



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-AA-084-1982

“ANALISIS DE AGUA, -DETERMINACION D E SULFUROS”

“ANALYSIS OF WATER. -DETERMINATION FOR SULFIDE”

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma participaron los siguientes Organismos e Instituciones.

- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.-
Dirección General de Protección y Ordenación Ecológica.

- SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.-
Departamento de Vigilancia de Aguas Receptoras.

- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.-
Laboratorio.

- LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.-
Departamento de Contaminación.

- FERTILIZANTES MEXICANOS.-
Subgerencia de Investigación.

- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL.-
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica.

- CAMARA NACIONAL DE LAS INDUSTRIAS DE LA CELULOSA Y DEL PAPEL.

- CELANESE MEXICANA, S. A.-
Desarrollo y promoción Industrial.

INDICE

1. OBJETIVO
2. CAMPO DE APLICACION
3. REFERENCIAS
4. RESUMEN DE LOS METODOS
5. MUESTREO
6. PRETRATAMIENTO PARA LA REMOCION DE INTERFERENCIAS O CONCENTRACION DE SULFUROS
7. METODO DEL AZUL DE METILENO
8. METODO IODOMETRICO
9. SULFURO DE HIDROGENO NO IONIZADO
10. BIBLIOGRAFIA
11. CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

“ANALISIS DE AGUA, -DETERMINACION D E SULFUROS”

“ANALYSIS OF WATER. -DETERMINATION FOR SULFIDE”

1 OBJETIVO

La presente Norma establece los métodos; del azul de metileno y el iodométrico para la determinación de sulfuros en agua.

2 CAMPO DE APLICACION

Esta Norma es aplicable a aguas naturales, residuales y estuarinas. El método iodométrico se aplica si el contenido de sulfuros es mayor de 1 mg/L; éste método se usa para aguas residuales y aguas que oxidan parcialmente el azufre y que están libres de interferencias, asimismo, para muestras que han sido das recientemente.

El método del azul de metileno se aplica para aguas que contengan hasta 20 mg/L de sulfuros. Para concentraciones mayores, deberán hacerse las diluciones correspondientes.

3 REFERENCIAS

Esta norma se complementa con las siguientes Normas mexicanas en vigor:

- | | |
|------------|--|
| NMX-AA-003 | “Aguas residuales - Muestreo”. |
| NMX-AA-014 | “Cuerpos receptores.- Muestreo”. |
| NMX-Z-001 | “Sistema general de unidades de medida.-Sistema Internacional de unidades (SI)”. |
| NMX-BB-014 | “Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorio”. |

4 RESUMEN DE LOS METODOS

4.1 El método del azul de metileno se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la dimetil - para - fenilendiamina para producir el azul de metileno. Una vez desarrollado el color, se añade fosfato de amonio para eliminar el color debido al cloruro férrico.

4.2 El método iodométrico se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del iodo con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo hasta azufre.

5 MUESTREO

La muestra se extrae según sea el caso, como se indica en la Norma mexicana "Aguas residuales.- Muestreo" NMX-AA-003, o bien, de acuerdo a la NMX-AA-014 "Cuerpos receptores.-Muestreo".

5.1 Conservación de las muestras

Las muestras deben ser tomadas con una aereación mínima. Para determinar sulfuros totales, la muestra debe preservarse con 4 gotas de solución de acetato de zinc 2 N por cada 100 cm³ de muestra, las que se adicionan antes de llenar totalmente el frasco. El almacenamiento debe ser a 277 K (4°C).

6 PRETRATAMIENTO PARA LA REMOCION DEINTERFERENCIAS O CONCENTRACION DE SULFUROS

El método iodométrico adolece de interferencias como las sustancias reductoras que reaccionan con el yodo, incluyendo sulfitos, tiosulfatos y varios compuestos orgánicos, sean sólidos o estén disueltos.

En el método del azul de metileno también interfieren los fuertes agentes oxidantes enmascarando la formación del color azul. Cuando la concentración de tiosulfatos es mayor de 10 mg/L, la formación del color se retarda. La misma concentración de sulfuros, si es de varios cientos de miligramos por cada litro, representa una interferencia.

Las interferencias debido a sulfitos, tiosulfatos, ioduros y muchas otras sustancias solubles, exceptuando ferrocianuros, se eliminan adicionando sulfuro de zinc, removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso si no hay necesidad de remover las interferencias.

6.1 Material

Botellas de vidrio con tapones esmerilados. Si se usara el método del azul de metileno, se tomarán 500 cm³; si fuera el método iodométrico, se tomarán de 500 a 1000 cm³.

6.2 Reactivos

Los reactivos que se mencionan en esta Norma deben ser grado analítico, a menos que se indique otra cosa. Cuando se hable de agua debe entenderse agua destilada.

6.2.1 Acetato de zinc 2 N.

En 870 cm³ de agua, disolver 220 g de Zn (C₂H₃O₂). 2H₂O, luego completar a un litro.

6.2.2 Solución de hidróxido de sodio, Na OH, 6 N.

6.2.3 Procedimiento.

En una botella de vidrio, de 100 cm³ colocar 3 gotas de solución de acetato de zinc 2 N (algunas veces las sales de zinc son sustituidas por las de cadmio; Pero el ZnS es más resistente a la oxidación que el CdS), llenar con la muestra y agregar 2 gotas de solución de NaOH, 6 N. Tapar la botella y mezclar por rotación y hacerlo en forma vigorosa transversalmente al eje longitudinal de la botella.

Al usar el procedimiento iodométrico, la botella debe ser 500 cm³ o un tamaño apropiado, con proporcionalidad en los volúmenes de reactivos.

Adicionar suficiente hidróxido de sodio para obtener un pH arriba de 9 y sedimentar durante 30 minutos.

La muestra así, es muy estable y puede durar varias horas; sin embargo, si contiene mucho fierro puede ocurrir una oxidación rápida.

Si se quiere usar el método iodométrico, el precipitado debe filtrarse sobre fibra de vidrio y continuar con la titulación de acuerdo al método.

Al usar el método del azul de metileno, el precipitado se debe dejar sedimentar por 30 minutos y decantar tanta supernata como sea posible, sin pérdida de precipitado.

Rellenar la botella con agua, resuspender el precipitado y drenar la muestra.

Si las sustancias interferentes se encuentran en altas concentraciones, sedimentar, decantar y llenar por segunda vez. Si se sabe que la concentración de sulfuros es baja, adicionar el agua suficiente para completar la mitad del volumen de muestra original. Esta técnica se usa para concentraciones muy bajas de sulfuros.

Después de determinar la concentración de sulfuros colorimétricamente, multiplicar el resultado por la relación del volumen final al inicial.

7 METODO DEL AZUL DE METILENO

7.1 Equipo y Material

7.1.1 Tubos Nessler de 12.5 cm de largo y 1.5 cm de diámetro.

7.1.2 Goteros que por cada cm³ de azul de metileno viertan 20 gotas.

7.1.3 Espectrofotómetro para usarse a una longitud de onda de 664 nm o un fotómetro de filtro, capaz de proveer una transmitancia máxima cercana a 600 nm.

7.2 Reactivos. (Ver inciso 6.2)

7.2.1 Solución madre de ácido amino sulfúrico.

Disolver 27 g de N,N- dimetil - p - fenilendiamina oxalato en una mezcla fría de 50 cm³ de H₂SO₄ concentrado y 20 cm³ de agua. Enfriar y diluir a 100 cm³ con agua. Esta solución debe usarse de inmediato, pues su almacenamiento puede causar oxidación a tal grado que resulte una interferencia para la prueba. Si ésta solución se diluye y se usa con muestra libre de sulfuros, no debe dar coloración alguna después de 3 minutos.

7.2.2 Reactivo ácido amino sulfúrico.

De la solución madre se toman 25 cm³ y se diluyen con 975 cm³ de solución de H₂SO₄ (1+1). Almacenar en lugar oscuro.

7.2.3 Solución de cloruro férrico.

En 40 cm³ de agua se disuelven 500 g de FeCl₃ · 6H₂O.

7.2.4 Solución de ácido sulfúrico, H₂SO₄, (1+1).

7.2.5 Solución de fosfato ácido de amonio.

Disolver 400 g de (NH₄) 2HPO₄ en 800 cm³ de agua.

7.2.6 Solución I de azul de metileno.

Disolver 1.0 g de azul de metileno en agua y aforar a un litro. Debido a la variación existente entre los lotes de colorantes, ésta solución no tiene la intensidad correcta, y por tanto el reactivo se debe valorar con soluciones de composición conocida de sulfuros y ajustar su concentración de tal manera que 0.05 cm³ sea equivalente a 1.0 mg/L de sulfuros.

7.2.6.1 Valoración.

En un vaso pequeño se colocan varios gramos de Na₂S · 9H₂O, se adiciona algo de agua hasta apenas cubrir los cristales, agitar ocasionalmente por algunos minutos y transferir la solución a otro vaso. Se debe preparar diariamente. De ésta solución preparada recientemente, adicionar una gota a un litro de agua y mezclar, e inmediatamente determinar la concentración de sulfuros usando el procedimiento de azul de metileno y el iodométrico.

Efectuar como mínimo cinco pruebas que caigan en un ámbito de 1 a 8 mg/L de sulfuros. Calcular el promedio del porcentaje de error entre las diferencias encontradas en ambos procedimientos. Si el error medio es negativo, es decir, si los resultados del azul de metileno son menores que los del iodométrico, se debe diluir la solución de metileno en el mismo porcentaje de error que se obtuvo. Si los resultados del azul de metileno son mayores, se debe incrementar la fuerza de la solución adicionada más colorante.

7.2.7 Solución II de azul de metileno.

De la solución I recién ajustada, tomar 10 cm³ y diluir a 100 cm³

7.3 Procedimiento

7.3.1 Desarrollo del color

En cada uno de los dos tubos de comparación se colocan 7.5 cm³ de la muestra, llenándolos hasta sus marcas o usando una pipeta que tenga punta ancha. Al tubo A se le adiciona 0.5 cm³ de reactivo ácido amino sulfúrico y 0.15 cm³ de la solución de cloruro férrico; inmediatamente mezclar por inversión una sola vez (sí se mezcla en exceso los resultados son bajos por la pérdida de H₂S como gas, que no ha tenido tiempo suficiente para reaccionar). Al tubo B se le adiciona 0.5 cm³ de solución de H₂SO₄ (1+1) y 0.15 cm³ de solución de FeCl₃ mezclar.

Si en el tubo A aparece un color azul, indicará la presencia de sulfuros. Usualmente el desarrollo del color se completa en un minuto; pero por lo regular el tiempo es mayor para desvanecer el color rosado que aparece al principio. Después de 5 minutos, a cada tubo, A y B se le añaden 1.6 cm³ de (NH₄)₂ HPO₄ y después de 15 minutos se comparan los colores.

Si se usó el acetato de zinc, esperar por lo menos 10 minutos antes de hacer la comparación visual del color.

7.3.2 Determinación del color

7.3.2.1 Estimación visual del color.

Al tubo B se le añade solución de azul de metileno I ó II, dependiendo de la concentración de sulfuros y de la exactitud deseada, gota a gota hasta igualar el color con el tubo A. Si la concentración de sulfuros excede de 20 mg/L, la prueba debe repetirse diluyendo la muestra en un décimo. Si la solución I del azul de metileno se ajusta de manera que 0.05 cm³ (1 gota) sea igual a 1.0 mg sulfuro/L, y cuando se emplean 7.5 cm³ de muestra:

Mg de sulfuro/L = No. de gotas de la solución I + 0.1 (No. De gotas de la solución II).

7.3.2.2 Medida fotométrica del color

Si la concentración de sulfuros está entre 0.1 y 2 mg/L, se debe usar una celda con paso de luz de 1 cm.

Si las concentraciones son mayores o menores, el paso de luz será mayor o menor respectivamente. El límite del método es 20 mg/L.

Con una porción de la muestra tratada del tubo B se calibra el instrumento a cero.

Las curvas de calibración se preparan sobre una base de la prueba colorimétrica, hecha contra soluciones de Na_2S , simultáneamente analizadas por el método iodométrico; se gráfica la concentración sobre la absorbancia. La relación de una línea recta entre la concentración y la absorbancia se puede suponer para una concentración de 0 a 1.0 mg/L. Leer la concentración de sulfuros de la curva de calibración.

8 METODO IODOMETRICO

8.1 Reactivos (Ver inciso 6.2)

8.1.1 Solución de ácido clorhídrico, HCl , 6N.

8.1.2 Solución estándar de iodo, 0.0250 N.

De 20 a 25 g de KI se disuelven en agua y se añaden 3.2 g de iodo, después de que éste se haya disuelto, diluir a un litro y valorarlo con solución de tiosulfato de sodio 0.0250 N, usando almidón como indicador.

8.1.3 Solución estándar de tiosulfato de sodio, 0.0250 N.

Disolver 6.205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua, adicionar 1.5 cm^3 de solución de NaOH , 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a un litro. Titular con solución de bi - iodato de potasio.

8.1.4 Solución estándar de bi - iodato de potasio, 0.0250 N. Disolver 812.4 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua y diluir a un litro.

8.1.5 Solución de almidón.

Disolver 2.0 g de almidón soluble y como preservador 0.2 de ácido salicífico, en 100 cm^3 de agua.

8.2 Procedimiento

8.2.1 En un frasco de 500 cm^3 se mide con bureta una cantidad de yodo en solución, tal que exceda a la concentración de sulfuros presentes. Si es necesario se adiciona agua para completar a 20 cm^3 . Agregar 2 cm^3 de solución de HCl , 6N. Medir con pipeta 200 cm^3 de muestra y descargar bajo la superficie de la solución que contiene el iodo. Si el color se éste desaparece, adicionar más iodo, hasta que permanezca su coloración. Titular con solución valorada de tiosulfato de sodio y almidón como indicador, hasta desaparecer el color azul.

8.2.2 Si el sulfuro de precipitó con zinc y se filtró el ZnS , el filtro con el precipitado debe regresarse a la botella original y adicionar 100 cm^3 de agua. Añadir HCl y la solución de iodo y titular con tiosulfato de sodio.

8.2.3 Cálculos.

Si un cm^3 de la solución de iodo 0.0250 N reacciona con 0.4 mg de sulfuro, luego:

$$\text{mg/L} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16,000}{\text{cm}^3 \text{ de la muestra.}}$$

A = Solución de iodo, en cm³.

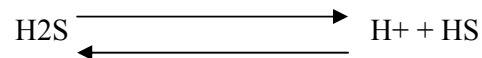
B = Normalidad de la solución de iodo.

C = Tiosulfato de sodio, en cm³.

D = Normalidad del tiosulfato de sodio.

9 SULFURO DE HIDROGENO NO - IONIZADO

El sulfuro de hidrógeno y el HS equilibrio con los iones hidrógeno;



La constante de ionización del H₂S se usa para calcular la distribución de sulfuro disuelto entre las dos formas. La constante práctica escrita en forma logarítmica, pK', es la que se usa. La constante varía con la temperatura y con la fuerza iónica de la solución y ésta fuerza se puede estimar fácilmente de la conductividad. El efecto de la temperatura es prácticamente lineal de 288 K a 308 K (15 a 35° C); se puede usar interpolaciones o extrapolaciones.

Del pH de la muestra y el valor apropiado de pK', se coloca pH - pK' De la figura I adjunta, leer la proporción de sulfuro disuelto presente como H₂S (escala del lado izquierdo de la figura 1). Digamos que ésta proporción sea igual a J; luego:

J x sulfuro disuelto = H₂S no ionizando, expresando como sulfuro.

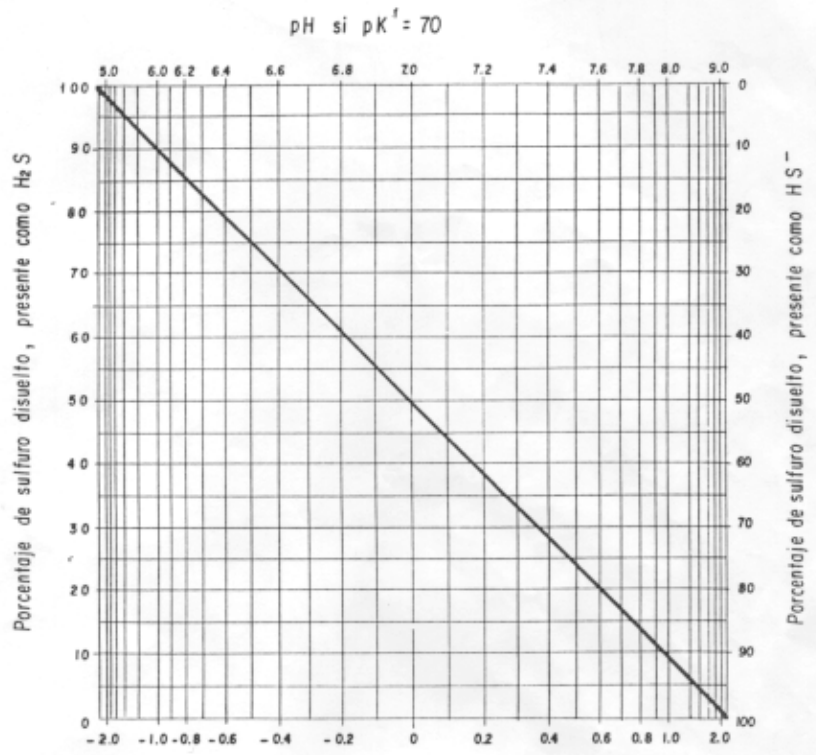
La siguiente tabla de algunos valores aproximados de pK' para diferentes temperaturas y conductividades.

VALORES DE pK' PARA EL H₂S

Valores de pK' a la temperatura dada			conductividad a 298 K (25°C)
293 K (20°C)	298 K (25°C)	303 K (30°C)	μs/cm
-	7.03	-	0
7.08	7.01	6.94	100
7.07	7.00	6.93	200
7.06	6.99	6.92	400
7.05	6.98	6.91	700
7.04	6.97	6.90	1200
7.03	6.96	6.89	2000
7.02	6.95	6.88	3000
7.01	6.94	6.87	4000
7.00	6.93	6.86	5200
6.99	6.92	6.85	7200
6.98	6.91	6.84	10,000
6.97	6.90	6.83	14,000
6.96	6.89	6.82	22,000
6.95	6.88	6.81	50,000

FIGURA 1 Dibujo J.L.P

PROPORCIONES DE H₂S Y HS EN EL SULFURO DISUELTO VALORES DE pK' PARA EL H₂S



10 BIBLIOGRAFIA

APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15°Ed. 1980.

SAWYER CLAIR N. Chemistry for Sanitary Engineers. Editores Mc Graw-Hill Book Company. 1960.

SARH. DIRECCION GENERAL DE PROTECCION ORDENACION ECOLOGICA.

Manual del Curso "Análisis de Aguas y aguas de Desecho" Volumen II.

11 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

No concuerda con ninguna Norma Internacional por no existir sobre el tema.

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS
COMERCIALES DE LA SECRETARIA
DE COMERCIO



LIC. HECTOR VICENTE BAYARDO MORENO.

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS



DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS.

Fecha de aprobación y publicación: Agosto 10, 1982