACION DE CLOROFILA

Asegurar una muestra representativa, si ésta se encuentra en estado fresco, se corta finamente; si por el contrario se encuentra en estado seco, se pesa una muestra y se procede a molerla.

- 1.- Pesar de 1-5 g. de muestra, colocarla en un mortero y añadirle una pequeña cantidad de CaCO_3 ó Na_2CO_3 (más o menos (0.1 g.) más cerar el tejido, y añadir un poco de arena de cuarzo. Moler por corto tiempo.
- 2.- Añadir acetona al 85 % en pequeñas porciones y continuar moliendo hasta que esté finamente molido.
- 3.- Transferir la mezcla a un embudo; filtrar por succión y lavar el residuo con acetona.
- 4.- Devolver el residuo al mortero, añadir más acetona y volver a moler, filtrar y volver a lavar como antes.
- 5.- Repetir el procedimiento hasta que el tejido pierda por completo el color verde.

Cuando la extracción es completa, se transfiere el extracto filtrando a un matraz aforado de tamaño apropiado.

Se mide el porcentaje de luz transmitida por la solución con un colorímetro fotoeléctrico, que haya sido calibrado para clorofila por uso de un extracto vegetal como se describe más adelante.

Leer la cantidad de clorofila presente, en la curva que relaciona transmisión de luz y concentración.

Expresar los valores de clorofila en mg/g. de tejido o en otra manera conveniente.

CALIBRACION DEL COLORIMETRO FOTOELÉCTRICO

Se extrae una muestra con acetona al 85% como se indicó antes, se hace una serie de diluciones y se mide el % de luz transmitida por el original y por cada una de las diluciones con el aparato. En la misma forma como cuando una preparación de clorofila está usándose con el estándar de calibración.

Transferir una parte alícuota del extracto original a éter y se cuantea la clorofila total por el método espectrofotométrico, como se indica en 12.73 (b) y (c).

Del valor así obtenido se calcula el contenido clorofílico del extracto original y el de cada una de las diluciones.

Se construye una curva relacionando: Concentración de clorofila y % de luz transmitida ó el $\log_{10} 1/l$, como se hace usualmente.

Reactivos necesarios:

- a) Acetona sin diluir y al 85% por volumen.
- b) Acetona comercial de grado técnico.

- MEDIDA DE FITOPLANCTON. -

Por Gordon A. Riley. Osborn Zoological Laboratory. Yale University.

La estimación precisa de la cosecha constante de fitoplancton es una de las dificultades más comunes encontradas por el limnólogo y el biólogo dedicado a especies marinas. Las cuentas planctónicas aunque pueden ser valiosas desde el punto de vista de las asociaciones biológicas, son notablemente inseguras para trabajo cuantitativo debido a la dificultad de estimar con precisión el peso o volumen de los constituyentes. Un método más fácil y mejor, es la determinación del peso seco de materia orgánica presente en el agua. La única desventaja de este método es el hecho de que se mide materia orgánica como detritus y también como organismos vivientes.

Otros métodos dependen del análisis cuantitativo de algún constituyente presente en los organismos vivos, que se descompone rápidamente después de muertos. Harvey en 1933 describió un método para la estimación de clorofila en fitoplancton marino. La clorofila se extrae con acetona al 80 - 90% y se compara con una solución Tipo arbitraria, consistente en 25 mg. de cromato de potasio y 430 mg. de sulfato de níquel disueltos en un litro de agua. 1 CC. DE ESTA SOLUCION CONSTITUYE UNA "UNIDAD HARVEY" DE CLOROFILA.

Este método no es aplicable directamente a los organismos de agua dulce, -- porque los carotenoides, que son extraídos también por el tratamiento con acetona, están presentes en cantidad suficiente como para enmascarar el color de la clorofila. Es necesario primero separar la clorofila en una forma relativamente pura. Un método para hacer esto se describe por Jorgensen y Stiles y se ha adaptado al trabajo limnológico de la manera siguiente: Un litro de agua de lago es filtrada a través de filtro Whatmann 44. El papel se seca a temperatura ambiente y es tratado con 5 - 10 cc. de acetona por 3 horas. La acetona con carotenoides y clorofila es colocada en un embudo de separación y mezclada con 10 cc. de éter etílico, después de lo cual la acetona es separada por repetidos lavados con agua. La otra solución es agitada con 4 cc. de solución recién preparada de hidróxido de potasio al 40 % en alcohol metílico, la cual extrae la clorofila en forma saponificada. Esta diluida con agua a la medida deseada y se hace la lectura colorimétrica en contra de una solución Tipo. Aunque se igualan muy bien, -- ni la solución Tipo ni el extracto planctónico son tan verdes como una solución de clorofila pura saponificada. Esto indica que hay un pigmento amarillo presente en pequeñas cantidades en el plancton, que reacciona de una manera similar a la clorofila.

Es también de valor conocer la cantidad de carotenoides en el plancton. Para esta prueba puede usarse el extracto original con acetona ó la solución final de éter. La cantidad de clorofila en el extracto de acetona no es suficiente para causar diferencia en los resultados. Una solución 0.001 N. de dicromato de potasio puede ser usada como Tipo arbitrario para esta prueba.

El Dr. C. G. Deuber del Laboratorio Botánico de Yale, proporcionó bondadosamente una muestra de clorofila pura, de modo que fué posible determinar las cantidades absolutas de la substancia que está implicada en la prueba. Se encontró que una "Unidad Hervey" corresponde a: 0.88 \pm 0.01 gammas de clorofila. No fué posible determinar la cantidad más exactamente porque como se mencionó antes, el color de la clorofila pura, no corresponde exactamente a la solución Tipo de Hervey.

No se dispuso de soluciones puras de carotenoides, pero cálculos basados en datos de Willstatter y Stoll muestran que 1 mg. de dicromato de potasio es el equivalente colorimétrico de aproximadamente 0.43 mg. de Caroteno ó 0.23 mg. de Xantofila.

Existen al presente 45 grupos de análisis de aguas superficiales e hipolimnéticas de 3 lagos. Estos análisis muestran una correlación positiva entre la cantidad de clorofila o carotenoides en una muestra dada de agua de la superficie y el peso de la materia orgánica en ella ($r = 0.906$ y 0.502 respectivamente). Cuando un número igual de muestras tomadas bajo el termocline fueron incluidas en los cálculos, los coeficientes de correlación descendieron a 0.226 y 0.118 .

Puede verse así que el peso de la materia orgánica es un índice aproximadamente preciso de la cantidad de plancton solo en la región superior del lago, donde la producción es alta y la cantidad de detritus es mínima.

El análisis de una muestra es incluido aquí para dar una idea de las clases de valores obtenidos. Una cuenta de los organismos en un litro de agua de lago -- mostró los géneros siguientes:

Synedra	5,140
Tabellaria	2,170
Tribonema	1,850
Fragillaria	640
Oscillatoria	260

Melosira	210
Asterionella	160
Cymbella	160
Número Total de Organismos	<u>10,590</u>

El peso seco de la materia orgánica en un litro de esta agua fué:

1.2 mg.: los Carotenoides fueron equivalentes a 0.34 mg. de dicromato de potasio; y la clorofila midió 8.4 Unidades Harvey.

La cantidad media de Clorofila por miligramo de materia orgánica seca en todas las muestras de agua superficial analizada es 12.1 Unidades Harvey o sean 0.01 mg. de Clorofila.

REFERENCIAS:

- Harvey, H.W. Measurement of Phytoplankton Population. J. Mar. Biol. Assoc. U.K. 19, 761-773 (1933-34)
- Jorgensen, I., and W. Stiles; Carbon Assimilation, New Phytol. 15: 11
- Willstätter, R., and A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll Methoden und Ergebnisse. Berlin (1913)

ANÁLISIS QUÍMICOS DE AGUA

Los análisis químicos de agua en investigaciones pesqueras de rutina, se restringen ordinariamente a las pruebas para investigar OXÍGENO DISUELTOS, CO_2 , ALCALINIDAD A LA FENOLFTALEINA Y AL ANARANJADO DE METILO, pH.

Ciertas investigaciones particulares pueden requerir otras determinaciones importantes, tales como NITRATOS, FOSFATOS etc.

En lagos y estanques, el número exacto de estaciones en que se hagan determinaciones químicas, se deja a discreción del investigador (la localidad se marca sobre el mapa con un símbolo especial).

En lagos muy pequeños una muestra de superficie y fondo en una sola estación puede ser enteramente suficiente.

Es urgente determinar en todos los casos, si ocurre o no estancamiento en los lagos.

Los análisis en los lagos mayores tienen que cubrir todas las depresiones mayores. También es necesario que se hagan análisis en las bocas de las corrientes mayores que entran al lago o depósito.

La hoja de registro para análisis químicos, está adaptada para la anotación de datos de más de una serie en una estación. Las aguas almacenadas son tratadas en la misma forma que los lagos y estanques naturales. En los ríos, debe hacerse una serie completa de análisis por cada estación.

	CANTIDAD
Ampolletas de Tiosulfato de Sodio Cada ampolleta contiene 3.1025 g. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	6 ampolletas.
Solución de Dicromato de Potasio. 1.225 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por litro.	250cc.
Almidón soluble.	2 onzas.
Cloroformo.	25 cc.
Fenolftaleína. Disolver 2 g. de fenolftaleína en 400 cc. de alcó- hol al 50% Neutralizar con NaOH N/50 El alcohol debe diluirse con agua dest. hervida.	50 cc.
Anaranjado de metilo. Disolver 0,2 g. de Anaranjado de Metilo en 400 cc. de agua destilada.	50 cc.
Sol. de NaOH N/44	250 cc.
Sol. de H_2SO_4 N/50	3 frascos de 1000 cc.
Agua destilada.	3 frascos de 1000 cc.
SOLUCIONES Con indicadores de pH.	2 frascos de cada indicador de 25 cc.

Cantidades menores de estos indicadores pueden llevarse en equi-
pos de ~~car~~o convenientes.

PREPARACION DE SOLUCIONES DE TIOSULFATO DE SODIO.

1.- Cada ampolleta de Tiosulfato de Sodio debe contener 3.1025g
suficientes para 500 cc. de solución 0,025N.

2.- Se quita la etiqueta y se lava hasta eliminar toda traza de goma.

3.- Se inserta la ampollita en un frasco de 1000 cc. y se agita hasta que la ampollita se rompa. Se usan frascos ámbar limpios.

4.- (Agregar) 500 cc. de agua destilada. Se mezcla.

5.- Debe estarse dotado de 2 frascos ámbar de 1000 cc. para las soluciones de Tiosulfato. Mientras se usa una muestra la otra debe hacerse y dejarse reposar. Esta solución debe prepararse aproximadamente una semana antes de usarse.

6.- La solución de una preparación dada, puede usarse por un período de dos semanas. Es necesario efectuar titulaciones aproximadamente cada 5 días o en cualquier momento en que los resultados parezcan ambiguos.

7.- Debe estarse seguro de que haya suficientes ampollitas disponibles.

TITULACION DEL TIOSULFATO DE SODIO 0.025N

El título de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, no debe suponerse que sea de 0.025 N, después de preparada. Probablemente no tiene la normalidad deseada debido a variaciones menores en la preparación o diferencia en los días de preparación.

Debe titularse en la forma siguiente y obtenerse un factor de corrección para ajustar los valores obtenidos en los análisis de oxígeno disuelto.

El método del Biyodato de potasio es más simple y debe quizá preferirse.

- 1.- Debe llevarse una solución estándar de dicromato de potasio.
- 2.- Pasar 10 cc. de solución 0,025 N de dicromato de una bureta a un vaso de precipitados de 100 cc.
- 3.- Sumergir el vaso de precipitados en un baño de hielo o por lo menos en agua muy fría.
- 4.- Añadir lentamente (gota a gota) 1. cc. de KI alcalino, el mismo que se usa en la determinación de oxígeno. Mover el vaso de precipitados durante la adición del KI alcalino.
- 5.- Añadir lentamente (gota a gota) 1 cc. de H_2SO_4 conc. Mover el vaso durante la adición del ácido.
- 6.- Precauciones:
 - a) Los reactivos no deben añadirse con demasiada rapidez.
 - b) La mezcla debe permanecer fría.
 - c) No debe percibirse el olor del yodo.
 - d) La no observancia de las precauciones anotadas, introducirá un error muy importante.
- 7.- Titular la mezcla anterior con el tiosulfato de sodio, que va a ser estandarizado.
 - a) Cuando la solución se colorea de amarillo paja, se agregan unos pocos cc. de solución de almidón.

b) Titular hasta el punto de viraje y anotar la cantidad de tiosulfato de sodio usado. El punto de viraje no es tan definido como para la determinación de oxígeno. La muestra retiene un color-verde aún después de que el punto de viraje es alcanzado (por experiencia se adquiere juicio muy certero para determinar el punto de viraje. Repetir la titulación por lo menos 3 veces y promediar los resultados para determinar el factor de corrección de las determinaciones de oxígeno disuelto.

8.- Resultados:

a) Si se usaron en la estandarización exactamente 10 cc. del tiosulfato de sodio, entonces el tiosulfato es exactamente 0.025 N y entonces el valor de titulación en la determinación de oxígeno es igual al Oxígeno en partes por millón. (p.p.m.)

b) Si la cantidad usada en la estandarización varía a uno u otro lado de los 10 cc. debe elaborarse un factor de corrección. (1)
Variación I:

#) Si se usan 12 cc. en la titulación, la solución es menos de 0.025 N, por lo tanto el valor de titulación en la determinación de oxígeno será demasiado alta. El factor de corrección, por lo tanto, será menor de 1.

##) 10 entre 12 es igual a 0.833, o sea el factor para este caso. Multiplicar el valor de titulación en las determinaciones de oxígeno, por el factor, para obtener el Oxígeno en p.p.m.

Ejemplo: Si el valor de titulación en una determinación de oxígeno es de 12 cc. multiplicar este valor por 0.833, para obtener el valor corregido 10.0 p.p.m. de Oxígeno.

(2) Variación II:

a) Si fueron usados 8 cc. en la estandarización, el tiosulfato es de una concentración mayor a 0.025 N. Por tanto, el valor de titulación en la determinación de oxígeno será demasiado bajo. El factor por tanto debe ser mayor a 1.

b) 10 entre 8 es igual a 1.25 que será el factor en este caso. Multiplicar el valor de la titulación en la determinación de oxígeno por el factor, con el objeto de obtener el Oxígeno en p.p.m.

Si el valor de titulación en la determinación de oxígeno es 8 cc., multiplicar por 1.25; lo que da 10.0 p.p.m. de Oxígeno para el valor corregido.

OXIGENO DISUELTO: (O₂).-

Hay varios métodos para la determinación del Oxígeno disuelto - (Welch, 1948; Ellis y Ellis, 1946; Métodos tipo para el examen de agua). La modificación Rideal-Stewart (permanganato) del método de Winckler está bien adaptada para uso en aguas dulces.

METODO:

1.- Colectar muestra en frascos de 250 cc. con tapón de vidrio y anotar: estación, profundidad, temperatura de agua, en una hoja de registro adecuada.

a) Use una botella de Juday (ver Welch 1948, para descripción) No usar la muestra si la botella muestra signos de haberse vaciado par-
cialmente.

b) La botella debe equiparse con un tubo de vidrio o de hule - para verter el contenido. El tubo se insertará hasta el fondo de la bo-
tella de 250 cc. para evitar el contacto con el aire.

c) La botella de 250 cc. debe derramarse 2 veces su capacidad - normal (20 segundos después de que la botella esté llena).

d) Insertar el tapón de vidrio teniendo cuidado de evitar bur-
bujas de aire en el cuello de la botella. Anotar el número de la bo-
tella en la hoja de registro.

Los reactivos deben añadirse tan pronto como sea posible para evi-
tar cambios en el contenido de Oxígeno.

2.- Añadir 0.7 cc. de H_2SO_4 concentrado y 1.0cc. de $KMnO_4$, por medio
de pipetas separadas, para éstos y todos los demás reactivos.

NOTA: Las pipetas deben introducirse por debajo de la superficie de la
muestra.

3.- Poner el tapón y mezclar. Dejar reposar 20 minutos.

Si el color púrpura persiste aún al final de los 20 minutos, con-
tinuar con el paso 4.

NOTA: Si este color no persiste, añadir 1 cc. más de $KMnO_4$ y dejar -
reposar como en el inciso anterior.

4.- Si el color dura 20 minutos, añadir 1 cc. de Oxalato de potasio -
($K_2C_2O_4$). Poner el tapón y mezclar.

5.- Después de que la muestra está perfectamente clara, se añade 1 cc. de Sulfato manganoso ($MnSO_4$) y 3.0 cc. de Yoduro de potasio alcalino - (KI-KOH). Poner el tapón y mezclar.

6.- Dejar que el precipitado se asiente.

7.- Añadir 1 cc. de H_2SO_4 conc. tapar y mezclar. Si la muestra está -- cuidadosamente tapada puede permanecer varias horas sin cambio en el -- contenido de oxígeno. Pero es mejor titularlo tan pronto como sea posi -- ble.

8.- Titulación:

a) Eliminar de la botella de muestreo el agua que exceda a los -- 200 cc.

b) Titular los 200 cc. restantes de la muestra con Tiosulfato de sodio 0.025 N. Agitar la botella durante la adición del tiosulfato, -- hasta que la muestra se ponga color amarillo paja.

c) Cuando la muestra toma el color mencionado, se agrega 1 cc. de solución de almidón; la mezcla resultante será ordinariamente azul -- obscuro.

d) Continuar cuidadosamente la titulación hasta la desaparición -- del color azul.

e) Anotar la cantidad de Tiosulfato de sodio utilizado para la ti -- tulación.

9.- Resultados: El número de cc. de una solución 0.025 N. de tiosulfa -- to de sodio es igual al oxígeno disuelto en partes por millón. Usar el factor de corrección obtenido en la estandarización del tiosulfato para obtener el valor corregido para el oxígeno disuelto cuando el fac

tor no es igual a uno. Anotar resultados en una hoja de registro. ----

En la verificación de este análisis, considérese si los resultados son razonables antes de proceder a otros estudios.

Ordinariamente los valores de oxígeno disuelto no excederán los de saturación a cualquier temperatura dada. Emplear la figura 51 para ver si la muestra está dentro de los límites de saturación. Si los resultados indican supersaturación (una situación rara) emplear la siguiente prueba.

Repetir el análisis, pero inmediatamente después de colocar la muestra en la botella de muestreo, agitarla violentamente. Si la cantidad de oxígeno disuelto es reducida por este procedimiento es probable que haya habido originalmente una condición de supersaturación. Si no, comprobar las soluciones y pasos de rutina para encontrar la causa de error.

SIGNIFICADO DE LA CANTIDAD DE OXIGENO DISUELTO.

La cantidad de oxígeno disuelto presente en diferentes ocasiones se determina en investigaciones pesqueras de aguas estancadas por su importancia para indicar si las condiciones ambientales son adecuadas, especialmente para peces de agua fría.

Para que los lagos que se estratifiquen térmicamente en el verano puedan admitir truchas, debe haber agua suficiente en el agua estancada por debajo de la termoclina.

Si tal agua (de temperatura adecuada y con 4-5 p.p.m. de oxígeno, durante el período de estancamiento) no existe en un depósito determinado, no habrá razón para tratar de introducir truchas en él.

DOMINIO DE CARBONO (CO₂) LIBRE.-

1.- Poner 100 cc. de muestra en un tubo de Nessler.

a) El agua debe verterse a un lado del tubo de Nessler, -

para evitar cualquier agitación innecesaria, porque ésta puede modificar la cantidad de CO_2 disuelto.

b) La muestra puede ser tomada directamente de la botella de Juday después de colocar la muestra de oxígeno.

2.- Añadir 10 gotas de fenolftaleína.

3.- Si la muestra se colorea de rosa, se anota 0.0 en la hoja de registro.

4.- Si la muestra permanece clara, titular con NaOH N/44, verificado con una bureta de mano, hasta que adquiera débil color rosa que dure por lo menos 30 segundos. Registrar el número de cc. de NaOH usados en la titulación. La mezcla puede ser afectada colocando la mano sobre el extremo abierto del tubo de Nessler e invirtiéndolo.

5.- Resultados: 10 veces el número de cc. de N/44 NaOH utilizados iguala la cantidad de CO_2 libre en p.p.m. Anotar el dato en la hoja de registro.

SIGNIFICADO DEL CONOCIMIENTO DE LA CANTIDAD DE CO_2 LIBRE.

La determinación de la cantidad de CO_2 libre en el agua es importante en la administración pesquera, porque es quizás el mejor criterio para juzgar la adaptabilidad ambiental para la vida de los peces. Además las concentraciones elevadas de CO_2 libre que son en sí mismas tóxicas a los peces, son acompañadas generalmente por bajos valores de CO_2 . En general el CO_2 libre en exceso de 20 p.p.m. puede ser considerado dañoso a los peces, aunque los valores inferiores pueden ser igualmente dañosos en aguas de bajo contenido en Oxígeno (menos de 3 a 5 p.p.m.)

pH.

Un método de campo aceptable para la determinación del pH, es el comparador de Hellige. Para dar mejores resultados, los indicadores y discos de comparación correspondientes, deben tener una sobreposición sustancial en una serie (fig. 52).

1.- Tomar 10 cc. de la muestra en cada uno de dos tubos de pH. - Este análisis puede hacerse en agua de la misma muestra usada para O_2 y CO_2 .

2.- Añadir la cantidad necesaria de indicador (indicado sobre la botella) a uno de los tubos. Colocar el otro en el comparador sin indicador para corregir por el color natural del agua.

3.- Colocar ambos tubos en el comparador.

4.- Comparar el color girando el disco correspondiente al indicador usado.

5.- Leer el resultado directamente del disco, cuando los colores sean iguales y anotar.

6.- Comprobar con un indicador de intervalo que se sobreponga, si es posible.

7.- Precauciones: Estar seguros de mantener los indicadores alejados del calor, frío y luz tanto como sea posible. Usar una pipeta para cada indicador; vaciar el exceso de solución de las pipetas en un recipiente especial. No llevar el indicador hasta el bulbo de la pipeta. Mezclar agitando el tubo de ensayo. No contaminar el contenido colocándolo en contenido con la piel de los dedos.

Determinar si los valores de pH están dentro de los límites de lo que normalmente se espera, aproximadamente 6.5 a 8.5 en lagos ordinarios.

Consideremos estos valores en relación con la cantidad de CO_2 Libre presente en la misma agua. Ordinariamente, si los valores de pH son menores de 7.0, algo de CO_2 debe estar presente en la muestra de agua. Está presente con frecuencia cuando los valores del pH oscilan entre 7 y 8. Si el pH es mayor de 8.2, el CO_2 no existe libre en esa agua. Más tarde cuando se haya determinado la alcalinidad con fenolftaleína, debe reconsiderarse los valores de CO_2 libre y pH para ver si son consistentes con la siguiente generalización: la alcalinidad a la fenolftaleína no se presenta en muestras en donde hay CO_2 libre. En otras palabras, si la muestra se coloreó de rosado con la fenolftaleína,

talesina, no se encontró CO_2 libre, pero en su lugar se tiene la indicación de la presencia de carbonatos, cuya cantidad fué determinada por titulación con H_2SO_4 0.02N.

SIGNIFICADO DE LOS VALORES DEL PH

Las determinaciones de pH son especialmente valiosas para la detección de polución (cuando los valores están fuera del intervalo -- 6.5 a 8.5, se busca una fuente de posible polución u otra explicación desusada). La mayoría de los peces toleran amplios intervalos y rápidos cambios de acidez y alcalinidad, como se expresa en la escala de pH.

ALCALINIDAD.-

1.- Extraer de la botella de Juday 100 cc. de la muestra en una botella de 250 cc. con tapón esmerilado (el frasco debe estar aforado a 100 cc.).

2.- Añadir 4 gotas de fenolftaleína, a la muestra.

3.- Si la muestra permanece clara, registrar como 0.0 p.p.m.

4.- Si la muestra se colorea de rosado, titular con H_2SO_4 0.02N, de una bureta, hasta decoloración. El frasco debe agitarse durante la adición del ácido. Registrar los cc. de ácido utilizado.

5.- A la misma muestra agregar 2-6 gotas de anaranjado metilo.

6.- Si la muestra se colorea de salmón o naranja, se anota 0.0 de alcalinidad al anaranjado de metilo.

7.- Si la muestra permanece amarilla en lugar de tornarse naranja-salmón, titular con H_2SO_4 0.02 N. con una bureta, hasta que vire al color naranja. El frasco debe agitarse durante la adición del ácido. Regístrese la cantidad de ácido utilizado en la titulación con el anaranjado de metilo, incluso la utilizada en la titulación del inciso (3).

Para identificar el delicado punto de viraje de esta reacción, --

es útil poner una muestra para comparación en otro recipiente, no para ser titulada, sino para utilizarse en referencias de color.

8.- Resultados:

a) Los cc. de ácido utilizados en la titulación del inciso (3), multiplicados por 10, es igual ph-th alcalinidad en p.p.m. como CaCO_3 . Anotar.

b) 10 veces el número total de ácido utilizado en la ph-th titulación, más la titulación de anaranjado de metilo es igual a la alcalinidad con anaranjado de metilo en p.p.m. como CaCO_3 o dureza total. Anotar.

Reconsiderar los valores encontrados para CO_2 y pH, desde el punto de vista de las obtenidas aquí, en la forma previamente indicada.

Si no parecen lógicas, repetir los análisis y determinar la causa de discrepancia antes de continuar.

SIGNIFICADO DE LA ALCALINIDAD EN ADMINISTRACION PESQUERA

Las aguas dulces ordinarias pueden tener hasta 350 p.p.m. de alcalinidad o dureza total expresada como carbonato de calcio, aunque la mayoría de los valores estarán entre 45 y 200 p.p.m. (Ellis, Wesfall y Ellis, 1946) Estos autores generalizan la afirmación de que los bicarbonatos y carbonatos en estas cantidades tienen poco efecto sobre los peces. Sin embargo, el conocimiento de los valores capacita para la clasificación de agua en: MUY BLANDAS (0 - 5 p.p.m.); BLANDAS (5 - 10 p.p.m.); MEDIA (10 - 20 p.p.m.); DUREZA MEDIA (20 - 30 p.p.m.) DURA (más de 30 p.p.m.), con la generalización de que las aguas blandas son menos productivas biológicamente que las duras.

(La clasificación de dureza relativa es de Juday, p.p. 5 en Wisconsin Dep. Agr. Bull 288, 1942)

DETERMINACION DE CLORINIDAD.

La clorinidad se define como el número de gramos de haluros calculados como cloruros en 1 kilogramo de agua de mar.

Su determinación es de importancia fundamental en todas las ramas de la Oceanografía, debido a que es el método más conveniente para expresar la concentración de una muestra de agua de mar.

Todas las propiedades físicas del agua de mar son función de la temperatura, presión y concentración de las sustancias disueltas; -- así por ejemplo, si la temperatura y la presión son constantes y la concentración varía, el cambio en las propiedades físicas será función de la concentración expresada por la clorinidad.

La concentración del agua de mar se expresa como Salinidad que se calcula a partir de la Clorinidad. La salinidad representa supuestamente las sales totales contenidas en 1 kilogramo de agua de mar, -- pero es puramente un valor arbitrario.

La determinación real de la cantidad total de material disuelto es extremadamente difícil desde el punto de vista analítico. Si un -- volumen o peso dado de agua de mar se evapora con la idea de pesar el residuo se encontrará que se verifican muchas reacciones químicas, -- tales como la descomposición de los carbonatos con la pérdida de CO_2 , la hidrólisis de sales como el cloruro y bromuro de magnesio, la posible volatilización del tetrafluoruro de Silicio, la hidrólisis de -- silicatos con la deshidratación resultante del ácido silícico, el -- cambio de fosfatos primarios y secundarios a meta y pirofosfatos respectivamente, la volatilización del ácido bórico, la pérdida de amoníaco, etc..

Al principio de este siglo los químicos Oceanográficos tenían -- una apreciación de esta dificultad al igual que Roberto Boyle hace -- 250 años. Aproximadamente en 1900 se adoptó el término arbitrario -- "salinidad" para expresar el peso total en gramos obtenido por evaporación de 1 kilogramo de agua de mar, después de convertir todos los carbonatos a óxidos, bromuros y yoduros reemplazarlos por cloruros, -- la materia orgánica oxidada completamente, y la masa calcinada a una temperatura de 480°C . hasta alcanzar peso constante.

Se encontró que la salinidad es función de la clorinidad expresada por la fórmula:

$$S = 0.030 \text{ / } 1.805 \text{ Cl } \%$$

Donde S es la salinidad y Cl la clorinidad.

Muchos Oceanógrafos usan todavía el término "salinidad", pero -- para describir la concentración de las aguas del Pacífico Oriental, -- se usa generalmente el término "clorinidad". Pueden emplearse para su determinación 2 métodos, ambos de marcada exactitud; a saber los métodos de Mohr y de Volhard. Los errores de la determinación del pri--

mero, pueden limitarse a una parte en un millar y por medio de titulación gravimétrica, el método de Volhard puede efectuarse con precisión en una parte en 10,000 lo que lo hace una de las determinaciones más precisas conocidas en la química analítica. Para el procedimiento ordinario de rutina se utiliza universalmente el método de Mohr. Su precisión es adecuada para todos los propósitos prácticos y el tiempo necesario para efectuarlo es considerablemente menor que el empleado durante el procedimiento de Volhard.

PATRONES PARA LAS SOLUCIONES DE NITRATO DE PLATA.

Para que todas las determinaciones de clorinidad o salinidad sean comparables el Consejo Internacional para la Exploración del Mar, acordó aprobar un patrón universal. Este patrón universal es una ampollita con agua de mar de clorinidad aproximada de 19.38 ‰ que puede obtenerse en los laboratorios hidrográficos de Copenhague.

El agua se colecta del mar para este propósito particular, y después de una estandarización preliminar se pasa a tubos limpios y secos de vidrio especial que son sellados cuidadosamente para evitar cualquier pérdida posible por evaporación. La clorinidad del patrón se determina por el método de Volhard y generalmente todos los tubos son abiertos en el laboratorio Hidrográfico de Copenhague y se determina la clorinidad final.

Cuando es necesario titular el AgNO_3 , se rompe el extremo del tubo y se pipetea muestras de agua patrón. Es una mala práctica permitir que estos tubos permanezcan expuestos después de abiertos debido a posibles cambios por evaporación. Esta agua de mar Patrón, debe usarse solamente para la titulación de soluciones de AgNO_3 y bajo ninguna circunstancia debe utilizarse como patrón para cualquier otro procedimiento químico o medida física, puesto que a veces en la preparación del agua Patrón se añaden pequeñas cantidades de KCl para alcanzar la clorinidad deseada.

Durante la guerra mundial II, fué imposible obtener esta agua patrón debido al bloqueo submarino. Fué entonces propuesto por varios investigadores europeos usar cloruro de sodio puro como Patrón y su uso fué materia especial de un estudio hecho por Thompson (American Chemical Society 50,681, 1928). Se prefiere el NaCl al KCl debido a que el peso atómico del sodio se conoce con más precisión que el del potasio.

Para el uso del patrón de los Laboratorios Hidrográficos, las Tablas de Titulación en las tablas hidrográficas de Knudsen son esenciales para que los resultados se expresen como gramos de Haluro por kilogramo de agua.

Es obvio que es necesario partir del Kg., como base más que de volumen, debido a su independencia de los cambios de temperatura. La marcada variación en la temperatura del agua y de las temperaturas de los diferentes laboratorios alrededor del mundo en donde serían efectuadas las determinaciones, conducirían a mucha confusión cuando se comparan los resultados sobre la base de volumen.

Si el NaCl va a servir como Patrón, debe determinarse primero la clorinidad por litro a la temperatura dada y de estos resultados, calcular la clorinidad por Kg.. Esto se hace por substitución en la fórmula:

$$Cl_w = 0.008 \times 0.99980 Cl_v - 0.001228 Cl_v^2$$

Donde Cl_w , es la Clorinidad por Kg. de agua; y Cl_v , es la Clorinidad por litro a 20°C..

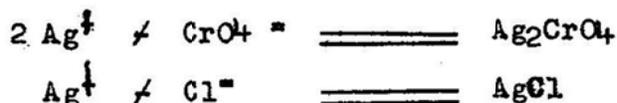
Para eliminar los cálculos, el cuadro siguiente proporciona el factor para la conversión de Clorinidad por litro a 20°C., a Clorinidad por kilogramo.

TABLA PARA LA CONVERSION DE CLORINIDAD POR LITRO A 20°C. A CLORINIDAD POR KILOGRAMO.

Cl por litro.	Corrección.	Cloro/litro.	Corrección.
9.95--10.35	-0.12	15.88--16.17	-0.31
10.36--10.75	-0.13	16.18--16.32	-0.32
10.76--11.15	-0.14	16.33--16.62	-0.33
11.16--11.46	-0.15	16.63--16.82	-0.34
11.47--11.76	-0.16	16.83--17.11	-0.35
11.77--12.06	-0.17	17.12--17.32	-0.36
12.07--12.46	-0.18	17.33--17.57	-0.37
12.47--12.86	-0.19	17.58--17.82	-0.38
12.87--13.07	-0.20	17.83--18.02	-0.39
13.08--13.37	-0.21	18.03--18.27	-0.40
13.38--13.67	-0.22	18.28--18.47	-0.41
13.68--14.02	-0.23	18.48--18.67	-0.42
14.03--14.27	-0.24	18.68--18.97	-0.43
14.28--14.52	-0.25	18.98--19.17	-0.44
14.53--14.82	-0.26	19.18--19.32	-0.45
14.83--15.09	-0.27	19.33--19.52	-0.46
15.10--15.37	-0.28	19.53--19.77	-0.47
15.38--15.68	-0.29	19.78--19.97	-0.48
15.69--15.87	-0.30		

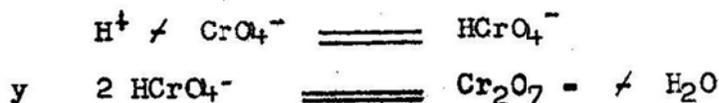
METODO DE MOHR.

Principio Químico del Método: El AgCl, tiene una solubilidad considerablemente menor que la del Ag_2CrO_4 , de modo que el AgCl precipita cuando se agrega $AgNO_3$ a una solución que contiene tanto iones cloruro como cromato. Nada del cromato de plata precipita hasta que todos los cloruros han sido eliminados de la solución. (1). El AgCl es blanco, en tanto que el Ag_2CrO_4 es rojo. Por eso la primera aparición del color rojo que en realidad parece anaranjado es debida al color amarillo impartido a la solución por los iones solubles de cromato, derivados del cromato de potasio, indicando que todos los cloruros han sido precipitados.



Debe haber suficientes iones cromato en solución para asegurar la precipitación del Cromato de Plata. (2).

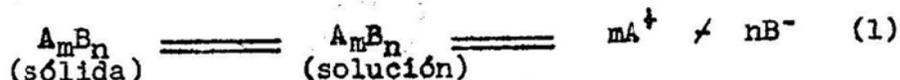
En presencia de una concentración de hidrogeniones que exceda a $\text{pH} = 4.5$, no es aplicable este método, porque:



Y el cromato ácido de plata no es precipitado. En otras palabras, el hidrogenión reduce la concentración de los iones cromato a tal grado que el producto de solubilidad del cromato de plata no es excedido.

Por otra parte, si la concentración de hidrogeniones es menor a un pH de 9.0, se experimenta dificultad durante el punto de viraje debido a la marcada tendencia de los iones de plata a precipitar como hidróxidos más que como cloruro o cromato.

Producto de Solubilidad.— Una sustancia ligeramente soluble suspendida en el agua establece un equilibrio entre la fase sólida y la porción en solución. Puesto que la concentración de la porción disuelta es sumamente pequeña, para cualquier propósito práctico debe considerarse que está completamente ionizada.



De la ley de Acción de Masas, se deduce:

$$(\text{A}^{\dagger})^m (\text{B}^{-})^n = K (\text{A}_m\text{B}_n) \quad (2)$$

Donde los paréntesis denotan la concentración de A y B como iones g/lt., K es la constante de ionización. Como la solución está en equilibrio con la fase sólida, la concentración de moléculas no disociadas de AB en solución es una constante a una temperatura dada. Así, la ecuación (2) se convierte:

$$(\text{A}^{\dagger})^m (\text{B}^{-})^n = K (\text{A}_m\text{B}_n) = S_p$$

Donde S_p es el producto de Solubilidad. El principio del producto de Solubilidad puede ser expresado:

En una solución saturada de una sustancia ligeramente soluble a una temperatura dada, el producto de las concentraciones de los iones es igual a una constante, llevándose la concentración de cada especie a una potencia igual al número de iones de esa especie, formada por la disociación de una molécula de la sustancia.

En la práctica puede usarse para determinar si se formará o disolverá un precipitado cuando los iones se mezclan.

Si el producto iónico $(A)^m(B)^n$ resulta mayor que S_p , hay precipitación; si es menor el material suspendido entra en solución.

REACTIVOS:

Cromato de Potasio: Se disuelven 63 g. de cromato de potasio en 100 cc. de agua destilada. Se agregan varias gotas de $AgNO_3$ 0.25 N, -- hasta que después de agitar, se obtiene un precipitado rojo oscuro. -- Se deja que el precipitado se asiente y entonces se filtra la solución a través de un filtro fino Whatmann No. 42.

Nitrato de Plata: Disolver 97 g. de $AgNO_3$ en dos litros de agua -- destilada y transferir a un frasco oscuro de tapón esmerilado.

Cloruro de Sodio Patrón: Pesar 29.674 g. de Cloruro de Sodio pu-- ro, disolver en agua destilada y diluir exactamente a 1000 cc.

TITULACION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE PLATA.

Pipetear 25 cc. de la solución patrón de NaCl en un matraz Erlenmeyer de 150 cc. Adicionar 3 gotas de indicador cromato de potasio y titular con la solución de $AgNO_3$ hasta que aparezca un color rojo. Tapar el matraz con tapón de hule y agitar violentamente para deshacer los grumos de cloruro de plata. La agitación violenta es absolutamente necesaria puesto que el precipitado en formación retiene mecánicamente algo del cloruro de sodio. Al agitar el color rojo desaparece, se continúa la titulación por adición del nitrato de plata gota a gota hasta que se obtiene un color rojo-naranja. Leer la bureta y calcular la --- normalidad de la solución de nitrato de plata.

$$\frac{(29.674)}{(A)} \frac{(25)}{(1000)} \frac{(1000)}{(58.46)} = N$$

29.674, es el peso de NaCl en un litro del patrón.
25 cc. de la solución o sea $\frac{1}{40}$ de los 29.674 fueron tomados para el -- análisis.

A, es el número de cc. de $AgNO_3$ utilizados en la titulación.
58.46, es el peso molecular del NaCl.
N, es la Normalidad.

Como es muy necesario tener la solución de $AgNO_3$, exactamente --- 0.2820 N; para reducir los cálculos a un mínimo, la solución de $AgNO_3$ es de acuerdo con esto, diluida a tal concentración. Para determinar -- los cc. de agua necesarios para la dilución, por litro de solución de $AgNO_3$, puede hacerse la sustitución en la siguiente fórmula, donde N -- es la normalidad determinada anteriormente, y X los cc. de agua que -- deben agregarse por litro.

$$0.2820 (1000 / X) = (1000) (N)$$

TECNICA:

1.- Pipetear 25 cc. de agua de mar en un matraz erlenmeyer de ---

150 cc.

- 2.- Añadir 4 gotas de solución de cromato de potasio y titular -- con solución de AgNO_3 0.2820 N., hasta obtener color rojo vivo.
- 3.- Colocar un tapón de hule en el matraz y agitar para disolución de los grumos y liberar los cloruros que hayan sido retenidos mecánicamente.
- 4.- Destapar y continuar titulando, hasta obtener un color rojo - naranja.
- 5.- Se lee la bureta y la clorinidad de la muestra se obtiene --- multiplicando la lectura por 0.4.; ésta es la fórmula:

$$\frac{(\text{cc } \text{AgNO}_3) (0.2820) (35.46) (1000)}{(1000) (25)} = \text{Cl por litro}$$

NOTAS:

1.- En las tablas de solubilidad, se observa que la solubilidad del AgCl es menor que la del cromato de plata, sin embargo con referencia a las tablas de Producto de Solubilidad, el valor del cromato de plata es considerablemente menor que el del cloruro. Sin embargo -- la comparación se hace entre 2 tipos diferentes de sales AB y A_2B . -- Así para comparar AB con A_2B , el primero debe ser considerado como -- A_2B_2 y los productos de solubilidad deben representarse entonces como sigue:



K es entonces menor que K_1

2.- Las principales fuentes de error en el método pueden resumirse como sigue:

(a) Falla en la agitación o mezcla de la solución durante el proceso de titulación para deshacer los grumos de AgCl .

(b) Adición de cantidades insuficientes de indicador. Tres gotas de la solución saturada de cromato de potasio son suficientes para dar una concentración de tal forma que el producto de solubilidad será --- excedido cuando justamente una porción de una gota de AgNO_3 se agregue en exceso. La corrección del punto de viraje es tan pequeña que puede despreciarse.

(c) Uso de aparatos que no satisfagan las especificaciones del -- Buró de Patrones de U.S.A. o de los laboratorios hidrográficos.

3.- La adición del indicador de Cromato de potasio, imparte un -- intenso color amarillo a la muestra titulada. Para nulificar el efecto de este color se obtienen mejores puntos de viraje si la titulación se realiza en luz artificial amarilla en lugar de la luz del día.

4.- Se observará que al agitar la solución, se rompen los grumos del cloruro de plata y el precipitado se asienta rápidamente. Cuando -

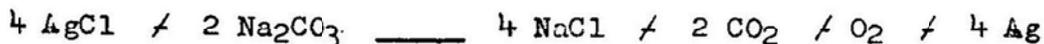
se obtiene un exceso de cromato de plata, la agitación violenta produce coagulación del precipitado rojo que de igual forma se asienta rápidamente. Si ocurre tal precipitación, es fácilmente visible e indica que se ha agregado un exceso de solución de AgNO_3 .

5.- La mayor parte de las sales neutras de plata de ácidos polibásicas son insolubles y puesto que muchas de las sales de estos ácidos se encuentran en el agua de mar, su precipitación pudiera interferir con el método. Sin embargo los cálculos demuestran que ninguna de estas sales ocurre en concentraciones suficientes para causar la precipitación de sus sales de plata. En tanto que la concentración de carbonatos es relativamente alta, la del ión bicarbonato es aún considerablemente mayor. Sin embargo el bicarbonato de plata no precipita en las condiciones encontradas y el producto de solubilidad del carbonato de plata es prácticamente el mismo que el del cromato. Bajo las condiciones de titulación, la concentración del cromato excede grandemente a la de los carbonatos y por tanto, el cromato de plata tiende a precipitar primero.

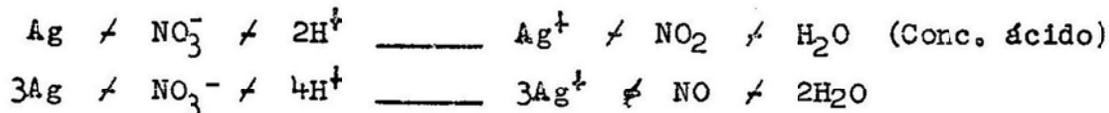
RECUPERACION DEL CLORURO DE PLATA

Todos los residuos de plata se guardan en recipientes adecuados y la plata puede recuperarse y convertirse otra vez en AgNO_3 por el procedimiento siguiente:

Los residuos de plata se secan y mezclan con aproximadamente 25% más que la cantidad teórica de carbonato de sodio anhidro.



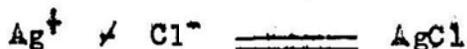
La mezcla se coloca en un crisol y éste se introduce en un horno ordinario calentado por un soplete grande. Conforme las sustancias reaccionan y se funden se agrega más mezcla. La masa fundida se pone finalmente en un molde adecuado y al enfriarse la plata se separa fácilmente de la escoria. Esta plata se vuelve a fundir en presencia de carbón vegetal en polvo y se pone en forma de corriente fina en una cubeta grande de agua fría. Las escamas o granalla de plata se producen libres de NaCl ocluido y después de lavarla con agua son disueltas en HNO_3 diluido. La solución resultante se evapora a sequedad para eliminar el exceso de ácido. Esto es esencial, de otro modo sería imposible utilizar una solución de la sal para titulación puesto que el exceso de hidrogeniones del HNO_3 evitaría la formación del cromato de plata y obscurecería así el punto de viraje.



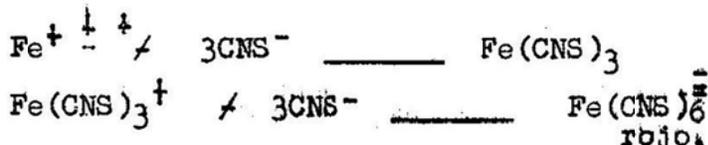
METODO DE VOLHARD

Química del Método: Los haluros solubles son precipitados en exceso de AgNO_3 patrón. La cantidad excedida se determina entonces con una solución patrón de tiocianato utilizando ion férrico como indica--

dor (1)



La primera aparición de un tinte café rojizo en la solución, indica que el ión plata ha reaccionado completamente con el tiocianato y que hay un pequeño exceso del tiocianato para reaccionar con el ión férrico (2)



El cloruro de plata precipitado se elimina por filtración antes que el exceso de ión plata sea titulado, porque el tiocianato de plata es más insoluble que el cloruro de plata y de otra forma se obtendrá un punto de viraje falso. (3)

REACTIVOS:

Indicador de alumbre férrico: 100 cc. de una solución saturada de alumbre férrico de amonio recién preparada, se le adicionan 5 cc. de HNO_3 para prevenir la hidrólisis. (4).

Solución de Nitrato de Plata: Disolver 97 g. de AgNO_3 en 2 litros de agua destilada y pasar a un frasco ámbar con tapón esmerilado.

Solución de NaCl Patrón: Pesar 29.674 g. de NaCl puro y disolverlos en 1000 cc de agua destilada.

Acido Nítrico: Diluir Acido Nítrico concentrado Q.P. hasta tener un ácido al 50%. Hervir para liberarlo de óxidos de nitrógeno. (5)

Solución de Tiocianato de Amonio: Para preparar una solución 0.05 N. de tiocianato de amonio, se disuelven 4 gramos de el en un litro de agua destilada.

TITULACION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE PLATA

Determinación del cociente $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{CNS}$: Se agregan 5 cc. de HNO_3 al 50%, a una porción de 10 cc. de AgNO_3 seguidos de 5 cc. del indicador de alumbre férrico. Se titula esta solución con la de tiocianato de amonio hasta que persista el punto de viraje (café rojizo), después de agitación vigorosa (6). El volumen de AgNO_3 dividido entre el volumen de tiocianato de amonio requerido, dá el cociente deseado.

Titulación de la solución de Nitrato de Plata.- Pipetear 10 cc. de la solución patrón de NaCl en un matraz erlenmeyer de 150 cc., añadir 5 cc. de HNO_3 y 25 cc. de solución de AgNO_3 . Calentar a ebullición y digerir hasta que el AgCl se coagule. (7). Dejar en reposo por 6 horas o más. Filtrar y lavar por decantación con una solución caliente de HNO_3 al 1%, hasta que el precipitado se libere de iones plata ocu-

dos. Evaporar el filtrado reunido hasta que el volumen no sea mayor de 100 cc. Añadir 5 cc. de solución de alumbre férrico y titular con la solución de tiocianato. La Normalidad del AgNO_3 puede calcularse así:

$$\frac{(10) (29.674)}{(1000) (\text{NaCl})} = (\text{cc. } \text{AgNO}_3) (N) - (\text{cc. } \text{CNS}^-) (\text{AgNO}_3/\text{CNS}^- \text{cociente})$$

TECNICA:

Una muestra de agua de mar de 10 cc. que ha sido filtrada a través de un filtro Whatmann No. 42, se trata con 5 cc. de HNO_3 y con 25 cc. de la solución patrón de AgNO_3 . El resto del procedimiento, se hace en la misma forma que la titulación de la solución de Nitrato de plata.

El cálculo de la clorinidad por litro, se hace así:

$$\frac{(25 - (\text{cc. } \text{CNS}^-) (\text{AgNO}_3/\text{CNS}^- \text{cociente})) (0.2820) (35.46) (1000) \text{ Cl/lit.}}{(1000) (10)}$$

donde: 0.2820 es = Normalidad de la solución de AgNO_3
35.46 = Peso atómico del cloro.

NOTAS:

- 1.- La literatura original relativa al método de Volhard, puede encontrarse en los anales de química de Liebig's Ann d. Chem. 190, 1 and 2. Anorg. Chem., 62 330 (1909).
- 2.- Después de una completa investigación experimental se ha deducido que el color rojizo-café del punto de viraje, se debe al ion complejo $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$ y no a la molécula $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ como originalmente se pensó.
- 3.- El producto de solubilidad para el AgCl es 0.6×10^{-10} y para el AgCNS es 0.6×10^{-12} . Puesto que el tiocianato de plata es el más insoluble de los dos, el exceso de CNS^- necesario para reaccionar con el ion férrico para dar el punto de viraje, -- desplazará el Cl del cloruro de plata, así:



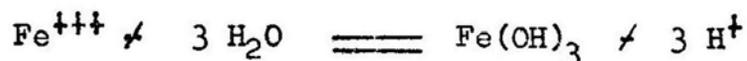
El cloro reaccionaría así con más ion de plata. En la práctica se obtiene un punto de viraje confuso cuando el exceso de iones de plata son titulados en presencia del cloruro de plata insoluble. El cálculo siguiente, muestra que el equilibrio se alcanzaría cuando se obtuviera un cociente Cl/CNS igual a 100.

$$\begin{aligned} \text{Puesto que } (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-) &= 0.6 \times 10^{-10} & (1) \\ \text{y } (\text{Ag}^+) (\text{CNS}^-) &= 0.6 \times 10^{-12} & (2) \end{aligned}$$

En equilibrio la concentración del ion de Plata debe ser la misma en cualquier ecuación. Así cuando la ecuación (1) es dividida entre la ecuación (2), el cociente de $(\text{Cl}^-)/(\text{CNS}^-) = 10^2$.

Obviamente esta sería una situación imposible para una determinación cuantitativa y así, es necesaria la filtración del cloruro de plata.

- 4.- Se añade HNO_3 a la solución de indicador para impedir la hidrólisis, puesto que:



La presencia de ácido invierte esta reacción.

- 5.- El HNO_3 es liberado de los demás óxidos del nitrógeno puesto que ellos también reaccionan con el tiocianato para dar un color rojo.
- 6.- El cloruro de plata se forma primero en estado coloidal pero es fácilmente coagulado por calentamiento en una solución ácida.
- 7.- El tiocianato de plata absorbe ión de plata que es eliminado por agitación vigorosa en el punto de viraje.
- 8.- Se ha demostrado que la filtración del cloruro de plata no es necesaria, siempre que se añadan a la solución 5 cc. de nitrobenzeno, antes de la titulación con tiocianato de amonio. (Caldwell and Moyer. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 38 (1935).

mp.

OXIGENO DISUELTO

A.- COLECCION DE MUESTRAS.

Los frascos comunmente usados para las muestras de agua y para la determinación de oxígeno deben ser de 240 a 380 cc. de capacidad.

En el arreglo de las muestras y como medida de seguridad para evitar el desalojamiento del líquido por la entrada de burbujas de aire en el frasco de la muestra, deben tenerse las debidas precauciones. Debe tenerse cuidado de que la muestra empiece a llenar el frasco tan pronto como se sumerge. Si se requiere una muestra de una profundidad considerable, se debe hacer uso de un tubo de hule y válvula de succión cuando no se dispone de implementos apropiados.

La temperatura de la muestra de agua debe ser anotada en todas las ocasiones, ya sea en grados centígrados o más precisamente como se desee.

Cuidando en las muestras el oxígeno disuelto no puede ser determinado inmediatamente, entonces éstas se deben preservar por un período de 24 horas en la siguiente forma:

Al frasco que contiene la muestra (250-300 cc.), se le adiciona 0.7 cc. de H_2SO_4 conc. y 1 cc. de una solución al 2% de "Sodium Azide". Tapar y guardar la muestra a la temperatura del laboratorio ($20^{\circ}C.$) hasta que pueda hacerse el análisis. La determinación del oxígeno disuelto se hace por el método de Winkler usando 1 cc. de $MnSO_4$, 3cc. de la solución de yoduro alcalino y 2 cc. de H_2SO_4 conc. para la acidificación final.

B.- SELECCION DE UN METODO DE PROCEDIMIENTO.

Considerables errores pueden ser introducidos en los trabajos de disolución y también en demanda de oxígeno, por la negligencia de no tomar las apropiadas precauciones, en la presencia de sustancias interferentes tales como nitritos, sales ferrosas, materia orgánica, sulfitos etc., o por una aplicación impropia de las varias modificaciones del método de Winkler, las cuales están designadas a vencer este tipo de interferencias.

En adición el método de Winkler, que debe ser usado en la determinación de oxígeno disuelto en aguas relativamente puras, las cuatro modificaciones son:

- a) El procedimiento de Alsterberg o "Sodium Azide", para uso en la presencia de considerables cantidades de nitritos.
- b) El Rideal-Stewart o modificación del permanganato, para uso en la presencia de sales ferrosas y nitritos.
- c) La modificación del "Alkalinehypoclorite", para uso en la presencia de sulfitos, tiosulfatos, politionatos, cloro libre e hipocloritos.
- d) La modificación de gluculación de alumbre, para uso en la presencia de sólidos suspendidos, los cuales interfieren en la determinación del oxígeno disuelto.

C.- ESTANDARIZACION DE SOLUCIONES DE TIOSULFATO.

- 1.- Solución de Almidón. (aproximadamente al 0.5%).- Muela 5 ó 6 g.- de almidón de papa en un mortero, con una pequeña cantidad de agua, vierta agua hervida hasta aforar a 1 litro, agite y permita asentarse durante la noche. Use la parte clara que sobrenada. Esta solución debe ser preservada con 1.25 g. de ácido salicílico por litro. (Para la preparación de esta solución ver también sustancias y reactivos comunes de laboratorio).

- 2.- Diluya ácido para estandarización, H_2SO_4 3.6 N. aproximadamente. (un volumen de H_2SO_4 conc. en 9 volúmenes de agua destilada)
- 3.- Cristales de yoduro de sodio ó potasio, libre de yodato.
- 4.- Solución fija de tiosulfato de sodio. Disuelva 24.82 g. de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en un litro de agua destilada. Esta corresponde a una Solución 0.1 N. Esta solución debe ser preservada, por cloroformo agregando 5 cc. por litro después de haber hecho el aforo, o por la adición de 0.4 gr. de NaOH por litro.
- 5.- Solución de tiosulfato de sodio 0.025 N. Preparada por la dilución de 250 cc. de solución fija de tiosulfato de sodio 0.1 N. en un litro, pesando 6.205 g. de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ y añadir a un litro con agua destilada. Las soluciones tituladas de tiosulfato de sodio pueden ser preservadas por largos períodos con 0.4 gr. de NaOH por litro.
- 6.- Solución de biyodato de potasio. Una solución fija de fuerza equivalente al tiosulfato 0.1 N., contiene 3.250 g. de $KIO_3 \cdot HIO_3$ por litro, de acuerdo con la siguiente reacción:
$$2 KIO_3 \cdot HIO_3 + 20 KI + 11H_2O \longrightarrow 11 K_2SO_4 + 12H_2O + 12I_2$$

Una solución de biyodato que equivale a una solución de tiosulfato 0.025 N., contiene 0.3124 g. de $KIO_3 \cdot HIO_3$ por litro y puede ser preparada por dilución de 250 cc. de la solución fija de biyodato a 1 litro de agua destilada.
- 7.- El dicromato de potasio puede ser substituído por el biyodato de potasio, si es difícil obtener el anterior.
Una solución de dicromato de potasio, que contiene 1.225 g. de $K_2Cr_2O_7$ por litro, es equivalente al tiosulfato de sodio 0.025 N.

PROCEDIMIENTO:

Para la titulación, disuelva aproximadamente 5 g. de yoduro de K (libre de yodatos) en un matraz erlenmeyer con 100 a 150 cc. de agua destilada y agregue 10 cc. de H_2SO_4 diluído (1:10) y en seguida 40 cc. de una solución titulada de biyodato o bicromato de K 0.025 N.

Deje asentar la mezcla en la obscuridad por 5 minutos, diluya a 200 cc. para el biyodato y a 400 cc. para el dicromato y titule el yodo liberado con la solución de tiosulfato, agregando almidón hacia el final de la titulación cuando se alcanza a distinguir un color levemente pálido.

Exactamente 40 cc. de tiosulfato deben ser usados cuando las soluciones que se comparan son de igual fuerza. Un cc. es equivalente a 0.2 mg. de oxígeno.

D.- EL METODO DE WINKLER. El método de Winkler debe ser usado en la determinación de oxígeno disuelto contenido en aguas relativamente puras.

Este método para la determinación de oxígeno disuelto, depende de la formación de un precipitado de hidróxido manganoso en el frasco de tapón esmerilado, completamente lleno con el agua que se somete a examinación. El oxígeno disuelto en el agua se combina rápidamente con el hidróxido manganoso, formando una mezcla de óxidos superiores, los cuales al acidificar en presencia de un yoduro, ponen en libertad al yodo en cantidades químicamente equivalentes al oxígeno contenido en la muestra. El yodo liberado es el que se titula con la solución titulada de tiosulfato de sodio.

Las modificaciones de este método general para neutralizar los efectos de otras sustancias que interfieren, serán descritos posteriormente.

REACTIVOS:

1.- Solución de sulfato manganoso. Disuelva 480 g. de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ó 400 g. de $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ en agua destilada, filtre y afore a un litro. Cuando no se sabe si existe agua de cristalización, una solución de fuerza equivalente puede ser obtenida llevando el peso específico de la solución a 1.270 a 20°C. La solución de sulfato manganoso no podrá más que liberar pequeñas cantidades de yodo, cuando es agregado a una solución de yoduro de potasio (esto indica la ausencia de sales férricas y mangánicas).

2.- Reactivo de "Alkaline-potassium iodide". 500 g. de NaOH ó 700 g. de KOH y 135 g. de NaI ó 150 g. de KI por litro. Las sales de K y Na, pueden ser usadas indistintamente. El reactivo debe estar prácticamente libre de carbonatos. Este no nos daría color alguno con el almidón cuando se acidifica y diluye.

- 3.- Acido sulfúrico concentrado.- Peso específico de 1.83 a 1.84. El poder de este ácido es alrededor de 36 N, por lo tanto, 1 cc. de este ácido equivale a 3 cc. de la solución "Alkaline-Iodide" aproximadamente.

PROCEDIMIENTO.-

El siguiente procedimiento es aplicable para la determinación de oxígeno disuelto en la ausencia de formas inestables de materia orgánica y de otras sustancias minerales propensas a oxidarse, como nitritos, sales ferrosas y politionatos, etc.

El volumen de los reactivos de Winkler agregados, se basa en la suposición de que el tamaño de los frascos usados es el recomendado en un principio o sea de 250 cc.

Con frascos de 300 a 380 cc., deben usarse 2 cc. de cada uno de los siguientes reactivos de Winkler.

Con frascos pequeños, de 125 cc. o menores, es suficiente usar 0.5 cc. de cada uno de los reactivos de Winkler.

ADICION DE REACTIVOS.-

Agregue 1 cc. de la solución de $MnSO_4$ seguida por 1 cc. de "Alkaline-Iodide solution" por debajo de la superficie del líquido.

Agite muy bien, invirtiendo el frasco varias veces, hasta que la distribución del precipitado sea uniforme en todo el frasco, es decir, que la reacción sea completa.

Como el precipitado se asienta pronto, el oxígeno disuelto en la parte superior del frasco no podrá ser absorbido completamente en un período corto de agitación, por lo que ésta se prolongará los segundos o tiempo necesario (20-40 segundos) o bien se agitará una segunda vez.

Con agua de mar el período de agitación se prolonga o bien se deja en contacto con el hidróxido manganoso por unos 10 minutos.

Numerosas formas de materia orgánica son susceptibles a la oxidación directa por el oxígeno disuelto, esto acontece cuando el valor del pH de las aguas es de 12 o sus aproximaciones (correspondiendo a los grados de alcalinidad obtenidos, cuando se agrega la solución de "Alkaline-Iodide" a una muestra).

Por esta razón, las pruebas deben ser llevadas a ejemplos o casos particulares, cuando es suspendida la acción de la materia orgánica y el período de alcalinización debe ser reducido al mínimo de tiempo, lo suficiente para absor-

ver completamente el oxígeno disuelto,

Cuando se usa 1 cc. de solución de $MnSO_4$ con 250 cc. de la muestra, debe ser asumida felizmente la absorción del oxígeno disuelto y se hace prácticamente completa si el precipitado de hidróxido manganoso se agita continuamente por unos 40 ó 50 segundos. Con 2 cc. de $MnSO_4$ en solución, un corto período de agitación de unos 20 a 25 segundos es suficiente. Si la muestra es acidificada, tan pronto como el precipitado se asienta, podrán ser obtenidos resultados exactos en la presencia de materia orgánica en cantidades correspondientes a 1000 p.p.m. de Peptona ó dextrosa.

Pueden presentarse grandes cantidades de materiales orgánicos (por ejemplo 5000 p.p.m. ó 0.5% de dextrosa), sin introducirse ningún error apreciable, si se acidifica la muestra antes de que el precipitado se asiente, es decir, inmediatamente después de agitar, ocasionando el ácido el desplazamiento de las partículas más pequeñas del precipitado.

Este procedimiento puede seguirse cuando haya desechos de sulfitos.

ACIDIFICACION.-

Acidifique con 1 cc. de H_2SO_4 conc. permitiendo correr el ácido por el cuello del frasco.

Hay que evitar la reducción de sales mangánicas por materiales orgánicos, esto se consigue agitando la muestra tan pronto como sea posible, después de la adición del ácido, cuando se presentan sustancias orgánicas. La difusión del yodo liberado, se hace poco a poco. Este debe distribuirse uniformemente en todo el frasco, antes de que sea tomada una parte de la muestra para titulación.

TITULACION.-

En la ausencia de sales férricas y ciertas formas de materia orgánica (ácido acético por ejemplo), es posible demorar la titulación por varios días sin incurrir en grandes errores.

La titulación puede retardarse por una hora en la presencia uniforme de 100 p.p.m. de hierro férrico, si el fluoruro de potasio se agregó en el tratamiento preliminar.

En ausencia de fluoruros, la titulación puede efectuarse inmediatamente después de la acidificación final, cuando el hierro férrico contenido excede de 10 p.p.m.

La titulación puede demorarse por varios días, aún en la presencia de 100 p.p.m. de hierro, si el ácido fosfórico (4 cc. de H_3PO_4 al 85%) es substituído por H_2SO_4 en la acidificación final.

Una corrección en la pérdida de oxígeno disuelto, ocasionada por el desplazamiento al agregar los reactivos, puede aplicarse a las cantidades medidas para la titulación.

De esta manera, cuando son agregados 1 cc. de sulfato manganeso y 1 cc. de "Alkaline-iodide" a un frasco de 250 cc., la cantidad medida para la titulación debe ser:

$$\frac{200 \times 250}{250 - 2} = 201.6 \text{ cc.}, \text{ si se desean titular 200 cc. de la muestra original.}$$

Titule con tiosulfato 0.025 N., hasta que la cantidad de yodo sobrante sea equivalente más o menos a 0.5 cc. de solución de tiosulfato, correspondiendo a un leve color pálido en la muestra.

Agregue 1 ó 2 cc. (10 gotas), de solución de almidón recién preparada y titule rápidamente, hasta la desaparición del color azul.

Recoloraciones subsiguientes acusan la presencia de indicios de sales de -- fierro o de los efectos catalíticos de nitritos, etc., que deben despreciarse.

Cuando se examinen al mismo tiempo varias muestras de agua, cuatro o cinco partes proporcionales se pueden vaciar a un tiempo, si la titulación no se retarda y si se está seguro de que las sales de fierro y los nitritos no se -- encuentran más que en trazos.

La pérdida de yodo por la difusión en el aire es apreciable si el oxígeno contenido excede de 7 p.p.m. y la titulación se retarda indebidamente.

CALCULOS.-

Cuando el volumen titulado equivale a 200 cc. del ejemplo o muestra original, el oxígeno disuelto contenido en p.p.m. es numéricamente igual al volumen requerido de tiosulfato 0.025 N., expresado en cc.

En general:

$$\text{p.p.m. de } O_2 \text{ Disuelto} = \frac{\text{cc. de } Na_2S_2O_3 \text{ 0.025N } \times 200}{\text{cc. de muestra titulada.}}$$

ALCALINIDAD

La alcalinidad del agua es causada generalmente por la presencia de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y menos frecuentemente por boratos, silicatos y fosfatos. La cantidad de alcalinidad se determina por titulación con una solución titulada de ácido fuerte, para obtener las equivalencias dadas por los indicadores. La fenolftaleína o sus equivalentes y el anaranjado de metilo o sus equivalentes, son usados para obtener estos puntos equivalentes.

REACTIVOS:

- 1.- Acido sulfúrico 0.02 N.
- 2.- Hidróxido de sodio 0.02 N.
- 3.- Fenolftaleína (sol. indicadora).
- 4.- Anaranjado de metilo (sol. indicadora).

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Alcalinidad por Fenolftaleína. Agregue 4 gotas (0.1 cc.) de solución indicadora de fenolftaleína, de acuerdo con el volumen de la muestra, 50 a 100 cc., si es posible, en una cápsula de porcelana blanca o en un matraz Erlenmeyer sobre una superficie blanca. Titule con ácido sulfúrico 0.02 N., hasta el momento en que desaparezca la coloración rosa.

$$\text{Alc. Fenolft. en p.p.m. CaCO}_3 = \frac{\text{cc. de Ac. sulfúrico} \times 1000}{\text{cc. de la muestra titulada}}$$

- 2.- Alcalinidad por el Anaranjado de Metilo. Agregue dos gotas de anaranjado de metilo a la solución en la cual determinó la alcalinidad por fenolftaleína, tomando una muestra de 50 a 100 cc., si es posible, en una cápsula de porcelana blanca o en un matraz Erlenmeyer sobre una superficie blanca. Titule con ácido sulfúrico 0.02 N., hasta que el color cambie del amarillo al rosa.

$$\text{Alc. Anaranjado Metilo p.p.m. CaCO}_3 = \frac{\text{Total de cc. H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.02 N} \times 1000}{\text{cc. de la muestra titulada}}$$

$$\text{Alc. Anaranjado Metilo p.p.m. Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Total de cc. H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.02 N} \times 1060}{\text{cc. de la muestra titulada}}$$

DETERMINACION DE OXIGENO DISUELTO EN AGUA DE MAR

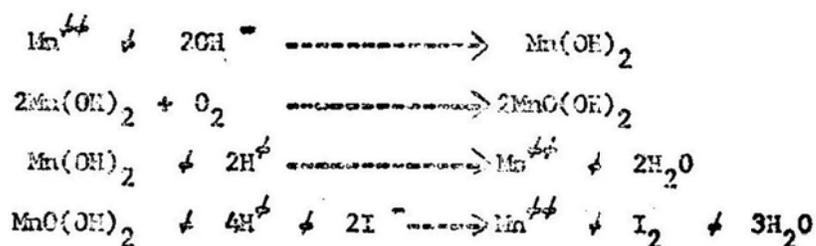
METODO DE WINKLER:

La cantidad de oxígeno disuelto en un litro de agua de mar varía de cero a -

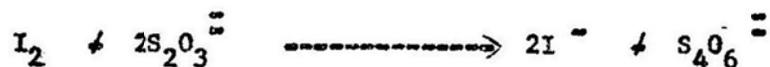
aproximadamente 0.90 mg. átomo de oxígeno, esto es aproximadamente 10 cc. de oxígeno medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

En algunas zonas relativamente próximas a la superficie del mar, la marcada actividad fotosintética del fitoplancton puede dar lugar a valores aún mayores para el oxígeno. En las tablas 1 y 2 se dan las cantidades de oxígeno en miligramos átomo y en cc. del mismo, en condiciones normales de presión y temperatura respectivamente, que son justamente necesarias a temperaturas y clorinidad diferentes para saturar una cantidad de agua de mar cuando la presión parcial del oxígeno en la atmósfera, es igual a (0,209) (760) a temperatura ordinaria. Las tablas han sido recopiladas de las publicadas por C. J. J. Fox.

El método de Winkler para la determinación del oxígeno disuelto, depende de la oxidación del hidróxido manganoso por el oxígeno disuelto en el agua de mar; lo que resulta es la formación de un compuesto tetravalente de manganeso. Después de acidificar el agua de mar que contiene el compuesto tetravalente, se libera yodo del yoduro de potasio que ha sido introducido en la solución. Este yodo libre es equivalente a la cantidad de oxígeno disuelto presente y se determina por titulación con una solución de Tiosulfato de sodio estandarizado como se describe más tarde. Las reacciones implicadas por la adición de los reactivos al agua de mar son las siguientes:



La reacción química para la titulación del yodo liberado en el agua de mar, es:



El método discutido antes, no es aplicable al agua de mar con H_2S u otras sustancias reductoras, que reaccionarían fácilmente con el yodo elemental; o agua de mar con sustancias oxidantes que reaccionarían con iones de yodo que causan la liberación de yodo libre.

SUBSTANCIAS QUIMICAS NECESARIAS:

- 1.- Sulfato manganeso libre de compuestos férricos.
- 2.- Hidróxido de potasio o de sodio.
- 3.- Yoduro de potasio libre de yodato.
- 4.- Acido sulfúrico concentrado, 36N.
- 5.- Oxido Arsenioso resublimado.
- 6.- Yodo elemental resublimado.
- 7.- Tiosulfato de sodio.
- 8.- Agua destilada.
- 9.- Disulfuro de carbono.
- 10.- Almidón
- 11.- Biyodato de potasio.
- 12.- Fenóftaleína.
- 13.- Acido clorhídrico.
- 14.- Bicarbonato de sodio.

PREPARACION DE LOS REACTIVOS:

SULFATO MANGANOSO: Se disuelven 450 g. de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, en agua destilada reciente hervida. Diluir a 1000 cc. y guardar en frascos de tapón esmerilado.

SOL. DE YODURO ALCALINO: Se disuelven en agua destilada 700g de KOH y 150 g. de KI aforando a 1000 cc. La solución preparada se guarda en frascos ámbar con tapón de hule. (No se recomienda el tapón de vidrio esmerilado debido a que se "congelan").

También puede usarse en lugar de 700 g. de KOH, 500 g. de NaOH.

NOTA: El KI debe estar libre de yodato de potasio, además esta solución debe mantenerse siempre fuera del contacto con la luz solar.

ACIDO SULFURICO: Debe usarse solamente un grado analítico especial de H_2SO_4 , libre de compuestos del nitrógeno. El H_2SO_4 usado ordinariamente en el laboratorio, contiene indicios de óxidos de nitrógeno como impurezas en concentraciones que tenderán a dar concentraciones demasiado altas de oxígeno disuelto, debido a la liberación de yodo por los óxidos presentes.

El HCl es utilizado en ocasiones, pero la presencia de impurezas en los reacti

vos ordinarios utilizados en el laboratorio, tiende a crear errores aún mayores que con el H_2SO_4 .

SOLUCION DE ALMIDON. Se disuelven 5 g. de almidón soluble en 300 cc. de agua destilada hirviendo, se agita vigorosamente durante varios minutos. Antes de ser usada, debe enfriarse. La estabilidad de esta solución varía desde un par de días hasta varias semanas, según las condiciones locales.

SOLUCION DE TIOSULFATO DE SODIO. Aproximadamente 35 g. de $Na_2S_2O_3$ se disuelven en 10 lts. de agua destilada previamente hervida para expulsar el CO_2 . Esta solución se guarda en frasco líbar fuera del contacto del CO_2 del aire. Se le agregan 2 cc. de bisulfuro de carbono, para retardar la acción bacteriana. De esta manera, la solución permanece estable por un largo período de tiempo.

PREPARACION DE SOLUCIONES PATRON.

Pueden usarse 2 métodos diferentes para la Titulación de la solución de Tiosulfato de Sodio: Método "A" y Método "B".

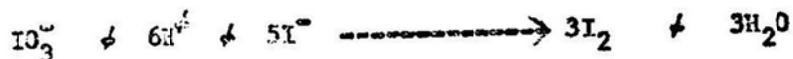
La titulación puede hacerse a la temperatura a la cual se efectúa la de las muestras, además las substancias para preparar las soluciones Patrón, se pesan en el aire y no es necesaria ninguna corrección por flotación (Buoyancy). Esta corrección es mayor que el error experimental del método.

Las soluciones Patrón se preparan como sigue:

METODO "A":

SOLUCION DE BIODATO DE POTASIO. Se disuelven 0,3250 g. de biyodato de potasio recristalizado ($KH(IO_3)_2$) en agua destilada. La solución se diluye exactamente a 1000 cc. y se mezcla perfectamente. La normalidad de la solución será exactamente 0,01000 N.

Cuando una parte alícuota de esta solución se acidifica y trata con yoduro de potasio se efectúa la siguiente reacción:



METODO "B":

SOLUCION DE ARSENITO DE SODIO. Se disuelven 0,4945 g. de As_2O_3 resublimado en 10 cc. de KOH o NaOH normales. Cuando se completa la disolución,

METODO A.-

- 1.- En un matraz Erlenmeyer, se colocan 90 cc. de una muestra promedio de agua de mar bajo investigación.
- 2.- Se añade 1 cc. de H_2SO_4 conc. y 1 cc. de Yoduro alcalino.
- 3.- Se agita y se adiciona 1 cc. de la solución de sulfato manganoso.

La mezcla resultante debe ser decididamente ácida.

- 4.- Adicionar a la solución, 10 cc. de la solución de Biyodato de potasio.
- 5.- Después de 10 minutos, el yodo liberado se titula con Tiosulfato de Sodio, utilizando la solución de almidón como indicador.

Ejemplo: El volumen de Tiosulfato de sodio necesario para titular 10 cc. de biyodato de potasio fué de 10,28 cc.

Calculada la Normalidad del Tiosulfato de sodio fué 0,00973 N.

METODO B.-

La solución preparada de Yodo se titula en contra del Arsenito de Sodio y el Tiosulfato en contra de la solución de yodo.

- 1.- Pipetear 25 cc. de arsenito de sodio en un matraz Erlenmeyer de 250 cc.
- 2.- Agregar 5 cc. de la solución de almidón y titular con la solución de Yodo. Se calcula la Normalidad exacta de la solución de yodo.

La titulación de la solución de Tiosulfato de sodio contra la de yodo se realiza como sigue:

- 1.- Se colocan en un matraz Erlenmeyer 90 cc. de una muestra promedio de agua de mar bajo investigación.
- 2.- Se añade 1 cc. de H_2SO_4 conc. y 1 cc. de yoduro alcalino. Se agita la solución.
- 3.- Adicionar 1 cc. de la solución de Sulfato manganoso. La mezcla resultante debe ser decididamente ácida.
- 4.- En esta mezcla se agregan 10 cc. de la solución Patrón de Yodo. Esta solución se titula entonces con la de Tiosulfato de Sodio.

El almidón soluble se utiliza como indicador. El punto de viraje se obtiene juntamente cuando desaparece el color azul del yoduro de almidón. De los datos obtenidos se calcula la Normalidad de la solución de Tiosulfato de Sodio.

Ejemplo:

El volumen de solución de yodo para titular 25 cc. de solución de arsenito de sodio 0,01500 N fue de 25,13 cc.
La Normalidad calculada de la solución de yodo es 0,0995 N.
El volumen de Tiosulfato de sodio utilizado para titular 10 cc. de la sol. de yodo fue 10,23 cc.
La Normalidad calculada de la sol. de Tiosulfato de sodio fue de 0,00973 N.
Cualquiera de los métodos A o B puede ser utilizado para la normalización de la solución de Tiosulfato de sodio. El método A, se recomienda por su simplicidad si se demuestra la pureza del biyodato de potasio.

COMPROBACION DE LOS REACTIVOS

Debe hacerse un testigo para ver si en los reactivos no existen sustancias oxidantes en pequeñas cantidades capaces de liberar yodo libre en solución a partir de los yoduros disueltos, para ello debe hacerse la siguiente prueba: 90 cc. de agua destilada se mezclan con 1 cc. de H_2SO_4 conc., 1 cc. de la solución de yoduro alcalino y 1 cc. de sulfato manganeso. Se agrega 1 cc. de la solución de almidón y si no aparece coloración azul, se comprueba que los reactivos están libres de sustancias oxidantes.

Si aparece coloración azul la concentración aproximada de las sustancias oxidantes, se determina titulado la solución con Tiosulfato de sodio para la decoloración, deben tomarse medidas para determinar cual de los reactivos contiene una sustancia oxidante.

La sustancia oxidante que más probablemente puede encontrarse en los reactivos puede ser un yodato en la solución de yoduro alcalino. El KI ó el NaI pueden purificarse por reprecipitación, para lo cual se disuelve la sal en agua, se agregan 2 cc. de H_2SO_4 y se concentra por ebullición (así se elimina el I libre de la solución), se enfría y se obtiene la sal por cristalización. La ebullición y cristalización debe efectuarse en un lugar relativamente libre de luz solar.

Los compuestos de Nitrógeno si están presentes en el H_2SO_4 actuarán como agentes oxidantes, pueden eliminarse del H_2SO_4 calentándolo y haciéndolo humear fuertemente durante aproximadamente 15 minutos.

La solución de Sulfato Manganoso puede contener Fe^{+++} el cual puede ser eliminado recristalizando la sal, por cuyo medio el Fe^{+++} permanecerá en las aguas madres.

BOTELLAS PARA LA COLECTA DE AGUAS DE MAR

Deben usarse botellas con tapón de vidrio y preferentemente de color ámbar. Si se usan botellas de vidrio ordinario, deben tomarse precauciones especiales para que el contenido de las botellas no sea afectado por la luz. La capacidad de las botellas varía de pocos cc. hasta aproximadamente 250 cc. Aunque, si no hay de por medio condiciones extraordinarias, el tamaño de las botellas debe ser de 150 a 250 cc.

Estas botellas deben calibrarse, para lo cual se tienen 2 métodos:

1.- Se utiliza para la titulación una parte alcuota del contenido de la botella igual a 100 cc. Es suficiente una calibración con una precisión del 5% del volumen de la botella.

2.- En este método, se usa el contenido total de la botella, para la titulación. La calibración debe hacerse con una precisión de 0.1% del volumen de la botella. En este caso la calibración se hace por diferencias de peso.

El volumen B a 20° de una botella que a t° puede contener m gramos de agua destilada, se determinará por la fórmula:

$$B = m(1 + r)$$

y la tabla siguiente que contiene los valores de $1000 r$, para valores diferentes de la temperatura t .

Puede resultar práctico numerar las botellas de acuerdo con sus tamaños:

t :	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
1000r:	2.1	2.2	2.3	2.5	2.7	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.9

COLECTA DE LAS MUESTRAS DE AGUA DE MAR Y SU PREPARACION PARA LA TITULACION.

La muestra para la determinación del oxígeno disuelto debe tomarse de los aparatos de muestreo tan pronto como llegue a bordo y antes de que se tomen muestras para otro propósito. Esto es esencial para evitar la expulsión del oxígeno disuelto por aumento en la temperatura del agua del aparato de muestreo.

Como las botellas de muestreo por lo general son de metal, el lapso de tiempo que la muestra de agua puede mantenerse en contacto con el metal debe reducirse a un mínimo.

Cuanto más grande sea la botella de muestreo, tanto menor será la superficie metálica que estará en contacto con el agua por unidad de volumen.

Para tomar la muestra de la botella se coloca un segmento de tubo de hule a la salida de la botella, en el otro extremo se adapta un tubo de vidrio un poco más largo que la longitud de la botella que va a ser usada para la muestra. Se deja que el agua fluya de la botella de muestreo al tubo para eliminar el aire. Para este propósito, el tubo de vidrio debe mantenerse con la extremidad abierta hacia arriba hasta llenarlo con agua. El tubo se coloca entonces en el fondo de una pequeña botella de vidrio ambar y se permite que la muestra de agua llene tan rápido como sea posible pero sin causar mucha agitación. Se permite que bastante agua corra fuera de la botella después de que ha sido llenada y con el agua aún corriendo por el tubo, éste se saca lentamente de la botella, insertando rápidamente el tapón de vidrio. No debe haber burbujas de aire en la botella.

Tan pronto como sea posible después de llenada la botella, se agregan los reactivos, esto se verifica quitando el tapón e introduciendo rápidamente 1 cc. de la solución de sulfato manganoso.

La pipeta con la solución de sulfato manganoso, debe justamente tocar la superficie de la solución en el cuello de la botella. El reactivo se hunde rápidamente al fondo de la botella, tan pronto como la solución de sulfato manganoso se ha puesto, se agrega 1 cc. de la solución de yoduro alcalino exactamente en la misma forma. Se pone el tapón inmediatamente en la botella y se agita vigorosamente. El hidróxido manganoso precipita el cual reacciona con el oxígeno disuelto. Se deja que el precipitado se asiente parcialmente, se vuelve a agitar la botella y en seguida se permite que el precipitado se junte en el fondo de la botella. Cuando ha ocurrido esto se destapa y se introduce 1 cc. de H_2SO_4 conc., se tapa nuevamente y se agita para que el precipitado se redisuelva.

La introducción de los reactivos libera parte del nitrógeno disuelto en el agua de mar, además el H_2SO_4 puede liberar una pequeña cantidad de CO_2 , por eso después de que el precipitado ha sido disuelto puede haber algunas burbujas de gas en la botella.

La producción de gas en una muestra antes de ser titulada afecta tan sólo el resultado por disminución del volumen contenido en la botella y no es de impor-

tancia si se usa para la titulación una parte alícuota de dicho contenido. Si se deja que las muestras permanezcan algún tiempo SIN tituladas, los cambios de temperatura pueden hacer que algo de aire penetre a las botellas con lo cual los resultados se alteran.

Si no es posible titular las muestras poco después de disolver el precipitado, debe tenerse cuidado de que no sean afectadas por la luz. De cualquier forma las muestras deben titularse tan pronto como sea conveniente.

La introducción de aire en las muestras debido a cambios de temperatura, durante el almacenamiento, puede evitarse colocando las botellas en recipientes adecuados con agua de mar.

TITULACION DE LAS MUESTRAS

Antes y después de la titulación de una serie de muestras, la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio, debe determinarse como antes se explicó. Sin embargo utilizando bisulfato de carbono, el tiosulfato se hace marcadamente estable.

Las soluciones Patrón y las muestras de agua, deben mantenerse aproximadamente a la misma temperatura durante las titulaciones.

PROCEDIMIENTO 1.-

1.- Colocar 100 cc. de la solución de una botella en un matraz, y titular con Tiosulfato de sodio.

El volumen de la botella de muestreo se designa como B.

Puesto que 2 cc. del agua de mar (en la botella), se han reemplazado por el sulfato manganoso y el yoduro alcalino, la cantidad de agua de mar utilizada para la titulación es:

$$100 \cdot \frac{B - 2}{B}$$

Si son usados para la titulación A cc. de sol. de Tiosulfato de sodio de Normalidad N, la cantidad de oxígeno C expresada en átomos miligramo de Oxígeno en 1 litro de agua de mar a 20°C, se determina por:

$$C = 5N \frac{B}{B - 2} A$$

La cantidad de Oxígeno C' expresada en cc. de Oxígeno a temperatura y presión normales en un litro de agua de mar a 20°C se encuentra por la fórmula:

$$C' = 56N \frac{B}{B - 2} A$$

Los cálculos se efectúan por medio de una tabla de logaritmos de 4 decimales, o por medio de una máquina calculadora.

Para los cálculos es de importancia que el volumen de las botellas sea casi el mismo, para que el cociente $\frac{B}{B-2}$ pueda ser constante con precisión suficiente.

PROCEDIMIENTO 2.-

La muestra entera se coloca en un matraz adecuado, y se titula con la Sol. de Tiosulfato de Sodio. Cuando se ha alcanzado el punto de viraje, una porción de esta solución se regresa a la botella y luego vuelve a regresarse al matraz. Se titula nuevamente la solución hasta eliminación del color azul.

El volumen de una botella de muestreo se designa con B , y la cantidad de agua de mar utilizada para la titulación es $B - 2$. Si se usan para la titulación A cc. de Tiosulfato de sodio de normalidad N , la cantidad de oxígeno C , expresada en átomos miligramo de oxígeno en un litro de agua de mar a $20^{\circ}C$, se encuentra por la fórmula:

$$C = \frac{500 N}{B - 2} A$$

La cantidad de oxígeno C' , expresada en cc. de oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura de 1 litro de agua de mar a $20^{\circ}C$, puede encontrarse por:

$$C' = \frac{5600 N}{B - 2} A$$

De igual modo los cálculos pueden efectuarse por logaritmos o por máquina calculadora. Es una ventaja que las botellas tengan aproximadamente el mismo volumen. Se elige un valor constante adecuado B_0 que iguale aproximadamente el volumen $B - 2$ para las diferentes botellas y el valor b en la ecuación calculado y tabulado para las diferentes botellas.

$$\frac{1}{B-2} = \frac{1}{B_0} (1 + b)$$

PRECISION DEL METODO

Para las muestras de agua muy saturadas con oxígeno, el error en un valor determinado es aproximadamente 0,002 gramos miligramo ó 0,02 cc. por litro de agua de mar.

GRADO DE SATURACION

En una muestra de agua de mar pueden determinarse:

- 1.- La cantidad g , de oxígeno real presente en el agua de mar in situ.
- 2.- La cantidad Q de oxígeno que puede disolverse en el agua de mar a la temperatura in situ, en equilibrio con una atmósfera de oxígeno que tiene una presión de (0,209) (760) Torr. El cociente $\frac{g}{Q}$, es el grado de saturación del agua de mar en cuestión. Puede expresarse en % como $100\frac{g}{Q}$.

Arriba se ha explicado como se determina la cantidad real de oxígeno para un litro de agua de mar que a 20° tiene volumen de 1 litro.

Supongamos que la temperatura t , in situ, y la clorinidad Cl del agua de mar, son conocidos. Las tablas 1 y 2 pueden usarse entonces para la determinación de la cantidad Q de oxígeno que puede ser disuelto en un litro de agua de mar a t° de temperatura y Cl de clorinidad.

APARATOS NECESARIOS

De acuerdo con lo dicho anteriormente, se recomiendan las siguientes soluciones y aparatos para uso a bordo.

Se supone que se hará amplia provisión para disponer de soluciones y aparatos por duplicado, en caso de accidente o ruptura.

Los duplicados deben guardarse siempre en recipientes separados.

Si las titulaciones no se van a efectuar a bordo, los aparatos y soluciones marcados con un asterisco no son necesarios.

1.- Aparatos para el muestreo de agua de mar (botellas con el equipo adicional).

2.- Tubo de hule en segmentos de 10 a 20 cms. de longitud para ser adaptados a la salida de la botella muestreadora.

3.- Tubos de vidrio con las aristas pulidas a fuego y altura de 10 a 20 cms., para añadirse al tubo de hule puesto a la botella de muestreo.

4.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de volúmenes conocidos.

5.- Frascos ámbar de 50 a 100 cc. de capacidad, con los reactivos que han de adicionarse a las muestras para su titulación.

Los reactivos deben probarse en el laboratorio.

(a) Sulfato manganoso.

(b) Solución de yoduro alcalino.

(c) Ac. sulfúrico conc.

6.- Pipetas de 1 cc. para adicionar los reactivos a las muestras. (Se recomienda el modelo de Oscar Sund)

7.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 200 a 500 cc. para las soluciones normalizadas de Diyodato de potasio. Si puede evitarse la evaporación por medio de cubiertas de hule sobre los cuellos de las botellas.

8.- Frascos de capacidad suficiente para las soluciones normalizadas de Tio-sulfato de sodio con adición de bisulfuro de carbono. Deben protegerse éstas de la luz.

9.- Almidón soluble para la preparación de la solución de almidón.

10.- Buretas de 10 cc. de capacidad graduadas en 0.05 cc.

11.- Pipetas de 10 cc. de capacidad.

12.- Probetas de 100 cc. graduadas en cc. para usarse cuando vaya a utilizarse en la titulación una parte alícuota del contenido de una botella de muestreo.

13.- Aparato de calentamiento para disolver el almidón.

14.- Frascos de reactivo, frascos para almacenarlos y matraces Erlenmeyer.

15.- Frascos con agua destilada.

DETERMINACION DE FOSFATOS EN AGUA DE MAR.

La concentración de fosfatos en el agua de mar varía desde 0.00 hasta aproximadamente 2.00 microgramos átomo de fósforo fosfatos por litro a 20°C. Ocasionalmente puede encontrarse un máximo de 3.00 microgramos átomo en lugares de mar profundo.

Para la determinación de la concentración de fósforo-fosfatos en el agua de mar se recomienda el método de Deniges modificado expresado para tal fin. El método en sí mismo, se basa en el principio de que cuando una solución ácida de nitrato de amonio se agrega a una solución de fosfato soluble, se forma un compo-

jo de ácido fosfomolibdico. Después del tratamiento con un agente reductor como el cloruro estanoso, el complejo ácido es reducido a una sustancia de color azul que se cree tenga la composición $H_3PO_4 \cdot (4MoO_3 \cdot H_2O)_2 \cdot 4H_2O$. El color desarrollado es proporcional a la concentración de fosfatos.

Los arsenatos dan reacciones similares con las soluciones de molibdato de amonio y cloruro estanoso. Si los arsenatos se hayan presentes en el agua de mar, sólo se encuentran en concentraciones extremadamente pequeñas, probablemente menores de 0.05 microgramos átomo de arsenato-arsénico por litro de agua de mar. El procedimiento aquí dado determina el total de arsenatos y fosfatos. Para el agua de mar que contiene más de 1 microgramo átomo de fósforo-fosfato, los arsenatos pueden ignorarse, el error experimental del método será mayor que la cantidad total de arsénico presente.

El fósforo y el arsénico contenido en compuestos orgánicos disueltos en el agua de mar y compuestos inorgánicos diferentes de los fosfatos y arsenatos, no influyen sobre la intensidad del color azul desarrollado por los reactivos.

SUBSTANCIAS QUÍMICAS NECESARIAS:

- 1.- H_2SO_4 concentrado (36 N)
- 2.- HCl concentrado (12 N)
- 3.- Molibdato de Amonio.
- 4.- Cloruro estanoso $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
- 5.- Estaño metálico en granalla
- 6.- Cloruro de sodio.
- 7.- Difosfato de Potasio anhidro
- 8.- Cloroformo
- 9.- Agua destilada

Las sustancias químicas anotadas deben ser puras y, con excepción del Difosfato de potasio, libres de fosfatos y arsenatos. Especial interés se debe tener con el H_2SO_4 y el HCl ya que estas sustancias tan usadas en la práctica química contienen como impurezas compuestos de arsénico.

REACTIVOS:

Agua destilada. - Si el agua destilada muestra indicios de fosfato debe -

redestilarse después de alcalinizarla con hidróxido de bario o de sodio.

Acido Sulfúrico Diluido.- 150 cc. de ácido sulfúrico 36N se añaden lentamente a 150 cc. de agua destilada contenida en un vaso de precipitados. Después de enfriada la solución se diluye a 300 cc.

Sol. de Ac. Sulfúrico y Molibdato de Amonio.- 10 g. de molibdato de amonio se disuelven en 100 cc. de agua destilada. Esta solución se agrega a 300 cc. de ácido sulfúrico diluido (18N). El reactivo debe guardarse en frascos ámbar oscuros con tapón esmerilado y almacenarse en la oscuridad para evitar las reacciones fotoquímicas que reducirían al reactivo. Si se siguen estas instrucciones, el reactivo permanecerá estable por varias semanas.

Sol. de Cloruro Estanoso.

I.- Solución 1.-

2.15 g. de cloruro estanoso dihidratado se disuelven en 20 cc. de HCl 12 N y se diluyen a 100 cc. con agua destilada fría que se ha previamente hervido para eliminar el oxígeno disuelto. Se adiciona un trozo de estaño metálico para retardar los efectos oxidantes del aire. La solución se guarda en frascos ámbar de tapón esmerilado, siendo muy estable durante un largo período de tiempo en tanto se encuentre presente el estaño metálico.

II.- Solución 2.-

Se diluyen 5 cc. de la solución (1) a 25 cc. con agua destilada fría y recientemente hervida, se le añade un pequeño trozo de estaño metálico. Después de exponer al aire durante algunas horas, la solución se oxidará; así es aconsejable preparar diariamente una detección fresca de la solución. La oxidación será materialmente retardada colocando un sello de Mohr sobre la solución y sifoneando la cantidad necesaria para adición inmediata a los patrones muestras. (El sello de Mohr es una capa de vaselina)

Soluciones de Cloruro de Sodio.

Solución Primaria: Se disuelven 168 g. de NaCl en agua destilada y se diluyen a 5 litros. Esta solución contiene 20 por 1000 de iones cloruro y puede usarse directamente para la preparación de la SOLUCION PATRON DE FOSFATO III, como se describe abajo, cuando la clorinidad del agua de mar bajo investigación es mayor que 18 por mil.

Soluciones Diluidas: Para la preparación de las soluciones Patrón III, que serán usadas cuando la clorinidad del agua de mar bajo investigación sea menor de 18 por mil, se preparan soluciones diluidas de NaCl a partir de la solución Primaria. Para este propósito un litro de una solución diluida con k cc. de cloruro puede con suficiente precisión prepararse diluyendo $50k$ cc. de la solución primaria a 1000 cc. por medio de agua destilada.

Ejemplo:

Una muestra agua de mar investigada tiene una clorinidad de $15^{\circ}/1000$, entonces $50k$ es igual a $(50)(15)$ que es 750 y la solución deseada de cloruro de sodio se prepara diluyendo 750 cc. de la solución primaria de NaCl a un litro por medio de agua destilada.

PREPARACION DE SOLUCIONES PATRON DE FOSFATO.

Debe darse énfasis a la necesidad de comprobación ocasional de todas las soluciones patrón. Las afirmaciones dadas a continuación se basan en la experiencia de muchos investigadores. Sin embargo, pueden influir factores desconocidos en la estabilidad de las soluciones y posibles fallas técnicas del investigador pueden causar alteraciones en la concentración de las soluciones Patrón. Por tanto todos los patrones deben sujetarse a control riguroso, que puede efectuarse mejor por preparación de Patrones Duplicados de tiempo en tiempo.

SOLUCION PATRON I.— Disolver 0.340 g. de Difosfato de Potasio anhidro puro que ha sido deshidratado, en agua destilada y transferidos a un matraz aforado de 1000 cc. Mezclar la solución perfectamente y adicionarla 0.2 cc. de cloroformo para retardar la acción bacteriana. 1 cc. de esta solución contiene 2.5 microgramos átomo de fósforo-fosfato. La solución permanece estable casi durante un año.

SOLUCION PATRON II.— 10 cc. de la Solución Patrón I, se pipetean y se llevan a matraz volumétrico de 1000, se afora al volumen con la solución primaria de Cloruro de Sodio que contiene $23^{\circ}/1000$ de iones cloruro; mezclar perfectamente la solución, 1 cc. de esta solución contiene 0.025 microgramos átomo de fósforo-fosfato. Se adiciona a la solución 0.2 cc de cloroformo. Esta solución es estable por varias semanas.

SOLUCIÓN PATRÓN IIIa. Esta solución se prepara por dilución de un cierto volumen (de 0,10 cc. a 2,00 cc) de Solución Patrón IIa ó IIb, ya sea a exactamente 50 cc. ó 100 cc. por medio de una solución de NaCl. La concentración de cloruro de sodio utilizada, debe estar de acuerdo aproximadamente con la clorinidad del agua de mar investigada por medio de las soluciones patrón preparadas. Si la clorinidad del agua de mar es k°/cc , la concentración de Cloruro de la solución de NaCl debe estar entre los límites $(k-1)^{\circ}/\text{cc}$.

El número de soluciones Patrón que deben prepararse depende del método colorimétrico empleado. Las soluciones Patrón dadas en la tabla I comprende a aquellas que son utilizadas cuando las estimaciones colorimétricas se hacen por medio de tubos de Nessler. Para ciertas aguas con una concentración relativamente alta de fosfato, se utilizan tubos de Nessler de 50 cc. Para otras aguas con concentración menor de fosfato, se prefieren los tubos de 100 cc. Las soluciones patrón pueden prepararse directamente en los tubos de Nessler si ellos son empleados. Si se usan probetas de Hegner o alguna otra forma de colorímetro, se preparan Patrones selectos de acuerdo con el método de comparación.

CUADRO No. I

Preparación de Soluciones Patrón III

Volumen de Soluciones Patrón IIa y IIb que deben diluirse a 50 cc. ó 100 cc. por la solución apropiada de NaCl.

Concentración de las Soluciones Patrón preparadas cuando son diluidas a:

IIa	cc. de IIb	50 cc.	100 cc.
		Microgramos átomo de Fosfato Fósforo, Litro de Solución	
0,00	0,00	0,00	0,000
0,10		0,05	0,025
0,20		0,10	0,05
0,40		0,20	0,10
0,60		0,30	
0,80		0,40	0,20
1,00		0,60	0,30

IIa	cc. de IIb	50 cc.	100 cc.
Microgramos átomo de Fosfato Fósforo, Litro de Solución			
1,60		,80	,40
2,00		1,00	,50
	,60	1,20	,60
	,70	1,40	,70
	,80	1,60	,80
	,90	1,80	,90
	1,00	2,00	1,00
	1,10	2,20	
	1,20	2,40	1,20
	1,30	2,60	
	1,40	2,80	1,40
	1,50	3,00	
	1,60		1,60
	1,80		1,80
	2,00		2,00

La rápida formación de un color amarillo y la gradual desaparición del color azul en las soluciones salinas, requieren la preparación de nueva Solución Patrón III para cada serie de muestras que se comparen al mismo tiempo con las soluciones Patrón.

En la preparación de las Soluciones Patrón IIa y IIb y III debe usarse agua destilada en lugar de soluciones de cloruro de sodio. Suponiendo que esto se haya hecho, en la comparación del color de una muestra de agua de mar con una solución Patrón de la misma concentración de fosfato mostraría que el color desarrollado y también la intensidad del color resultante sería diferente para el agua de mar y la solución patrón. Cuando se usan las soluciones de NaCl para la preparación de las soluciones patrón, estas diferencias son eliminadas en grado considerable. De preferencia las soluciones Patrón IIa, IIb y III se preparan por medio de agua de mar libre de fosfatos de la misma clorinidad que las muestras de agua de mar a investigarse. Si condiciones imprevistas hicieran deseable tener preparadas las soluciones Patrón por medio de agua destilada esto debe hacerse, pero los valores dados por el colorímetro (determinación)

para la concentración de fosfato en el agua de mar debe multiplicarse por 1.15.

COMPROBACION DE LOS REACTIVOS.- Cuando las soluciones Patrón para comparación con agua de mar son preparadas, debe hacerse siempre una determinación testigo (blanco), para asegurar la ausencia de fosfatos y arsenatos en los reactivos y en la colusión de NaCl que se supone está libre de estas sustancias. Esto se verifica tratando 50 ó 100 cc. de la solución Primaria de NaCl con los reactivos, en la forma indicada para los Patrones y muestras tomadas para el análisis. Si se encuentra una intensidad apreciable de color en la determinación de los testigos, deben prepararse nuevas soluciones para encontrar y eliminar la fuente de fosfatos.

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE FOSFORO-FOSFATO EN EL AGUA DE MAR

Si las muestras de agua de mar contienen mucho plancton, este debe separarse por filtración. Sin embargo esto solo se realiza en casos muy extremos.

Las muestras para la determinación de fosfato deben tratarse con los reactivos tan pronto como sea posible después de tomadas del mar. Si la determinación se hace por medio de tubos de Nessler o cualquier otro método de comparación, se recomienda que 50 cc. ó 100 cc. de la muestra de agua de mar (de acuerdo con las soluciones Patrón preparadas) sean tomadas para la determinación. La muestra de agua de mar así como las soluciones Patrón deben encontrarse en las mismas condiciones de temperatura, de modo que la muestra de agua de mar y cada una de las soluciones Patrón tengan temperaturas dentro de un intervalo de 2°C .

1 cc. del reactivo de molibdato ácido de amonio se agrega a cada una de las soluciones Patrón y a la muestra de agua de mar. El reactivo se mezcla con las soluciones Patrón y con la muestra de agua. Se agrega aproximadamente 0.20 cc. de solución de Cloruro estanooso II a la muestra y a los patrones, se mezcla. La intensidad máxima del color se desarrolla en 7 minutos, haciendo la comparación de color con los patrones. Doce muestras pueden analizarse al mismo tiempo. Se recomienda que las muestras no se almacenen por más de unas horas antes de proceder a analizarlas, no debiendo exponerse a la luz solar directa mientras se establece el equilibrio de temperatura con la solución Patrón.

Si las condiciones entonces requieren comparación con los patrones preparados con agua destilada, los valores de concentración para fósforo-fosfato mostrada en la Tabla I, deben multiplicarse por el factor 1.15.

Los tubos de Nessler usados para las determinaciones de fosfato pronto se cubren con un compuesto de reducción de molibdeno color azul, que enmascara la igualación de los colores que se producen en los tubos. Por tanto es importante lavar los tubos periódicamente con agua regia. Si se utilizan otros aparatos es esencial una limpieza similar.

Debe tenerse precaución de que los recipientes no se usen alternativamente para determinaciones de fosfato y silicato sin limpieza entre cada tipo de determinación con agua regia.

EXACTITUD DE LOS RESULTADOS.- La exactitud de la determinación es aproximadamente del 5% al 10%. Debido a pequeñas concentraciones de fosfatos (más arsenatos) que hay en el agua de mar, no es necesaria una corrección para la ligera desviación en volumen de agua de mar a la desviación en la temperatura de 20°C. Esta afirmación también es válida para las soluciones Patrón utilizadas.

APARATOS NECESARIOS.- De acuerdo con la descripción anterior, se recomiendan para uso a bordo las siguientes soluciones y aparatos. Se supone que se deberá tener una amplia provisión de soluciones y aparatos para preveer un accidente o ruptura. Los duplicados de soluciones y aparatos se guardarán en lugares separados.

- 1.- Aparatos para muestreo de agua de mar (frascos de muestreo con equipo adicional).
- 2.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 100-250 cc. de capacidad con solución de molibdato ácido de amonio.
- 3.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 50-100 cc. de capacidad con solución I. de Cloruro Estanoso.
- 4.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 50-100 cc. de capacidad con solución Primaria de Cloruro de Sodio.
- 5.- Frascos de suficiente capacidad con agua destilada.
- 7.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 100-250 cc. de capacidad con solución Patrón I.
- 8.- Frascos ámbar con tapón esmerilado de 100-250 cc. de capacidad con:

a) Solución Patrón IIa.

b) Solución Patrón IIb.

9.- Aparatos para la preparación de las soluciones Patrón:

a) Pipetas de 10 cc.

b) Matraces volumétricos de 1000 cc.

c) Pipetas de 0.2 cc. de capacidad.

d) Microbureta de 5 cc. graduadas en 0.01 cc. (con soporte).

e) Un número conveniente de matraces Erlenmeyer de 125 cc. de capacidad, para la preparación de Soluciones Patrón para comparación de agua de mar de acuerdo con el método usado en la comparación del color. Si se utilizan tubos de Nessler para la comparación colorimétrica, las soluciones Patrón pueden ser preparadas directamente en tubos de Nessler siendo en este caso innecesarios los matraces.

10.- Aparato de filtración para la separación del plancton del agua de mar.

11.- Aparatos para adicionar los reactivos a los Patrones y a las muestras de agua de mar.

a) Matraces aforados de 100 cc., 50 cc., y 25 cc.. Si se usan tubos de Nessler aforados a 100, 50 y 25, los matraces resultan innecesarios.

b) Frasco de 100 cc. con pipeta graduada para depositar 1 cc. de sol. de molibdato ácido de amonio.

c) Frascos de 100 cc. con pipeta graduada para adicionar 0.2 cc. de la Solución II de Cloruro Estanoso.

12.- Aparato para hacer las comparaciones colorimétricas.

a) Tubos de Nessler graduados a la misma altura (diámetro de 20 mm y 16 mm para capacidad de 100 y 50 cc. respectivamente). pueden ser convenientes:

a) Probetas de Hegner.

b) Colorímetro.

c) Fotómetro.

13.- Termómetros graduados en grados centígrados.

14.- Frascos con agua destilada para lavar los aparatos medidores cuando sea necesario.

NOTAS SOBRE LA DETERMINACION

- 1.- El fósforo orgánico y los compuestos de fósforo de valencia inferior, no se determinan por este método a menos que sea aplicado un tratamiento especial para la muestra. Los arsenatos también desarrollan la coloración azul de reducción por este método.
- 2.- Se ha determinado que a bajas concentraciones de fosfato hay un color de reducción proporcionalmente mayor al que sería de esperar (9).
- 3.- Después de preparados los reactivos, puede hacerse una determinación en blanco para comprobar que se encuentran libres de fosfatos y arsenatos. Muchas veces es necesario hacer una pequeña corrección en las determinaciones subsiguientes para hacer notar la presencia de impurezas en los reactivos.
- 4.- Si la concentración de iones hidrógeno en el molibdato es insuficiente el cloruro estano se reduce por sí mismo como complejo de ácido fosfomolibdico. Si la concentración de iones hidrógeno es grande, la sensibilidad del reactivo se reduce materialmente.
- 5.- La luz reduce el reactivo de molibdato así que, es necesario protegerlo en la obscuridad, cada vez que se use el reactivo, debe hacerse una determinación en blanco.
- 6.- Por disolución en ácido clorhídrico concentrado y diluyendo en seguida, se previene la hidrólisis del cloruro estano.
- 7.- Después de prolongada permanencia se reduce materialmente la concentración de las Soluciones Patrón diluidas, debido a la acción bacteriana. Esto puede evitarse por introducción de una pequeña cantidad de preservativo, tal como el cloroformo.
- 8.- Debido a la rápida formación del color amarillo y al gradual desvanecimiento del azul en las sustancias salinas, deben prepararse nuevos patrones para cada serie, desarrollados bajo las mismas condiciones como las aplicadas al problema.
- 9.- Los tubos de Nessler después de uso continuo en la determinación de fosfatos llegan a cubrirse con una capa de un compuesto azul de reducción. Estos tubos pueden limpiarse por tratamiento con agua regia.
- 10.- Las muestras en las que se determina fosfatos deben analizarse lo antes posible. Si esto no se hace pueden resultar errores porque los, la concentración del fosfato puede reducirse apreciablemente por la acción fitoplanctónica y 2o. la concentración de fosfatos puede aumentar a través de la acción bacteriana sobre el fósforo orgánico que existe en solución.

11.- La temperatura afecta el equilibrio establecido en la reacción Los Patrones y muestra deben tener aproximadamente la misma temperatura durante el desarrollo y comparación. Por ejemplo, si el fosfato se determina en dos soluciones de la misma concentración, pero la temperatura de una es: 15° y la otra de 30°C, la intensidad de color de reducción en la más caliente es notablemente mayor. (5)

12.- Tres gotas de Cloruro Estanoso se recomiendan a menudo en esta determinación, pero como previamente se mencionó se forma un color amarillo en el agua de mar cuando se hace esto. Reduciendo la cantidad a una gota, deja aún un exceso de 12 veces sobre la cantidad teórica requerida y al mismo tiempo reduce la intensidad de la coloración amarilla de modo que materialmente no interfiere.

LITERATURA CITADA.

- 1.- Atkins, W. R. G., J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom, 13, 119 (1923); -- 13, 700 (1925); 447 (1926).
- 2.- Brandt, K., Meeresunter Kiel 20, 227 (1929). Ber. deut. Wiss. Komm. Meeresforsch, N. F. 1 (1925).
- 3.- Deniges, G., Compt. rendu Acad. Sci. 171, 802 (1920).
- 4.- Florentin, D., Ann. chim. applicata, (2) 3, 295 (1921).
- 5.- Igelsrud, I., Robinson, Rex J.; and Thompson, T.G., Publications in Oceanography, Univ. of Wash., in press.
- 6.- Matthews, D. J., J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom, 11, 122, 251 (1917).
- 7.- Raben, E., Wiss. Meeresunters, Kiel, 18 (1916).
- 8.- Riegler. Z. anal. Chem. 41, 675 (1902).
- 9.- Robinson, Rex J., and Wirth, H. F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1935).

CURSO INTERNACIONAL DE BIOLOGIA MARINA UNESCO/UNAM

México, febrero de 1959.

LA QUIMICA DEL AGUA DE MAR

por A. Báez P.

Instituto de Ciencia Aplicada

México, D.F.

A.- COMPOSICION DEL AGUA DE MAR

Pese a que indudablemente la composición del agua de mar representa un problema bastante complejo, se han desarrollado numerosas técnicas para resolverlo. En la actualidad se hace uso cada vez mayor de las maravillosas herramientas de análisis que la electrónica y la física han puesto en manos de los químicos; poco a poco y gracias a las investigaciones realizadas el problema de la composición química del agua de mar ha ido simplificándose en sus diferentes fases.

Actualmente se puede considerar el agua de mar compuesta de:

- a.- Materia orgánica e inorgánica sólida en suspensión
- b.- Una gran variedad de sustancias sólidas y gaseosas disueltas en ella.

La determinación de la naturaleza química y la concentración de las sustancias disueltas en el mar ha representado un problema muy difícil, debido a que hay iones que se encuentran en muy altas concentraciones como el ion Na^+ y el ion Cl^- , en tanto que otros iones, tales como algunos metales (cobalto, estaño, cadmio) sólo existen como elementos huella.

Los dos constituyentes más abundantes, el Na^+ y el K^+ son extremadamente difíciles de determinar con precisión debido al efecto de interferencia producido por los otros iones, o entre ellos mismos.

En muchas ocasiones es casi imposible separar sustancias tales como fosfatos y arsenatos Ca^{++} y Sr^{++} y los halógenos Cl_2 , Br_2 , I_2 , por lo que en estos casos dichos elementos se determinan juntos y son reportados como si se tratara de uno solo. Tal es el caso del calcio y del estroncio y de los -

halógenos que se reportan como cloruros.

Es importante notar que algunas veces no es posible hacer la determi-
nación analítica por los métodos comunes de laboratorio debido a que las impu-
rezas presentes en los reactivos analíticos se encuentran a veces en mayor --
cantidad que en la muestra de agua.

Durante el siglo pasado, investigadores como Forschhammer, Natterer-
y Dittmar establecieron por medio de análisis y mediciones del agua de mar --
que la composición de ésta es uniforme, relativamente hablando. Sin embargo, --
a pesar de que el primero hizo un gran número de análisis, sus investigacio--
nes fueron incompletas porque no determinó algunos de los elementos que se en-
cuentran abundantemente disueltos. Por su parte, Natterer hizo estudios más -
detallados, pero fue Dittmar quien estableció las bases sobre las cuales des-
cansa en el presente el conocimiento de la composición del agua de mar.

Dittmar, en 1884, hizo muy meticulosas determinaciones en 77 mues--
tras de agua representativas de todos los océanos. Estas muestras fueron co--
lectadas en un viaje alrededor del mundo por el buque H.M.S. Challenger. El -
determinó los haluros, los sulfatos, magnesio, calcio y potasio. De la suma de
los equivalentes químicos de los iones positivos y negativos, calculó el so--
dio por diferencia. Siguió este procedimiento, debido a que en aquel tiempo -
no era posible determinar el sodio directamente.

Los resultados obtenidos por Dittmar mostraron que no hubo diferen-
cias significativas en la composición relativa de las aguas del mar en las di-
ferentes regiones en donde fueron tomadas las muestras.

Los resultados promedio obtenidos por Dittmar se encuentran en la ta-
bla 1 y las unidades usadas son las que se encuentran actualmente en uso y es-
tán referidas a una clorinidad de 19 ‰.

Desde 1884 la modificación de los pesos atómicos ha afectado los va-
lores numéricos. Las conexiones para estos valores fueron hechas por Lyman y
Fleming en 1940. En la última columna de la tabla podemos ver los resultados
obtenidos por métodos modernos de análisis. Es fácil notar inmediatamente --
las pequeñas diferencias que existen en la mayoría de los elementos; otros -
elementos han sido agregados. El CO_2 es reportado como bicarbonato; el estron-
cio es reportado como estroncio en vez de ser agregado en la determinación -
del calcio.

La estrecha relación entre los resultados de Dittmar y los obtenidos recientemente, es extraordinaria, tomando en cuenta la complejidad del problema y el adelanto de la química moderna.

TABLA I.

VALORES DE DITTMAR PARA LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL AGUA DE MAR
(Valores en gramos por kilogramo, o/oo)

Ion	Valores originales		Recalculados pesos atómicos 1940		Valores 1940	
	Cl=19 o/oo	%	Cl=19 o/oo	%	Cl=19 o/oo	%
Cl ⁻	18,971	55.29	18,971	55.26	18,980	55.04
Br ⁻	0.065	0.19	0.065	0.19	0.065	0.19
SO ₄ ⁻	2.639	7.69	2.635	7.68	2.649	7.68
CO ₃ ⁻	0.071	0.21	0.071	0.21
HCO ₃ ⁻	0.140	0.41
F ⁻	0.001	0.00
H ₃ BO ₃	0.026	0.07
Mg ⁺⁺	1.278	3.72	1.292	3.76	1.272	3.69
Ca ⁺⁺	0.411	1.20	0.411	1.20	0.400	1.16
Sr ⁺⁺					0.013	0.04
K ⁺	0.379	1.10	0.385	1.12	0.380	1.10
Na ⁺	10.497	30.59	10.498	30.58	10.556	30.61
Total	34.311		34.328		34.482	

Unidades químicas usadas en Oceanografía.

En oceanografía, la mayor parte de los resultados son expresados como concentración, es decir, la cantidad de los varios constituyentes en una determinada cantidad de agua de mar.

Son dos las unidades que más se usan para expresar la cantidad de muestra de agua de mar.

1.- EL Kilogramo

2.- La cantidad de agua que a 20° C y presión de 1 atmósfera ocupa el volumen de 1 litro de agua. Esta unidad es designada como L_{20°}

La Salinidad y la Clorinidad son siempre reportadas como gramos por kilogramo de agua de mar.

Para expresar la cantidad de sustancias disueltas, se han propuesto dos tipos de unidades:

a.- Unidades físicas de masa, volumen o presión

b.- Unidades basadas sobre el número de átomos del elemento designado, que puede estar presente como ion, moléculas sencillas o en combinación con otros elementos.

La unidad de masa en el M K S es:

$$1 \text{ ton } 10^3 \text{ Kg} = 10^6 \text{ gr.} \quad 1 \text{ gr} = 10^3 \text{ mgr} = 10^6 \text{ } \mu\text{gr}$$

La medida del número de átomos del elemento designado se obtiene dividiendo la cantidad del elemento expresado en gramos, miligramos o microgramos, entre el peso atómico gramal del elemento.

Los gases disueltos se reportan como una función de la unidad básica de presión atmosférica.

$$\begin{aligned} 1 \text{ atmósfera física} &= .760 \text{ torr} \\ &= 1.0133 \times 10^6 \text{ dynas/cm}^2 \\ &= 1.0133 \text{ bar} \end{aligned}$$

Las presiones parciales deben ser expresadas en torr.

Las unidades de volumen se basan en el litro verdadero, esto es: el volumen que ocupa 1 kg de agua destilada a 4° C. Cuando se reportan volúmenes se debe establecer presión y temperatura.

Cuando las cantidades de gases desueltos se reportan como mililitros (ml) las condiciones deben ser aquéllas de S.T.P., cero grados centígrados (273°K) y 760 mm de presión.

Hasta aquí, hemos visto solamente la composición del agua de mar basada en las investigaciones fundamenteles de Dittmar. Sin embargo, en nuestros días, el conocimiento de la composición del mar ha aumentado considerablemente como resultado de las investigaciones modernas, en las cuales se han utilizado las más avanzadas técnicas de análisis. Se han encontrado muchas sustancias y se ha comprobado la presencia de otros elementos en el agua del mar. Se han hecho también estudios especiales de las llamadas sustancias esenciales en el desarrollo y nutrición de las plantas en el mar, pero que se encuentran en muy pequeñas y variadas cantidades. Los elementos han sido estudiados en forma individual, tanto extensiva como intensivamente.

Elementos presentes en el agua de mar.

Se han estudiado solamente 44 elementos que hasta la fecha se conocen como sólidos disueltos en las aguas del mar. No se reportan como iones sino como elementos individuales en un agua de una clorinidad de 19 o/oo. Si se añaden a los citados 44 elementos el Hidrógeno, el Oxígeno y los gases inertes -- Argon, Helio y Neon se obtiene un total de 49 elementos que se sabe existen en el mar.

B.- SALINIDAD

Salinidad. Se define como salinidad, la cantidad total de material sólido -- en gramos contenido en un kilogramo de agua de mar, cuando todo el carbonato ha sido convertido en óxido, el bromo y el yodo han sido reemplazados por cloro y toda la materia orgánica completamente oxidada.

Debido a la complejidad de la composición del agua de mar, es imposible determinar por métodos analíticos químicos directos la cantidad total de sólidos disueltos en una muestra dada. No se pueden lograr resultados reproducibles evaporando las muestras a sequedad y pesando el residuo, debido a que ciertas sustancias disueltas se evaporan cuando la muestra se lleva a sequedad, como sucede con algunos cloruros, en las últimas etapas de secado.

Para evitar las dificultades que se presentan en la determinación de sólidos totales por medio de la evaporación se estableció el concepto salinidad, no obstante que este valor no representa el verdadero valor numérico, ya que es ligeramente menor.

Debido a que la determinación de la salinidad efectuada de acuerdo con la definición anterior es bastante laboriosa y toma mucho tiempo, se ha hecho uso de la determinación de cualquiera de los elementos constituyentes que se encuentran en gran abundancia, como medida de los otros y de la salinidad.

Los iones cloro constituyen el 55% aproximadamente de los sólidos disueltos; pueden ser fácilmente determinados con exactitud haciendo la titulación con nitrato de plata y usando dicromato como indicador.

La Comisión Internacional ha acordado la siguiente relación empírica entre salinidad y clorinidad.

$$\text{Salinidad} = 0.03 + 1.0805 \times \text{clorinidad}$$

La clorinidad que aparece en esta ecuación es también una cantidad definida y no representa la cantidad real de cloro que pueda existir en una muestra dada de agua de mar.

La salinidad y la clorinidad se expresan siempre en gramos por kilogramo de agua de mar - es decir, en partes por millar y el símbolo usado es o/oo.

Clorinidad.-

En la titulación con AgNO_3 el Bromo y el Yodo son precipitados junto con el cloro pero en el cómputo final se asume que todos son cloruros, por lo que la clorinidad fue definida originalmente como la cantidad total de cloro, bromo y yodo en gramos contenidos en un kilogramo de agua de mar, asumiendo que todo el yodo y el bromo han sido reemplazados por cloro.

Esta definición introduce un equivalente de cloro que depende de los pesos atómicos usados en la preparación de las soluciones standard (normales).

Debido a que los pesos atómicos han variado en el transcurso del tiempo, la relación salinidad-clorinidad ha perdido su exactitud con respecto a la definición original.

La Comisión Internacional, deseando evitar los cambios aparentes en la clorinidad, redefinió la clorinidad en forma que sea independiente de los cambios en el peso atómico; estableció el "standard" primario para la determinación de la clorinidad y este "standard" fué designado con el nom-

bre de "agua de mar normal" (Eau de mer normale). Este "standard" fué preparado por los Hydrographical Laboratories en Copenhagen-Dinamarca y ha sido distribuido a todas las instituciones oceanográficas.

Agua normal.

Es el agua de mar cuya clorinidad ha sido ajustada a un valor de 19.4 o/oo; y es determinada exactamente por comparaciones directas o indirectas con el "standard" original preparado en 1902. Estas muestras han permanecido independientes de las diversas modificaciones de los pesos atómicos.

En 1937 se preparó un nuevo standard que ha sido y deberá ser usado para establecer la clorinidad de las porciones de agua normal para la distribución general. La clorinidad del nuevo "standard" dio un valor de 19.381 o/oo y se preparó usando plata extremadamente pura (con relación a sus isótopos y otras impurezas).

La cantidad equivalente de plata necesaria para precipitar los haluros fue determinada por medio de la relación entre clorinidad y plata y fue encontrado un valor de 0.3285233. En base a este valor, el término clorinidad fue redefinido como sigue:

El número dado de clorinidad en gramos por kilogramo de una muestra de agua de mar es idéntico con el número dado de gramos-masa de plata justamente necesarios para precipitar los halógenos en una cantidad de 0.3285233 kilogramos en la muestra de agua de mar.

La relación entre cloro y plata usando los pesos atómicos de 1940 (Ag = 107.880 y Cl = 35.457 es 0.3286707, la relación de cloro o clorinidad es, pues:

$$\frac{0.3286707}{0.3285233} = 1.00045,$$

Como se ve por la anterior relación, la relación Cl/Ag ha variado ligeramente con los nuevos pesos atómicos. Sin embargo, se conservan los valores establecidos en 1902 para salinidad y clorinidad.

Cuando se trata de la química del mar, otras sustancias son determinadas y reportadas en base a su volumen, por lo que es conveniente introducir el término clorosidad Cl que es la propiedad correspondiente a la clorinidad expresada en gramos por litro a 20° C.

La clorosidad es obtenida multiplicando la clorinidad de una muestra

de agua por su densidad a 20°C.

VALORES CORRESPONDIENTES A CLORINIDAD Y CLOROSIDAD

Clorinidad o/oo	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	21.00	22.00
Clorosidad g/l	15.28	16.32	17.37	18.41	19.46	20.51	21.57
Diferencia	0.28	0.32	0.37	0.41	0.46	0.51	0.51

C.- GASES DISUELTOS

Gases disueltos.- Todos los gases atmosféricos se encuentran en solución en el mar. Además de ser el N₂ y el O₂ los más abundantes en la atmósfera y los que en mayor proporción deberían estar disueltos en el mar, el CO₂ se encuentra en grandes cantidades principalmente combinado como HCO₃⁻ y CO₃²⁻. Se han encontrado otros gases tales como el amoníaco, argón, helio, neon, e hidrógeno; en la ausencia de oxígeno se ha hallado H₂S y en aguas en donde se manifiesta una franca putrefacción se ha encontrado metano.

Los factores que afectan la distribución de los gases disueltos en los océanos son:

- a.- Temperatura y salinidad - estos factores determinan la concentración cuando se trata de aguas superficiales y en equilibrio con la atmósfera.
- b.- Las corrientes y los procesos de mezcla - estos factores tienden a compensar y modificar los efectos de la actividad biológica por medio del movimiento de las masas de agua y los efectos de difusión turbulenta.

El agua en contacto con la atmósfera tiende a alcanzar el equilibrio, bien sea cediendo o absorbiendo los gases individualmente hasta que alcanza justamente su punto de saturación.

De acuerdo con la ley de Henry, la concentración, n , de un gas en un líquido está relacionada con la presión parcial p del gas y el carácter del gas y del líquido se expresa así:

$$n = c_s p$$

El valor numérico de c_s , llamado coeficiente de saturación (absorción) depende de las unidades para expresar la concentración del gas en la

solución y en su presión y del comportamiento o carácter químico del gas a la temperatura y salinidad del agua.

Las unidades para reportar las concentraciones de los gases disueltos son mg/átomo/L o ml de gas a STP/L.

Oxígeno.-

A causa de su importancia en los procesos biológicos, la distribución del oxígeno disuelto en los océanos ha sido investigada intensamente, representando además un medio para conocer la historia biológica del agua. La distribución del O_2 en aguas profundas ha servido de ayuda en el estudio de las corrientes marítimas y de los procesos de mezclado.

Determinación de Oxígeno Disuelto.-

Los métodos generales para la determinación de oxígeno disuelto en las aguas son los siguientes:

Método de Winkler:

Este método se basa en la oxidación del hidróxido manganoso por el oxígeno disuelto en la muestra de agua. Cuando se agrega ácido el manganeso oxidado reacciona con el KI y libera yodo en cantidades equivalentes al oxígeno original disuelto; finalmente el I_2 liberado es titulado con tiosulfato de sodio.

Técnicas gasométricas:

En términos generales, las técnicas gasométricas se basan en lo siguiente:

- a.- Todos los gases se expulsan de la muestra por medio de la ebullición.
- b.- El CO_2 es absorbido en álcali y el O_2 en pirogalol. El gas residual se considera nitrógeno atmosférico, no importando que vaya mezclado con trazas de otros gases, tales como argón, helio, etc.

El oxígeno disuelto en el mar varía entre 0,0 y 0,75 mg/átomo/L (8,5 ml/L).

Nitrógeno.-

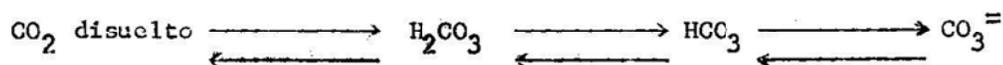
El nitrógeno no ha sido ampliamente estudiado debido a su carácter químico inerte.

El Bióxido de Carbono.-

El CO₂ disuelto y su distribución es de igual importancia biológica que el oxígeno; muchos y muy intensos estudios se han hecho con respecto al sistema CO₂-atmósfera-océano. Debido a que los mares ocupan alrededor de un 70% de la superficie terrestre, es importante atribuir al mar la tarea reguladora de la distribución del CO₂ en la atmósfera terrestre.

En los primeros estudios del CO₂ en el agua de mar se intentó aplicar los métodos similares usados en agua dulce, en donde el CO₂ permanece principalmente en forma de CO₂ libre. Estas mediciones dieron muy diversos y desconcertantes resultados. Posteriormente se encontró que para extraer todo el CO₂ fue necesario añadir ácidos fuertes al agua, lo cual vino a indicar que una parte del CO₂ estaba presente como iones carbonatos y bicarbonatos.

Se considera ahora que el CO₂ existe en la siguiente forma en el agua de mar y que bajo ciertas condiciones el equilibrio debe prevalecer:



De la reacción anterior se deduce que el contenido total de CO₂ en el agua salada no sigue la ley de Henry, para la solución de gases en soluciones inertes. Sin embargo, la presión parcial de CO₂ en el mar en contacto con la atmósfera, tenderá a establecer el equilibrio con el CO₂ del aire.

El contenido total de CO₂ en aguas marinas varía entre 1.5 y 2.5 mg/átomo C/L; 34-56 ml/L.

Métodos para determinar el CO₂ total.-

El contenido total de CO₂ en un agua es la suma del CO₂ libre y del carbón existente en las formas de alcalinidades correspondientes a carbonatos y bicarbonatos que se han determinado estequiométricamente por titulación.

Para determinar el contenido total de CO₂ se hace uso de la siguiente

fórmula y expresando el resultado como Ca CO₃

$$\text{mg/l CO}_2 \text{ total} = \text{mg/L CO}_2 \text{ libre} + 0.88 (A + B)$$

en donde

a = mg/l bicarbonato, reportado en alcalinidad.

b = mg/l carbonato, reportado en alcalinidad.

Intercambio del CO₂ entre atmósfera y océano.-

Varios estudios se han hecho en los últimos años del equilibrio entre los océanos y la atmósfera (Sverdrup-Johnson², Dingle, Plass).

Plass ha recalculado este equilibrio basándose en que la temperatura promedio de los océanos es determinada por la concentración del CO₂ en la atmósfera. La temperatura promedio de los océanos en el presente se considera de 8° C. Se ha asumido también que si bajara a la mitad el valor de la concentración del CO₂ la temperatura bajaría a 4.2° C. Este es el mismo cambio que ocurriría en la tierra por una reducción similar en la concentración del CO₂.

Plass ha hecho uso de las siguientes ecuaciones para calcular el equilibrio entre el CO₂ gaseoso y los carbonatos en el mar:

$$[A] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{=}] + [H_2 B O_3^-] + [OH^-] - [H^+] \quad \text{----} \quad (1)$$

$$[A_{CO_2}] = A \cdot \frac{2.2(10)^{-5} \text{ Cl o/oo } K_B}{[H^+] + K_B} + [H^+] - [OH^-] \quad \text{----} \quad (2)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{[A_{CO_2}]}{1 + 2 K_2'} \cdot \frac{[H^+]}{[K_1']} \quad \text{-----} \quad (3)$$

$$[H CO_3^-] = \frac{[A_{CO_2}]}{1 + \frac{2 K_2'}{[H^+]}} \quad \text{-----} \quad (4)$$

$$[CO_3^{=}] = \frac{[A_{CO_2}]}{1 + \frac{2 K_2'}{[H^+]}} \cdot \frac{[K_2']}{[H^+]} \quad \text{-----} \quad (5)$$

$$P_{CO_2} = \frac{[A_{CO_2}][H^+]}{H_1' \alpha_0 a_{H_2O} \left(1 + \frac{2 K_2'}{H^+} \right)} \quad (6)$$

donde A = a la base en exceso

A_{CO_2} = la alcalinidad en carbonato

K_B' es la primera constante aparente de disociación del ácido bórico en el agua de mar.

K_1' , K_2' , son las primeras y segundas constantes aparentes de disociación del H_2CO_3

a_{H_2O} = es la actividad del agua en el mar

P_{CO_2} = es la presión atmosférica del CO_2

α_0 = coeficiente de solubilidad de CO_2 en agua de mar

α = " " " " " " " " pura

Los valores de las constantes se han tomado de las tablas de Harvey (1945). Si se asume que la temperatura media del océano es de $8^\circ C$, el PH es 8.17 y la Cl o/oo 19.5 o/oo.

$$\text{Si } K_1' = 0.76 \times 10^{-6} \text{ moles/l. } K_2' = 0.73 \times 10^{-9}$$

$$a_{H_2O} = 0.981$$

$$\alpha_0 = 0.576 \text{ moles/l}$$

Reemplazando en las ecuaciones 1-6 tenemos que para $P_{CO_2} = 3.0 \times 10^{-4}$ atm. estando este valor en concordancia con la concentración promedio del CO_2 que fue medido a fines del siglo pasado, concluyendo que el sistema atmósfera-océano - en equilibrio hoy.

El valor de equilibrio para el P_{CO_2} se calculó para un número de diferentes valores de la cantidad total de CO_2 y se asumió que de acuerdo con la

teoría del cambio climático por la variación de la concentración del CO_2 la temperatura promedio de los océanos sería:

15° C	Quando $\text{PCO}_2 = 12 \times 10^{-4}$ atmósferas
11.6° C	" " = 6 $\times 10^{-4}$ "
8° C	" " = 3 $\times 10^{-4}$ "
4.2° C	" " = 1.5 $\times 10^{-4}$ "
0.5° C	" " = 0.75 $\times 10^{-4}$ "

D. CICLO DE LAS SALES FERTILIZANTES

Ciclo de las sales fertilizantes. - La composición de los organismos vivos en el mar difiere un tanto de la composición del agua del mar, por lo que el crecimiento y desarrollo del mundo orgánico vivo tenderá a modificar la composición del agua.

Por la descomposición de sustancias orgánicas y su regeneración debido a procesos biológicos los elementos deberán regresar otra vez a la solución de donde provinieron, pero los efectos netos se encontrarán en direcciones opuestas y a diferentes tiempos y en distintos lugares en una columna dada de agua.

Ciertos elementos presentes en el agua a bajas concentraciones, tales como el nitrógeno, el fósforo, el hierro y el silicio son consumidos en su gran mayoría. La actividad biológica afecta profundamente a la distribución de estos elementos, conocidos como sustancias nutritivas fertilizantes; pero sus concentraciones son virtualmente independientes de la salinidad y se consideran como sustancias no permanentes, en contraste con aquellos elementos que se encuentran en una relación constante con los sólidos totales disueltos.

Las plantas son los más importantes consumidores de las sustancias inorgánicas, pero su actividad está restringida a las capas superiores del mar.

La zona "eufótica" (euphotic zone) es aquella en donde hay luz adecuada para los procesos de fotosíntesis.

En las playas, el grueso de esta capa puede ser de solamente unos cuantos metros y aún más en mar abierto, donde la transparencia es mayor, el crecimiento de las plantas está restringido a unos cuantos metros en la parte superior. Los animales que existen más abajo de la zona eufótica deben absorber de la solución

(Sales disueltas en el mar) los elementos necesarios para la formación de sus estructuras duran, pero la mayoría de esas materias debe provenir directa o indirectamente de las plantas que se desarrollan en la superficie.

Las actividades metabólicas de las plantas, animales y bacterias regresan los elementos a su forma inorgánica. Parte de esta regeneración debe ocurrir en la capa eufótica en donde existe un movimiento hacia abajo de la materia sólida (viva o muerta) en suspensión y, consecuentemente, existe un transporte continuo de los elementos de la superficie al fondo.

A primera vista parece que por el proceso anterior existe un drenaje de los recursos de las capas superiores, sin que exista ningún mecanismo que renueve y conserve los elementos esenciales en la zona eufótica. Aunque la precipitación y los ríos contribuyen con una cierta cantidad de estos elementos, esta contribución resulta insignificante en comparación con la cantidad de elementos que regresa a la superficie por los procesos de difusión vertical, convección y mezcla (upwelling). En regiones donde estos procesos son activos hay un gran abastecimiento de substancias nutritivas; consecuentemente, tales áreas pueden soportar muy grandes poblaciones y se dice que son muy productivas en comparación con el mar abierto, en donde sólo puede existir un abastecimiento escaso.

Rodfield (1934) mostró que sin considerar las concentraciones absolutas existe una relación constante entre el contenido de $\text{NO}_3\text{-N}$ y el $\text{PO}_4\text{-P}$, en el agua de mar, y que estos elementos son aparentemente extraídos del agua por organismos vivos en la misma proporción en que se encuentran y que a la muerte y descomposición de ellos, dichos elementos retornan a la solución.

Fleming (1940) examinando datos adicionales ha encontrado una ligera modificación de los valores de Rodfield para el N:P en el plankton.

Para extender el uso de estas relaciones se añadió la del oxígeno. Como una aproximación se puede asumir que se requieren dos átomos de oxígeno para la oxidación de cada átomo de carbono y que en la fotosíntesis cada átomo de carbono convertido a materia orgánica libera la misma cantidad.

Las relaciones entre los diferentes elementos se pueden considerar como sigue:

Por átomos: O:C:N:P: = 212:106:16:1

Por pesos: O:C:N:P: = 109:41:7.2:1

en la zona eufótica, por cada miligramo de fósforo utilizado en fotosíntesis, las relaciones anteriores nos indican que deberán utilizarse 7.2 ng. de N (principalmente como nitratos) y 76 ml de CO_2 y liberar la misma cantidad de oxígeno a niveles bajos donde la regeneración tiene lugar. El consumo de 76 ml de oxígeno deberá liberar las correspondientes cantidades de C, N y P.

Estos cálculos no se aplican a los elementos que entran en la composición de las estructuras inorgánicas "duras". El carbonato de calcio y el sílico son utilizados por organismos en la zona eufótica y otras regiones, existiendo una depresión de estos elementos en regiones donde el $\text{NO}_3\text{-N}$ y el $\text{PO}_4\text{-P}$ son bajos. Los procesos de redisolución de material calcáreo y sílico no son necesariamente paralelos a la descomposición de las partes blandas de los organismos.

Compuestos de Carbono, Nitrógeno y Fósforo.

Se ha discutido el carbono en sus diversas formas como sales inorgánicas; ahora haremos una pequeña discusión del carbono orgánico.

El CO_2 que es removido del agua por organismos es utilizado parcialmente en la formación de esqueletos calcáreos, pero principalmente para construir el verdadero grupo de sustancias orgánicas. Las actividades metabólicas regresan al mar la mayor parte del carbono orgánico a la solución como CO_2 ; las bacterias y otros microorganismos juegan un papel muy importante en la desintegración de los productos de excreción. Si el CO_2 calcáreo es soluble, éste retornará a la solución. Sin embargo el ciclo no podrá ser completo si el CO_2 insoluble no retorna, pues entonces se asentará formando sedimentos calcáreos.

La cantidad de carbono presente en el agua de mar en compuestos inorgánicos es entre 2.1 y 2.5 mg átomos/litro (25 a 30 mg/l) dependiente de la temperatura, de la salinidad y de los efectos de la actividad biológica. Comparando estos valores con los encontrados por Korch, el cual no encontró variación con la profundidad, tenemos como promedio 0.2 mg átomo (2.05mg) de carbón orgánico por litro, lo cual representa una décima parte de la cantidad presente en forma inorgánica.

Ciclo del Nitrógeno en el mar.

Se sabe que el Nitrógeno químicamente ligado a compuestos en el agua de mar existe en organismos vivos; disuelto o en forma de partículas de origen

orgánico e inorgánico en suspensión, y en compuestos tales como amoníaco, nitritos y nitratos. Las cantidades disueltas varían de lugar a lugar y en las capas superiores están sujetas a cambios de acuerdo con la época del año. En la capa superficial anterior a la época del crecimiento de las plantas, la forma más abundante del nitrógeno es el nitrato, lo mismo que en las capas profundas donde el contenido de amoníaco y nitritos es insignificante.

Las bacterias juegan un papel muy importante en la mineralización del nitrógeno, actuando sobre el material de excreción, los detritus orgánicos y la materia orgánica disuelta y en la inter-transformación del NH_3 , NO_2 - NO_3 .

Se han hecho muchos estudios sobre la transformación del Nitrógeno y su ciclo en el mar. En general se cree que el material nitrogenado da lugar al amonio, el cual a su vez se convierte en nitritos y posteriormente en nitratos.

El amoníaco puede formarse por la hidrólisis de las proteínas, aminoácidos, compuestos de purina como urea, por la acción bacteriana en ellos.

La oxidación del amoníaco a nitritos libera gran cantidad de energía y de aquí que solamente necesita ser activado en alguna forma.

- 1.- Por oxidación foto-química, inducida por la luz directa del sol, el agua absorbe rápidamente las ondas de onda corta que activan la reacción.
- 2.- Oxidación química, debido al oxígeno disuelto y a algunos catalizadores en la superficie. No se sabe cómo ocurre esta reacción.
- 3.- Oxidación bacteriana. En los sedimentos del fondo están presentes ciertas bacterias nitrificantes. Sin embargo, el proceso es complejo. Se han hecho muchos estudios in vitro, pero los resultados han sido mucho más altos que los encontrados en los sedimentos.

La oxidación de nitrito a nitrato también libera energía, sólo los procesos químicos parecen ser importantes. En el sedimento abundan bacterias capaces de efectuar esta transformación, pero es muy difícil aislarlas del agua.

En sus primeros estudios del fitoplankton, Brandt sugirió que el crecimiento de las diatomeas debe ser regulado por las substancias nutritivas "nutrientes". El anticipó la importancia de los compuestos de nitrógeno y fósforo, substancias que de acuerdo con la ley de Liebig pueden ser factores limitantes. (Ley de Liebig: el crecimiento es limitado por el factor que está presente en mínima cantidad).

Ciclo del fósforo en el mar.-

El ciclo del fósforo en el mar es muy similar al del nitrógeno, excepto que sólo se conoce una forma inorgánica de fosfato. El fósforo se encuentra en organismos como compuestos orgánicos y como materia orgánica en suspensión, y como fosfatos. Probablemente sólo el fosfato es utilizado por las plantas y los fosfatos orgánicos se originan como un producto metabólico y de los productos de excreción y de descomposición de la materia orgánica. El papel que desempeñan las bacterias no es conocido.

Redfield, Smith y Ketchum (1937) han calculado las variaciones de los diferentes compuestos de fósforo en diferentes capas, asumiendo que:

- 1.- toda la utilización del fosfato tiene lugar en los primeros sesenta metros.
- 2.- que todo el transporte de fósforo hacia abajo se debe a la sedimentación de organismos y materias en suspensión.
- 3.- que todo el transporte hacia arriba se debe a los fenómenos de difusión --- turbulenta.

De esto se ha concluido que la descomposición y regeneración tiene lugar a través de una columna de 240 metros de agua.

BIBLIOGRAFIA

- DINGLE, A. N., 1954: The carbon dioxide exchange between the North Ocean and the atmosphere. *Tellus* 6, 342-350.
- KUIPER, G.P., 1952: The Earth as a planet. Chicago, University of Chicago Press, 215-257.
- PLASS, N.G., 1956: The carbon dioxide theory of climate change. *Tellus* 8, 140-153.
- SVERDRUP, H.V., JOHNSON, W., and FLEMING, R. H., 1942: The Oceans. New York, Prentice-Hall Book, Co.