



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-084-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE SULFUROS
EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES.- MÉTODO DE
PRUEBA (CANCELA AL PROY-NMX-AA-084-SCFI-2005)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF SULFIDE IN
NATURAL AND WASTEWATERS.- TEST METHOD**



PREFACIO

En la elaboración de la presente norma mexicana, participaron las siguientes empresas e instituciones:

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.



- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.
- HACH COMPANY
- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍA EN SANEAMIENTO
AMBIENTAL (CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
CENICA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.



- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.
- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL



PROY-NMX-AA-084-SCFI-2008

- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
Instituto de Biología
Instituto de Ingeniería

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
0	INTRODUCCIÓN	1
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	2
2	RESUMEN DEL MÉTODO	2
3	DEFINICIONES	2
4	SEGURIDAD	5
5	INTERFERENCIAS	6
6	EQUIPO Y MATERIALES	6
7	REACTIVOS	7
8	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	11
9	CONTROL DE CALIDAD	11
10	CALIBRACIÓN	12
11	PROCEDIMIENTO GENERAL	12
12	CÁLCULOS	15
13	MANEJO DE RESIDUOS	17
14	VIGENCIA	17
15	BIBLIOGRAFÍA	17
16	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	18



PROYECTO DE NORMA MEXICANA **PROY-NMX-AA-084-SCFI-2008**

ANÁLISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE SULFUROS EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES.- MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA AL PROY-NMX-AA-084-SCFI-2005)

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF SULFIDE IN NATURAL AND WASTEWATERS.- TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

El PROY-NMX-AA-084-SCFI-2005 fue publicado el día 30 de noviembre de 2005 en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública. En el año 2008 el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales decidió volver a publicarlo, dado que cambió sustancialmente su contenido inicial.

Después del carbono, oxígeno y nitrógeno, componentes principales de la materia orgánica, el azufre es el metaloide más abundante en la biósfera, en la que entra a formar parte de la materia viva en forma de algunos aminoácidos y enzimas. Es especialmente debido a que el azufre es un componente de los vegetales por lo que entra en la composición de los combustibles fósiles (carbón, hidrocarburos) y pasa a ser un contaminante (Dióxido de azufre). Pero la degradación natural de los vegetales terrestres o de los organismos marinos es también una causa de emisión de compuestos azufrados a la atmósfera.

Los compuestos sulfurados experimentan, por influencia de bacterias especializadas, transformaciones ligadas a las condiciones del medio. En fase anaerobia, la descomposición produce sulfuro de hidrógeno, que ocasiona importantes perjuicios (olores, corrosión, toxicidad), el sulfuro de hidrógeno puede ser oxidado a azufre en condiciones aerobias o incluso anaerobias, gracias a ciertas bacterias autótrofas (*Chromatium*); una oxidación más completa conduce a la formación de sulfatos.

Un vertido de sulfatos, en si es inofensivo, puede acarrear graves perjuicios si es vertido en un embalse muy contaminado por materia orgánica (reducción de sulfatos a sulfuro de hidrógeno). Este proceso biológico es especialmente de temer en las conducciones de agua por las corrosiones resultantes.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

- 1.1** Esta norma mexicana establece los métodos, del azul de metileno y el iodométrico para la determinación de sulfuros en agua potable, cruda, residual y marina.

2 RESUMEN DEL MÉTODO

- 2.1** 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.
- 2.2** El método iodométrico se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del yodo con el sulfuro en disolución ácida, oxidándolo hasta azufre.
- 2.3** **Método potenciométrico**

Los sulfuros son determinados potenciométricamente usando un electrodo ion selectivo para sulfuros en combinación con un electrodo de referencia de doble junta o un electrodo combinado y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor específico de iones.

3 DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma mexicana, se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

3.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.3 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como toda la información pertinente y relevante a su trabajo en el laboratorio.

3.4 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.5 Desviación estándar experimental

Es la magnitud s que caracteriza una serie de n mediciones del mismo mensurando, la dispersión de los resultados esta dada por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y $\bar{x}$ es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.6 Disolución patrón

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.7 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

3.8 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

3.9 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

3.10 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.11 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.12 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.13 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

3.14 Material de referencia certificado

Material de referencia acompañado de un certificado en el cual uno o mas valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.15 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

$\bar{x}$	Media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes
$t_{\alpha/2}$	Se empleará el valor de la t de Student para un nivel De significancia del 95%
s	Desviación estándar de la muestra
n	Número de réplicas
x	Resultado que incluye el intervalo de confianza

4 SEGURIDAD

- 4.1** Este método puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en éste método.
- 4.2** Debe mantenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.
- 4.3** Los ácidos y bases concentradas empleados en este método pueden causar severas quemaduras e irritaciones en la piel, por

lo que debe utilizarse ropa protectora tal como: batas, guantes y lentes de seguridad cuando se manejan estos compuestos químicos.

- 4.4 El hidróxido de sodio en contacto con los ojos o piel, puede causar severa irritación o quemaduras. La inhalación de vapores puede causar tos, dolor en el pecho, dificultad para respirar o estado de inconsciencia.
- 4.5 La preparación de todos los reactivos usados en este método debe realizarse bajo una campana de extracción. Consultar las hojas de seguridad sobre manipulación y disposición de éstos.
- 4.6 Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad tal como: guantes de látex, bata de laboratorio así como anteojos de seguridad.

5 INTERFERENCIAS

- 5.1 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.
- 5.2 En el método del azul de metileno también interfieren los fuertes agentes oxidantes enmascarando la formación del color azul. Cuando la concentración de tiosulfato 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.
- 5.3 Las interferencias debido a sulfitos, tiosulfatos, ioduros y muchas otras sustancias solubles, exceptuando *ferrocianuros*, se eliminan adicionando sulfuro de zinc, removiendo el sobre nadante y reemplazándolo por agua. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso si no hay necesidad de remover las interferencias.

6 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

6.1 Equipo

- 6.1.1** Espectrofotómetro o fotocolorímetro con filtro para leer a 664 nm, con celdas de paso de luz de 1,0 cm.
- 6.1.2** Potenciómetro para medición de pH reproducible hasta 0,02 unidades de pH, con compensador de la temperatura.
- 6.1.3** Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.
- 6.1.4** Balanza granataria con precisión de 0,1 g.

6.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser clase A ó en su caso verificación de calibrado.

- 6.2.1** Frasco de polietileno o vidrio con tapa de 2 L de capacidad.
- 6.2.2** Electrodo combinado de vidrio.
- 6.2.3** Tubos Nessler de 12,5 cm de largo y 1,5 cm de diámetro.
- 6.2.4** Celdas de vidrio y/o cuarzo de 1 cm para el paso de luz.

7 REACTIVOS

A menos que se indique otro grado, los reactivos que requiere el método deben ser tipo grado reactivo analítico.

7.1 Reactivos y disoluciones

- 7.1.1** Reactivos

7.1.1.1 Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

Resistividad: megohm-cm a 25 °C: 0.2 Mín.

Conductividad: $\mu\text{S/cm}$ a 25°C: 5.0 Máx. pH: 5.0 a 8.0

7.1.1.2 Acetato de zinc $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

7.1.1.3 Hidróxido de sodio (NaOH).

7.1.1.4 Almidón soluble

7.1.1.5 Ácido clorhídrico (HCl)

7.1.1.6 Ácido salicílico

7.1.1.7 Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

7.1.1.8 Oxalato de N,N-dimetil-p-fenilendiamina.

7.1.1.9 Cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

7.1.1.10 Fosfato ácido de amonio $(\text{NH}_4)2\text{HPO}_4$

7.1.1.11 Yodo (I_2)

7.1.1.12 Tiosulfato de sodio.

7.1.1.13 Biyodato de potasio $[\text{KI}(\text{IO}_3)]$

7.1.2 Disoluciones

7.1.2.1 Acetato de zinc 2 N
En 870 mL de agua, disolver 220 g de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, luego completar a 1000 mL

7.1.2.2 Disolución de hidróxido de sodio, NaOH 6N.
Disolver en 600 mL de agua 240g de hidróxido de sodio,dejar enfriar y aforar a 1L.

7.2 Materiales de referencia y disoluciones

7.2.1 Método del azul de metileno

7.2.1.1 Disolución madre de ácido amino sulfúrico.

Disolver 27 g de N,N-dimetil-p-fenilendiamina oxalato en una mezcla fría de 50 mL de H_2SO_4 concentrado y 20 mL de agua. Enfriar y diluir a 100 mL con agua. Esta disolución debe usarse de inmediato, pues su almacenamiento puede causar oxidación a tal grado que resulte una interferencia para la prueba. Si ésta disolución se diluye y se usa con muestra libre de sulfuros, no debe dar coloración alguna después de 3 minutos.

7.2.1.2 Reactivo ácido amino sulfúrico.

De la disolución madre se toman 25 mL y se diluyen con 975 mL de disolución de H_2SO_4 (1+1). Almacenar en un lugar oscuro.

7.2.1.3 Disolución de cloruro férrico.

En 40 mL de agua se disuelven 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

7.2.1.4 Disolución de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (1+1).

7.2.1.5 Disolución de fosfato ácido de amonio.

Disolver 400 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en 800 mL de agua

7.2.1.6 Disolución 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 disolución no tiene la intensidad correcta, y por tanto el reactivo se debe valorar con disoluciones de composición conocida de sulfuros y ajustar su concentración de tal manera que 0,05 mL sea equivalente a 1,0 mg/L de sulfuros.

7.2.1.7 Valoración



En un vaso pequeño se colocan varios gramos de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se adiciona algo de agua hasta apenas cubrir los cristales, agitar ocasionalmente por algunos minutos y transferir la disolución a otro vaso. Se debe preparar diariamente. De ésta disolución 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 esten 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 disolución 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 disolución adicionando más colorante.

7.2.1.8 Disolución II de azul de metileno

De la disolución recién ajustada, tomar 10 mL y diluirlos a 100 mL.

7.2.2 Método Iodométrico

7.2.2.1 Disolución de HCl 6N

7.2.2.2 Disolución 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 disolución de tiosulfato de sodio 0,0250 N, usando almidón como indicador.

7.2.2.3 Disolución 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 mL de disolución de NaOH 6N ó 0,4 g de NaOH sólido y diluir a un litro. Titular con disolución de biyodato de potasio.

7.2.2.4 Disolución estándar de biyodato de potasio 0,0250 N

Disolver 812,4 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua y diluir a un litro.

7.2.2.5 Disolución de almidón

Disolver 2,0 g de almidón soluble y como preservador 0,2 g de ácido salicílico, en 100 mL de agua.

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 8.1** Las muestras deben ser tomadas con una aereación mínima. Para determinar sulfuros totales, la muestra debe preservarse con 4 gotas de disolución de acetato de zinc 2N por cada 100 mL de muestra o 2 mL por 1000 mL, las que se adicionan antes de llenar totalmente el frasco. El almacenamiento debe ser a $4^{\circ}\text{C} \pm 2$.

9 CONTROL DE CALIDAD

- 9.1** Cada laboratorio que utilice este método está obligado a operar un programa de control de calidad formal.

- 9.2** Es obligatorio para el laboratorio mantener los siguientes registros:

- Los nombres, títulos, direcciones y número de teléfono de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.

- Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:

- a) Identificación de la muestra

- b) Fecha del análisis

- c) Inicio y terminación de análisis

- d) Cantidad de muestra utilizada

- e) Número de muestras de control de calidad analizadas

f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición

g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados

h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos o respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

10 CALIBRACIÓN

Se debe contar con la calibración de los equipos y materiales siguientes:

10.1 Balanza analítica

10.2 Verificación del material volumétrico

11 PROCEDIMIENTO GENERAL

11.1 Acondicionamiento de la muestra

11.1.1 En una botella de vidrio colocar 4 gotas o 2 mL de la disolución de acetato de zinc 2N por cada 100 mL de muestra_(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 la disolución de NaOH 6N. Tapar la botella y mezclar por rotación y hacerlo en una forma vigorosa transversalmente al eje longitudinal de la botella.

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

11.1.3 Adicionar suficiente hidróxido de sodio para obtener un pH arriba de 9 y sedimentar durante 30 minutos. La muestra tratada así es

muy estable y puede durar varias horas, sin embargo, si contiene mucho hierro puede ocurrir una oxidación rápida.

- 11.1.4** Si se quiere usar el método iodométrico, el precipitado debe filtrarse sobre fibra de vidrio y continuar con la titulación de acuerdo al método.
- 11.1.5** Al usar el método del azul de metileno, el precipitado se debe dejar sedimentar por 30 minutos y decantar tanto sobrenadante como sea posible, sin pérdida de precipitado. Rellenar la botella con agua, resuspender el precipitado y drenar la muestra.
- 11.1.6** Si las sustancias interferentes se encuentran en altas concentraciones, sedimentar, decantar y llenar por segunda vez. *Si la concentración de sulfuros es baja, adicionar unicamente el agua suficiente para completar la mitad o una quinta parte del volumen de muestra original.* Esta técnica se usa para concentraciones muy bajas de sulfuros.
- 11.1.7** Después de determinar la concentración de sulfuros colorimétricamente, multiplicar el resultado por la relación del volumen final al *inicial*.

11.2 Desarrollo de color. Método azul de Metileno

- 11.2.1** En cada uno de los dos tubos de comparación se colocan 7,5 mL de la muestra, llenándolos hasta sus marcas o usando una pipeta que tenga punta ancha. Al tubo A se le adicionan 0,5 mL de reactivo ácido amino sulfúrico y 0,15 mL de la disolución de cloruro férrico, inmediatamente mezclar por inversión una sola vez (si se mezcla en exceso los resultados son bajos por la pérdida de H_2S como gas, que no ha tenido tiempo suficiente para reaccionar)
- 11.2.2** Al tubo B se le adiciona 0,5 mL de la disolución de H_2SO_4 (1;1) y 0,15 mL de disolución de $FeCl_3$ y mezclar.
- 11.2.3** 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.

11.2.4 Después de 5 minutos, a cada tubo, A y B se le añaden 1,6 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y después de 15 minutos se comparan colores.

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

11.2.6 Estimación visual del color

Al tubo B se le adiciona disolución de azul de metileno I o 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 disolución I del azul de metileno se ajusta de manera que 0,05 mL sea igual a 1,0 mg de sulfuro /L y cuando se emplean 7,5 mL de muestra:

$\text{mg de sulfuro/L} = \text{N}^\circ \text{ de gotas de la disolución I} + 0,1 (\text{N}^\circ \text{ de gotas de la disolución II})$

11.2.7 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 mayor del método es de 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 grafica 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.

11.3 Método Iodométrico

11.3.1 En un frasco de 500 mL se mide con bureta una cantidad de iodo en disolución, tal que exceda a la concentración de sulfuros presentes. Si es necesario se adiciona agua para completar a 20 mL agregar 2 mL de disolución de HCl 6N. Medir con pipeta 200

mL de muestra y descargar bajo la superficie de la disolución que contiene el iodo. Si el color de éste desaparece, adicionar más iodo, hasta que permanezca su coloración. Titular con disolución valorada de tiosulfato de sodio y almidón como indicador, hasta desaparecer el color azul.

Si el sulfuro se precipitó con zinc y se filtró el ZnS, el filtro con el precipitado debe regresarse a la botella original y adicionar 100 mL de agua. Añadir HCL y la disolución de iodo y titular con tiosulfato de sodio.

12 CÁLCULOS

Si 1,0 mL de la disolución de iodo 0,0250 N reacciona con 0,4 mg de sulfuro, luego:

$$C_s = \frac{((A \times B) - (C \times D)) \times 1600}{\text{mL de muestra}}$$

Donde :

Cs	Concentración de sulfuro en mg/L
A	Volumen de la disolución de Iodo en mL
B	Normalidad de la disolución de Iodo
C	Volumen de la disolución de tiosulfato de sodio en mL
D	Normalidad del tiosulfato de sodio

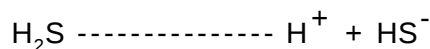
Método potenciométrico

Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación. Calcular la concentración de la muestra a partir de la ecuación de la recta

$$Y = mx + b$$

12.1 Sulfuro de hidrógeno no ionizado

El sulfuro de hidrógeno y el HS^- constituyen el sulfuro disuelto y están en equilibrio con los iones hidrógeno.



La constante de ionización del H_2S 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 disolución y ésta fuerza se puede estimar fácilmente de la conductividad. el efecto de la temperatura es prácticamente lineal de (15 a 35°C), se puede usar interpolaciones o extrapolaciones.

Del pH de la muestra y el valor apropiado de pK, se calcula pH-pK.

De la figura 1 adjunta, leer la proporción de sulfuro disuelto presente como H_2S (escala del lado izquierdo de la figura). Digamos que ésta proporción sea igual a J; luego:

J x sulfuro disuelto = H_2S no ionizado, expresado como sulfuro.

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

TABLA 1. VALORES APROXIMADOS DE pK PARA DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDUCTIVIDADES

Valores de pK a	La temperatura	dada.	Conductividad a 298 K (25°C)
(20°C)	(25°C)	(30°C)	$\mu\text{S/cm}$
-	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	10000

6,97	6,90	6,83	14000
6,96	6,89	6,82	22000
6,95	6,88	6.81	50000

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su Programa de Control de Calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 13.2 Los desechos ácidos se deben neutralizar para su posterior desecho.
- 13.3 Todas las muestras que cumplan con la Norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.

14 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

15 BIBLIOGRAFÍA

- 15.1 APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 4500 S²⁻, 20th Edition, 1998.
- 15.2 SAWYER CLAIR N. Chemistry for Sanitary Engineers. Editores Mc Graw-Hill Book Company 1960
- 15.3 Procedimiento Obligatorio para el Muestreo de Descargas.- Artículo 278-B de la Ley Federal de Derechos.- 2005.
- 15.4 SARH, DIRECCION GENERAL DE PROTECCION Y ORDENACION ECOLOGICA.



Manual del curso "Análisis de aguas y aguas de Desecho" Volumen
II

- | | | |
|-------------|----------------------|---|
| 15.5 | NMX-AA-003-1980 | Aguas residuales.- Muestreo. |
| 15.6 | NOM-008-SCFI-2002 | Sistema general de unidades de medida. |
| 15.7 | NMX-AA-014-1980 | Cuerpos receptores.- Muestreo |
| 15.8 | NMX-BB-014-1973 | Clasificación y tamaños nominales para
utensilios de vidrio usados en laboratorios
(Cancelada). |
| 15.9 | NMX-AA-008-SCFI-2000 | Análisis de agua.- Determinación del pH.
Método de prueba. |

16 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no coincide con ninguna norma internacional, ya que la NMX vigente es más completa pues incluye dos métodos el primero similar al de la norma ISO 10530:1992 y el otro más adecuado a la infraestructura de análisis del país.

México D.F., a

**DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**