

Determinación del carbono orgánico en el agua de mar

por

J. M. CAMPS,* J. SELGA* y E. ARIAS*

Varios procedimientos han sido propuestos hasta el presente para la determinación de la materia orgánica contenida en el agua de mar. Los métodos permanganimétricos, sin duda los más empleados, pese a su inexactitud, tan sólo pueden utilizarse cuando interesan valores relativos referidos a muestras de composición similar; el principal inconveniente que presentan estos métodos radica en los bajos porcentajes de oxidación que se obtienen, y en el hecho de que no es posible hallar una relación concreta entre el oxígeno consumido y la materia orgánica oxidada, debido a ser ésta de naturaleza heterogénea.

La determinación de la materia orgánica del agua de mar, mediante su combustión total y subsiguiente valoración del anhídrido carbónico producido, ha sido considerada por diversos investigadores. La principal dificultad que presenta esta determinación, tanto si se efectúa por vía seca como si se realiza por combustión húmeda, reside en la alta salinidad del agua y en su elevado contenido en haluros. Los diferentes métodos propuestos intentan, dentro de su particularidad, solventar estos inconvenientes.

KROGH (1934) utiliza mezcla sulfocrómica como agente oxidante. Previamente ha eliminado los cloruros precipitándolos con sulfato de talio, separando, seguidamente, el precipitado por centrifugación. Este método sólo permite valorar la materia orgánica disuelta ya que debido a la centrifugación se elimina la materia orgánica en suspensión y, probablemente, parte de la que se halla en estado coloidal, la cual será adsorbida por el precipitado.

* Laboratorio de Barcelona. Paseo Nacional, s. n.

KAY (1954) intenta eliminar la anterior dificultad, adicionando a la mezcla sulfocrómica una determinada cantidad de dicromato de plata con el fin de precipitar los haluros e impedir así su posterior oxidación; la precipitación de los haluros se produce en el mismo dispositivo de combustión al adicionar el reactivo al agua de mar. Ello no impide, en la práctica, que una parte considerable de los iones cloro de la muestra que se analiza sean oxidados, ya que, la precipitación y oxidación son simultáneas, debido principalmente al calentamiento inicial producido por la adición de la mezcla oxidante. El cloro que se desprende lo elimina por absorción en una disolución sulfúrica de yoduro potásico; el considerable desprendimiento de cloro motiva una fuerte liberación de yodo, cuyos vapores se eliminan con dificultad. Por otra parte, como indica R. S. YOUNG (1953), las disoluciones ácidas son capaces de retener pequeñas cantidades de anhídrido carbónico. Por lo que hace referencia al aparato empleado, la situación de las llaves en el mismo recipiente de combustión ocasiona frecuentes agarrotamientos, debido a la precipitación de dicromato de plata en los esmerilados.

DATZKO (1950) oxida la materia orgánica mediante fusión con nitrato potásico del residuo obtenido por evaporación de la muestra de agua a analizar; los óxidos de nitrógeno que se originan durante la combustión son eliminados por absorción en una disolución sulfúrica de yoduro potásico de manera análoga a la eliminación de cloro en el método de KAY anteriormente mencionado.

FORSBLAD (1955) propone eliminar los iones cloro antes de efectuar la oxidación, evaporando las muestras de agua en presencia de ácido fosfórico. Este método, como ya indica su autor, sólo es aplicable a aguas de clorinidad poco elevada.

En el presente trabajo se describen una serie de modificaciones de los métodos mencionados que tienden a eliminar los inconvenientes del desprendimiento de cloro que inevitablemente se produce en la materia orgánica contenida en aguas de elevada clorinidad cuando se emplea mezcla sulfocrómica como agente oxidante.

En el nuevo procedimiento los iones cloro son precipitados, previamente a la adición de la mezcla sulfocrómica, agregando dicromato de plata sólido a la muestra de agua de mar. En estas condiciones la acción del agente oxidante sobre los haluros precipitados es mínima según se ha podido comprobar experimentalmente. Durante la combustión el precipitado se agita continuamente con el fin de lograr su dispersión y facilitar así la oxidación de la materia orgánica ocluida.

Las pequeñas cantidades de cloro que se desprenden son absorbidas mediante el empleo de un burbujeador múltiple, que contiene mercurio, y la mezcla gaseosa resultante es finalmente depurada en un tubo de combustión, que contiene lana de plata para absorber posibles trazas de cloro; óxido de cobre para la conversión del óxido a dióxido de carbono

y peróxido de plomo como absorbente de óxidos de nitrógeno. Finalmente el dióxido de carbono producido en la combustión se absorbe en una disolución de hidróxido bórico y se valora con ácido clorhídrico. Con el fin de lograr la absorción cuantitativa del anhídrido carbónico, la disolución de hidróxido bórico debe ser agitada enérgicamente mediante un pequeño agitador magnético.

DESCRIPCIÓN DEL APARATO

Horno de precombustión (4 fig. 1). — El tubo de combustión que contiene óxido de cobre se calienta a 600°C mediante un pequeño horno eléctrico. Su diseño corresponde al normalizado por la A. C. S. (1949), vol. 21, n.º 12.

Llave de dos vías (6 fig. 1). — Permite el paso libre de oxígeno independientemente del tapón freno; su objeto es facilitar el lavado previo del aparato antes de cada determinación.

Tapón freno (7 fig. 1). — Consiste en una unión con tubo de goma en cuyo interior se ha dispuesto un relleno de lana de cuarzo. Mediante una pinza de Hoffman se regula el paso de oxígeno.

Contador de burbujas (8 fig. 1). — Contiene una disolución de hidróxido potásico al 50 %.

Burbujeador múltiple de mercurio (14 fig. 1). — Compuesto por seis pocillos de 5 a 6 ml de capacidad, simétricamente situados alrededor de una llave central, que permite comunicarlos aisladamente con el depósito de mercurio. Dichos pocillos se comunican entre sí de tal forma, que el gas es obligado a burbujear sucesivamente por cada uno de ellos.

Manguito calefactor de decalina (16 fig. 1). — Pequeño depósito de vidrio conteniendo decalina. Utilizado para la calefacción de la parte del tubo de combustión en cuyo interior se halla óxido de plomo. La decalina se calienta a ebullición mediante una resistencia eléctrica que rodea al citado depósito.

Vaso de absorción y valoración (18 fig. 1). — Dispositivo semejante al utilizado por KAY (1954). Las dimensiones del vaso son las indicadas en la figura 4.

Gasómetro estabilizador de vacío (21 fig. 1). — Lo forman dos frascos de Wolf, de dos litros de capacidad cada uno, en posición invertida. El superior actúa propiamente de gasómetro mientras que el inferior estabiliza la depresión creada por la altura de agua comprendida desde su nivel hasta el nivel de cierre hidráulico inferior.

Tubo graduado (7 fig. 2). — Recipiente para la mezcla oxidante de 20 c. c. de capacidad dividido en 0,5 ml.

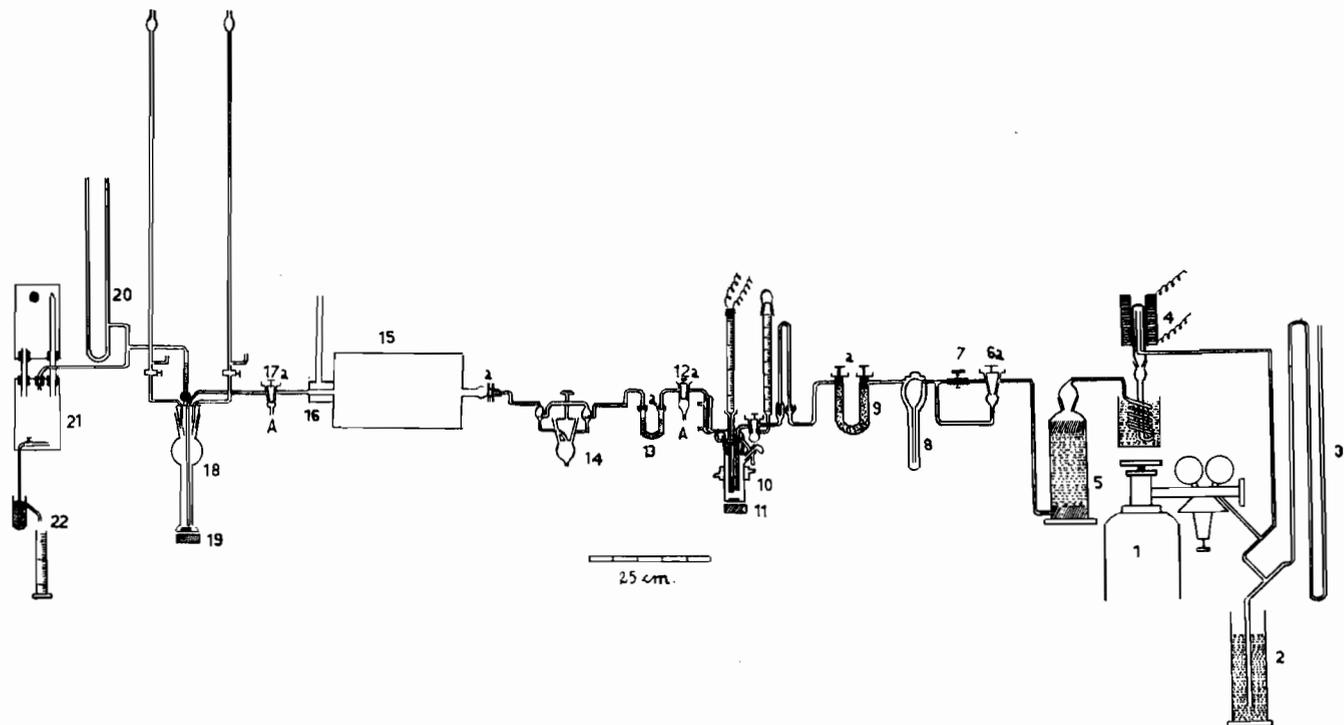


Fig. 1

- | | |
|---|---|
| 1. Botella de oxígeno. | 13. Tubo de anhídrita (perclorato de magnesio). |
| 2. Regulador de presión. | 14. Burbujeador múltiple de mercurio. |
| 3. Manómetro de agua. | 15. Horno y tubo de combustión. |
| 4. Horno de precombustión (600°C). | 16. Manguito calefactor de decalina. |
| 5. Depurador de anhídrido carbónico (asbesto sodado). | 17. Llave de dos vías. |
| 6. Llave de dos vías. | 18. Vaso de absorción y valoración. |
| 7. Tapón freno. | 19. Agitador magnético. |
| 8. Contador de burbujas. | 20. Manómetro de agua. |
| 9. Tubo de cal sodada. | 21. Gasómetro estabilizador de vacío. |
| 10. Aparato de combustión húmeda. | 22. Cierre hidráulico. |
| 11. Agitador magnético. | A. Unión con tubo de goma. |
| 12. Llave de dos vías. | a. Cierres de mercurio. |

Tubo acodado (7 fig. 2). — Permite la introducción del dicromato de plata sólido en el vaso de combustión.

Cierres anulares de mercurio (6 fig. 2). — En la parte interna de cada uno de los dos esmerilados del vaso de combustión se hallan dispuestas

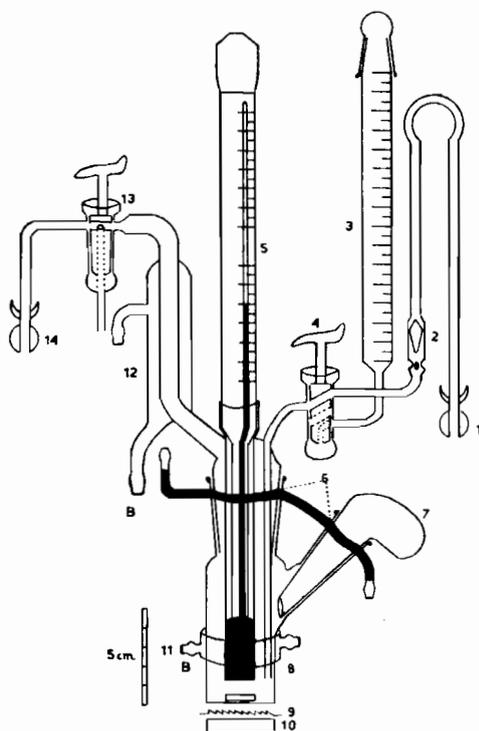


FIG. 2. — Aparato de combustión húmeda.

1. Esmerilado de rótula.
2. Válvula de retroceso.
3. Tubo graduado.
4. Llave de dos vías.
5. Termómetro regulador tipo Vartax (100-150°C).
6. Cierres anulares de mercurio.
7. Tubo acodado
8. Vaso de combustión.
9. Resistencia eléctrica.
10. Agitador magnético.
11. Refrigerante.
12. Refrigerante.
13. Llave de dos vías.
14. Esmerilado de rótula.

dos oquedades circulares que se llenan con mercurio antes de cada operación. Este dispositivo permite asegurar la hermeticidad de los cierres esmerilados.

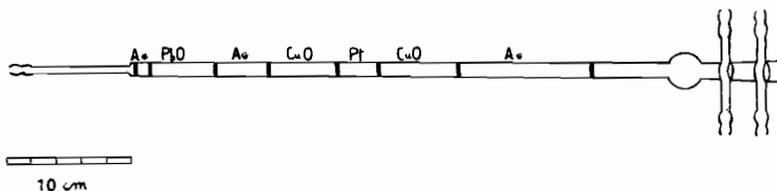


FIG. 3. — Tubo de combustión.

1. Tubo de vidrio pyrex de 60 cm de longitud y 6 mm \varnothing .
 2. Cierres anulares de mercurio y de agua respectivamente.
- Ag. Lana de plata.
 Pt. Malla de platino de 6 \times 3 cm.
 PbO₂. Óxido de plomo granulado.

Las distintas secciones se hallan separadas por una capa de asbesto de 2 mm de espesor.

ACONDICIONAMIENTO DEL APARATO

Una vez acopladas las distintas secciones del aparato se deben realizar varias combustiones en blanco, empleando 10 ml de agua bidestilada sobre permanganato, operando como se indica a continuación para la determinación de la materia orgánica, hasta hallar resultados concordantes.

PROCEDIMIENTO

10 mililitros de agua de mar, previamente filtrada a través de un embudo de placa porosa de vidrio (n.º 2), se colocan en el vaso de combustión y se neutralizan con ácido fosfórico N/10. Previamente se ha neutralizado una muestra patrón empleando anaranjado de metilo como indicador. Se evapora a sequedad en una estufa a 70°C, añadiéndose al residuo 10 ml de agua bidestilada sobre permanganato. El tubo acodado conteniendo 2 g de dicromato de plata se acopla al vaso de combustión y una vez colocado en el aparato se procede al llenado del cierre de mercurio.

En el tubo de valoración se vierten 4 gotas de indicador (azul de timol-fenoltaleína) y se adapta al aparato.

Acoplados los vasos de combustión y valoración se procede a eliminar el aire de todo el circuito haciendo pasar rápidamente 4 litros de oxígeno.

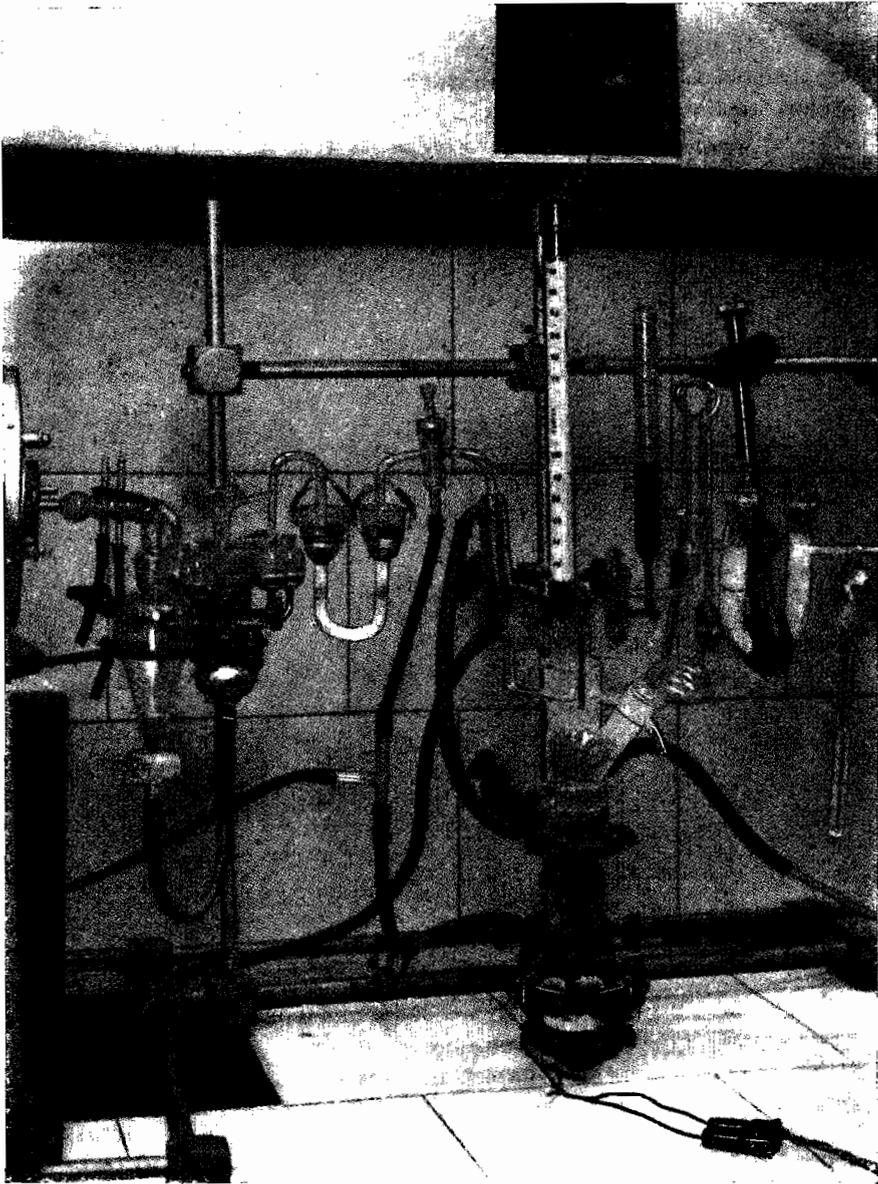


FIG. 4

Esta operación se facilita manteniendo vacíos los pocillos del burbujeador de mercurio y con la ayuda de la depresión producida por el gasómetro (21 fig. 1).

A continuación se llenan parcialmente con mercurio los pocillos del burbujeador poniendo en comunicación el depósito lateral con cada uno de ellos mediante giro de la llave central. Es suficiente que el nivel de mercurio en cada uno de los pocillos alcance unos 2 mm por encima del orificio de salida de los gases.

Realizadas estas operaciones y manteniendo cerrada la llave (4 fig. 2) se introduce en el tubo de valoración 8 ml de hidróxido bórico N/20.

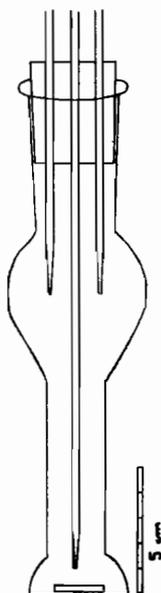


FIG. 5

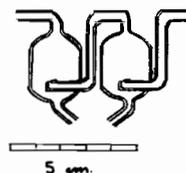


FIG. 6

Mediante un giro del tubo acodado que contiene el dicromato de plata sólido se introduce éste en el vaso de combustión, dispersándose, a continuación, mediante el empleo del agitador magnético con el fin de lograr la precipitación cuantitativa de los haluros, lo que se pone de manifiesto por la presencia de pequeños corpúsculos de color marrón.

Se agregan 10 ml de mezcla oxidante agitando continuamente para conseguir una perfecta homogenización. Una vez realizada esta operación se procede a calentar el líquido a $125 \pm 2^\circ\text{C}$, regulando la temperatura mediante el termómetro (5 fig. 2), iniciándose seguidamente el paso de oxígeno.

El tiempo total que exige una combustión es de 90 minutos, debiendo regularse el paso de oxígeno mediante el tapón freno (7 fig. 1) y el regulador de presión (2 fig. 1), de tal forma que en el transcurso de la operación pasen 250 ml de oxígeno.

Efectuada la combustión se cierra la llave (17 fig. 1) y se procede a la valoración del líquido alcalino con ClH N/40. Durante la combustión y subsiguiente valoración deben mantenerse en continuo funcionamiento los agitadores magnéticos para facilitar la completa combustión de la materia orgánica y conseguir la máxima difusión de los gases a través de la disolución de barita.

Cuando se efectúan varias combustiones consecutivas se puede facilitar la operación de lavado aislando el tubo de combustión y el burbujeador de mercurio mediante las llaves (12 fig. 1 y 17 fig. 1). De este modo sólo es necesario proceder al lavado del vaso de combustión y el tubo de valoración.

Teniendo en cuenta que 0,002 ml de ClH N/40 equivalen a 0,3 γ de C, para hallar el resultado final expresado en mg de C por litro se debe multiplicar la diferencia encontrada entre la prueba en blanco de los reactivos y agua bidestilada y la muestra de agua de mar, por el factor del ClH y por 15.

REACTIVOS

1. Dicromato de plata. — Se disuelven 60 g de nitrato de plata en 600 ml de agua previamente calentada a ebullición. Seguidamente se añade una disolución de dicromato potásico al 6 % hasta precipitación completa. El precipitado se filtra sobre un embudo de vidrio poroso y se lava repetidamente con 10 ml de agua y se seca a 100°C.

2. Mezcla oxidante. — En un erlenmeyer de 1 litro de capacidad (fig. 7) se introducen 500 ml de ácido sulfúrico (densidad=1,84), 60 g de dicromato de plata y 20 g de dicromato potásico. Se calienta a 125°C durante 24 horas haciéndose pasar una débil corriente de oxígeno. Para regular la temperatura puede utilizarse el mismo termómetro Vartax que se emplea en el aparato de combustión: para su utilización se ha dispuesto en el erlenmeyer un tubo lateral en el que se acomoda el mencionado termómetro.

3. Dicromato de plata exento de materia orgánica. — 50 g de dicromato de plata, obtenido de la forma indicada anteriormente se introducen en un erlenmeyer de 500 ml, de idénticas características al empleado para la obtención de la mezcla sulfocrómica. Seguidamente se agregan 200 ml de mezcla oxidante y se calienta a 125°C durante 1 hora. Una vez

enfriada la mezcla se agregan 200 ml de agua bidestilada sobre permanganato, calentándose a continuación de 6 a 8 horas a 125°C haciendo pasar una ligera corriente de oxígeno. Se filtra sobre un embudo de vidrio poroso y se lava repetidamente con 10 ml de agua bidestilada sobre permanganato hasta un total de 50 ml y se seca a 100°C.

Las aguas madres son concentradas al vacío para su posterior utilización.

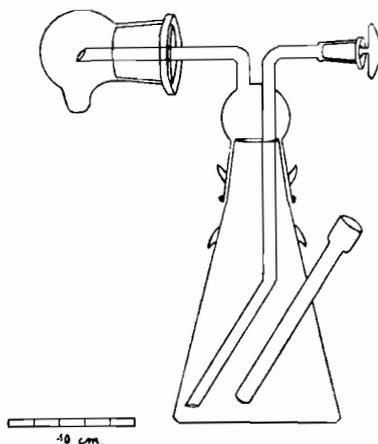


FIG. 7

4. Ácido clorhídrico N/40. — Se obtiene por dilución de ácido clorhídrico N/4 valorado con carbonato sódico.

5. Hidróxido bórico N/20. — Esta disolución se prepara de la forma acostumbrada, adicionándole además 10 g de cloruro bórico por litro.

6. Indicador. — (Kolthoff 1927.)

25 ml de azul de timol (0,1 % en alcohol al 50 %)

75 ml de fenoltaleína (0,1 % en alcohol al 50 %)

7. Ácido fosfórico N/10. — Se prepara de la forma acostumbrada.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Eliminación del cloro de los gases de combustión.

La precipitación en forma de cloruros de los iones cloro contenidos en el agua no impide que, por la acción oxidante de la mezcla sulfocrómica, se desprendan en el transcurso de la combustión pequeñas can-

tidades de cloro. Ello es debido a que la eliminación de los iones cloro no es totalmente cuantitativa pues siempre existirá en solución la concentración iónica de equilibrio determinada por el producto de solubilidad del cloruro de plata en las condiciones en que se realiza la combustión. Estas pequeñas cantidades de cloro que se forman son absorbidas cuantitativamente por el mercurio.

Se realizaron varias combustiones utilizando en un caso agua bidestilada sobre permanganato y en otro una disolución de cloruro sódico al 2 %, preparada a partir de la misma agua y con el cloruro sódico previamente calcinado. En ambos ensayos se emplearon 10 ml de líquido al que se adicionaron 2 g de dicromato de plata y 10 ml de mezcla oxidante. Se ajustaron escrupulosamente las condiciones de los ensayos con el fin de emplear idénticos volúmenes de oxígeno e igual tiempo de combustión. Los resultados obtenidos empleando la disolución de cloruro sódico no difirieron de los ensayos en blanco con agua bidestilada en más del límite de precisión del aparato : $\pm 0,015$ ml de ClH N/40.

b) Ensayos de combustión empleando compuestos orgánicos.

Mediante estos ensayos se pudo estimar el límite de error de este método.

Se empleó una disolución patrón de ácido oxálico Merck conteniendo 3 mg de carbono por litro. Esta disolución fue preparada con agua bidestilada sobre permanganato, llegándose por dilución a la concentración expresada.

Las combustiones se realizaron con 10 ml de dicha disolución y 10 ml de mezcla oxidante. En los ensayos en blanco se emplearon 10 ml de la misma agua bidestilada y 10 ml de mezcla oxidante.

El error máximo cometido en varias determinaciones no fue superior a ± 5 % de carbono.

Otra serie de ensayos fueron realizados incrementando el contenido de materia orgánica del agua de mar mediante la adición de una cantidad conocida de sacarosa.

10 ml de agua de mar fueron neutralizados con ácido fosfórico y evaporados a sequedad. Se agregó al residuo 1 ml de una disolución de sacarosa Merck que contenía 30 mg de carbono por litro y seguidamente se procedió a la precipitación de los haluros mediante la adición de dicromato de plata y la subsiguiente combustión según la técnica descrita.

La recuperación del carbono fue del orden de 95 %.

SUMMARY

A wet combustion method for the analytical determination of total organic carbon in sea water, has been developed.

The sample of sea water is acidified and evaporated to dryness. The residue is dissolved with 10 ml of redistilled water. Halides are precipitated with silver dichromate and the organic matter is oxidized by chromate sulfuric acid. All these operations are performed together in the combustion vessel. Stirring helps complete precipitation and combustion.

The small quantity of halogens originated by oxidation of the halides that have been precipitated by a silver salt, are eliminated flowing the gas through mercury.

The evolved carbon dioxide is determined by acid titration of the baryta solution through which the gases have been passed. A blank combustion is necessary using the same reactivities and an equal quantity the redistilled water.

Complete absorption of the carbon dioxide and accurate titration is assured by the continuous stirring of the baryta solution.

BIBLIOGRAFÍA

- KROGH, A., and KEYS, E. — 1934. Methods for determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water. *Biol. Bull.*, 67.
- KAY, VON HANS. — 1954. Eine Mikromethode zur chemischen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Meerwasser. *Kieler Meeresforschung*, 10, 26.
- DATZKO, W. Q., y DATZKO, E. — 1950. Método para la determinación del carbono orgánico en aguas naturales. *Doklady Akad-Nauk. U. S. S. R.*, 73: 337-339.
- FORSBLAD, I. — 1955. Eine Mikromethode zur bestimmung von organischen gebundenen Kohlenstoff in Seewasser. *Mikrochim. Acta*, 1, 176-186.
- YOUNG, R. S.; BENFIELD, D. A.; STRACHAN, K. G. — *Analyst*, 78, 320 (1953).
- ANALYTICAL CHEMISTRY. — Report on recommended specifications for microchemical apparatus. 21, 1555 (1949).