

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

## **NORMA MEXICANA NMX-AA-069-1980,**

### **CONTAMINACION ATMOSFERICA.- FUENTES FIJAS.- DETERMINACION DE ACIDO SULFHIDRICO EN GASES QUE FLUYEN POR UN CONDUCTO**

#### **1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION**

Esta norma establece un procedimiento para la determinación de la emisión de ácido sulfhídrico en los gases que fluyen por un conducto.

#### **2.- REFERENCIAS**

Esta norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor, siguientes:

- NMX-AA-9 "Determinación del flujo de gases en un conducto por medio del tubo de pitot".
- NMX-AA-54 "Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por un conducto (Método gravimétrico).
- NMX-B-231 "Cribas para clasificación de materiales".

#### **3.- RESUMEN**

Se extrae una muestra de ácido sulfhídrico, se absorbe en solución alcalina de sulfato de cadmio octahidratado ( $3 \text{ Cd SO}_4 \cdot 8\text{H}_2 \text{ O}$ ) o bien en una solución alcalina de acetato de zinc  $\text{Zn} (\text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O}_2 )_2$ . La concentración del ácido sulfhídrico es una función del color azul, que se desarrolla por la adición de reactivos y se determina colorimétricamente.

#### **4.- REACTIVOS**

Los reactivos que se mencionan a continuación deben ser grado analítico. Cuando se hable de agua, debe entenderse agua destilada o desmineralizada.

##### 4.1 Disolución de ioduro de potasio (KI).

Disolver 35 g de ioduro de potasio pesados con una aproximación de 0.1 g en  $25 \text{ cm}^3$  de agua.

##### 4.2 Acido clorhídrico concentrado (HCl)

##### 4.3 Disolución de dicromato de potasio ( $\text{K}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$ ) 0.1N.

Disolver 4.903 g de dicromato de potasio pesados con una aproximación de 0.0001 de g previamente secado, con  $300 \text{ cm}^3$  de agua, en un matraz volumétrico de  $1,000 \text{ cm}^3$ , llevar a la marca con agua y homogeneizar.

##### 4.4 Disolución patrón de yodo.

Disolver 2 g de ioduro de potasio (véase inciso 4.1) en una mezcla formada por 6 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado y 50 cm<sup>3</sup> de disolución de dicromato de potasio 0.1N (véase inciso 4.3).

#### 4.5 Disolución de almidón.

Disolver 2 g de almidón con 500 cm<sup>3</sup> de agua en ebullición, filtrar antes de que se enfríe, adicionar 1 ó 2 cristales de cloruro mercúrico para inhibir la floculación.

#### 4.6 Cloruro mercúrico (HgCl<sub>2</sub>)

#### 4.7 Disolución de tiosulfato de sodio 0.1N (Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>3</sub>).

Disolver 15.811 g de tiosulfato de sodio anhídrido pesados con una aproximación de 0.001 g con 300 cm<sup>3</sup> de agua, en un matraz volumétrico de 1,000 cm<sup>3</sup>, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

NOTA: Esta disolución debe valorarse con disolución patrón de iodo (véase inciso 4.4) cada vez que se emplee, utilizando como indicador disolución de almidón (véase inciso 4.5) hasta obtener vire de azul a verde.

#### 4.8 Disolución de iodo 0.1N.

Disolver 12.691 g de iodo pesado en aproximación de 0.001 g resublimado con 25 cm<sup>3</sup> de la disolución de ioduro de potasio (véase inciso 4.1) en un matraz volumétrico de 1,000 cm<sup>3</sup>, agitar hasta disolución total, llevar a la marca con agua y homogeneizar. Valorar con tiosulfato de sodio (véase inciso 4.7) utilizando como indicador disolución de almidón (véase inciso 4.5) hasta obtener el vire de verde a azul.

#### 4.9 Disolución de hidróxido de sodio (NaOH)

Disolver 0.30 g de hidróxido de sodio pesado con aproximación de 0.01 g en 50 cm<sup>3</sup> de agua.

#### 4.10 Disolución de acetato de zinc (Zn(C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) al 2%.

Disolver 20 g de acetato de zinc pesados con aproximación de 0.1 g con 100 cm<sup>3</sup> de agua en un matraz volumétrico de 1,000 cm<sup>3</sup>, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

NOTAS: 1.- Antes de utilizar esta disolución agitar perfectamente, para que la alícuota que de ella se tome sea representativa, ya que se forma un precipitado que es necesario poner en suspensión.

2.- Puede también emplearse disolución alcalina de sulfato de cadmio.

#### 4.11 Disolución alcalina de sulfato de cadmio (3CdSO<sub>4</sub> .8H<sub>2</sub> O).

Disolver 4.3 g de sulfato de cadmio octahidratado pesados con aproximación de 0.1 g con 50 cm<sup>3</sup> de disolución de hidróxido de sodio (véase inciso 4.9), mezclar perfectamente, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

NOTAS: 1.- Antes de utilizar esta disolución agitarla perfectamente.

2.- Los compuestos de cadmio son tóxicos por lo que debe evitarse el contacto con las mucosas y la piel.

4.12 Disolución de molibdato de amonio. ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub> 4H<sub>2</sub> O) Disolver 7.5 g de molibdato de amonio tetrahidratado pesados con aproximación de 0.1 g, en 25 cm<sup>3</sup> de agua, agitar vigorosamente utilizando de preferencia agitador magnético.

NOTA.- Esta disolución debe prepararse diariamente o bien antes de utilizarse.

#### 4.13 Acido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 12N.

En un matraz volumétrico de  $100\text{ cm}^3$ , colocar  $30\text{ cm}^3$  de agua, agregar cuidadosamente  $33\text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado, dejar que se enfríe la mezcla, llevar la marca con agua y homogeneizar.

#### 4.14 Disolución patrón de sulfuro de sodio ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ).

Disolver 0.75 g de sulfuro de sodio noahidratado pesados en una aproximación de 0.01 g en  $200\text{ cm}^3$  de disolución alcalina de sulfato de cadmio o de acetato de zinc. Agitar hasta disolución total. La concentración del ión sulfuro en esta disolución es aproximadamente de  $500\text{ ug de }S^{2-}/\text{cm}^3$ .

NOTAS: 1.- Almacenar esta disolución en un recipiente con tapón esmerilado.

2.- Esta disolución es inestable por lo que debe valorarse antes de preparar las soluciones de trabajo (ver apéndice A).

#### 4.15 Gel de sílice, de DGN2 a DGN5 mallas, (ver NOM-B-231); provista de indicador para humedad.

### 5.- APARATOS.

5.1 Sonda de vidrio o de acero inoxidable, con diámetro interior de 6 mm a 10 mm.

5.2 Cuatro impactores de  $50\text{ cm}^3$ , uno de ellos provisto de difusor y los tres restantes de diseño normal.

NOTA: En caso de no contar con los impactores que se indican, pueden emplearse otros con funciones equivalentes efectuando las modificaciones necesarias.

5.3 Portafiltros.

5.4 Medio filtrante.

Lana de vidrio. Con tamaño máximo de poro de  $0.8\text{ }\mu\text{m}$ , sin material orgánico de unión, inerte al  $H_2S$ , libre de impurezas, no higroscópico y resistente a la corrosión.

5.5 Medidor seco de gases, con sensibilidad de  $\pm 560\text{ cm}^3$ , provisto de termómetro, vacuómetro y válvula reguladora de flujo.

5.6 Rotámetro.

Con ámbito de operación de  $0.0$  a  $0.002\text{ m}^3/\text{min}$  y con un margen de error del 2% o equivalente.

5.7 Fuente de succión.

5.8 Tubo de pitot tipos S o invertido.

5.9 Manómetro diferencial inclinado con ámbito de operación de  $0.0$  a  $249.02\text{ Pa}$  ( $0.00$  a  $2.54\text{ cm de }H_2O$ ) y con sensibilidad de  $\pm 2.49\text{ Pa}$  ( $\pm 0.0254\text{ cm de }H_2O$ ).

5.10 Barómetro con ámbito de operación de  $66660$  a  $101325\text{ Pa}$  ( $0.65$  a  $1\text{ atm}$ ) y una sensibilidad de  $5065\text{ Pa}$  ( $0.05\text{ atm}$ ).

5.11 Juntas esmeriladas de cuenca y bola para unir los impactores.

NOTA: Las Juntas de cuenta y bola son recomendables para armar el tren de impactores, también se pueden usar juntas de material flexible inertes a la corriente gaseosa por muestrear.

5.12 Cronómetro, con precisión de 0.2 s.

5.13 Trampa para retener humedad.

5.14 Válvula de retención (check).

5.15 Equipo y material usual de laboratorio.

## 6.- PROCEDIMIENTO

6.1 Preparación del tren de muestreo.

6.1.1 Montar el tren de muestreo de acuerdo con la Fig. 1.

6.1.2 Colocar 200 cm<sup>3</sup> de disolución de acetato de zinc al 2% (véase inciso 4.10) en los impactores primero y segundo.

6.1.3 Dejar vacío el tercer impactor y en el cuarto impactor colocar aproximadamente 250 g de gel de sílice previamente secada a 125°C (398K) durante 2 horas.

6.1.4 Verificar que el tren de muestreo este libre de infiltraciones, tapando la entrada del primer impactor y poniendo a funcionar la fuente de succión hasta que la lectura del manómetro alcance su valor máximo estable, cerrar la válvula de regulación de flujo, detener la fuente de succión, después de lo cual la lectura del manómetro no debe variar durante por lo menos 30 g, de lo contrario será indicativo de que existen infiltraciones, las que se deben localizar y eliminar al máximo repitiendo la prueba anterior.

6.2 Colección de la muestra.

6.2.1 Previamente seleccionado el sitio de muestreo y el número de puntos de medición, de acuerdo a la NOM-AA-9 (véase inciso 2), determinar la velocidad de la corriente gaseosa, en cada uno de ellos.

6.2.2 Colocar la sonda en el primer punto donde se va a tomar la muestra, en dirección normal al conducto y con la boquilla apuntando en dirección del flujo de gases.

6.2.3 Girar la sonda de muestreo 3.1416 rad (180°) y simultáneamente poner a funcionar la fuente de succión y el cronómetro. Muestrear proporcionalmente, a un gasto volumétrico de 0.009 m<sup>3</sup> /min o menor (a condiciones del gasómetro). El tiempo total del muestreo debe ser de 180 s.

NOTAS: 1.- Si se observa condensación antes de que la corriente gaseosa llegue al tren de impactores se debe evitar ésta, proporcionando calentamiento a la sonda.

2.- Cuando la corriente gaseosa esta constituida predominantemente por H<sub>2</sub> S se utiliza el tren descrito. En caso de que la corriente gaseosa contenga una concentración baja de H<sub>2</sub>S y alta de otros compuestos de azufre, se coloca un impactor con 200 cm<sup>3</sup> de agua antes del primer impactor, del tren descrito anteriormente.

6.2.4 Registrar las condiciones de presión y temperatura en el medidor seco de gases para cada punto de muestreo y registrar el volumen de muestra tomado en cada uno de dichos puntos.

6.2.5 Al finalizar el muestreo, permitir un gasto extra, aproximadamente igual al volumen interno del tren de muestreo para tener en cuenta que éste se debe purgar. Detener la fuente de succión y el cronómetro y simultáneamente girar la sonda 3.1416 rad (180°). Registrar el volumen de muestra tomado.

### 6.3 Recuperación de la muestra.

Transferir el contenido de los impactores primero y segundo a un matraz volumétrico de 500 cm<sup>3</sup>, lavar estos impactores tres veces con agua, recibir el agua de lavado en el matraz volumétrico, llevar a la marca con agua y homogeneizar.

## 7.- CURVA DE CALIBRACION

### 7.1 Disolución de trabajo.

En un matraz volumétrico de 100 cm<sup>3</sup> colocar 10 cm<sup>3</sup> de la disolución patrón de sulfuro de sodio (ver inciso 4.14), llevar a la marca con disolución alcalina de acetato de zinc (ver inciso 4.10), con lo cual se tendrá una solución que contiene de 50 a 60 g de H<sub>2</sub>S/cm<sup>3</sup>.

### 7.2 Disoluciones patrón diluídas.

Preparar inmediatamente soluciones patrón diluídas a partir de la disolución de trabajo, (ver inciso 7.1) agregando 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 cm<sup>3</sup> de la disolución de trabajo a seis matraces volumétricos de 100 cm<sup>3</sup> respectivamente, llevar a la marca con disolución absorbadora de sulfato de cadmio (ver inciso 4.11) o disolución de acetato de zinc (ver inciso 4.10). Estas soluciones contienen aproximadamente 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2 y 2.5 µg de H<sub>2</sub>S/cm<sup>3</sup>. Calcular las concentraciones exactas.

NOTA: Antes de tomar una alícuota de la disolución de trabajo, se debe agitar la solución para asegurarse de tener una distribución total del precipitado. De preferencia usar un agitador magnético.

### 7.3 Preparación de la curva.

En 6 tubos de ensayo colocar en cada uno 10 cm<sup>3</sup> del reactivo absorbador, agregar 10 cm<sup>3</sup> de cada una de las disoluciones patrón diluídas, adicionar a cada tubo 3 cm<sup>3</sup> de la disolución de molibdato de amonio (ver inciso 4.12) y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 12 N, agitando después de cada adición. Esperar 30 minutos y leer la absorbancia en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 570 nm. Trazar la curva de absorbancia contra µg de H<sub>2</sub>S/cm<sup>3</sup>.

NOTAS: 1.- No es necesario repetir la curva de calibración más de una vez por mes.

2.- Si se forma un precipitado azul en la solución desarrollada, puede agregarse más sulfuro de sodio nonahidratado.

## 8.- CUANTIFICACION DE LA MUESTRA

Colocar 10 cm<sup>3</sup> de la muestra en un tubo de ensayo. Preparar una muestra testigo. Sustituir la muestra con solución absorbadora y proceder al análisis como se describe en el inciso 7.3. Determinar la concentración de ácido sulfhídrico a partir de la curva de calibración. Si la muestra contiene alta concentración de H<sub>2</sub>S, es recomendable preparar una muestra testigo usando el doble de las cantidades de reactivos absorbadores. Si la absorbancia de la muestra es superior a 0.7, tomar una alícuota y diluir a 14 cm<sup>3</sup> con la muestra testigo. Leer la absorbancia y calcular la concentración de H<sub>2</sub>S.

## 9.- EXPRESION DE RESULTADOS

Obtener la concentración de ácido sulfhídrico en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mediante la siguiente fórmula:

$$C = \frac{C^2 \cdot V}{V^2} = \frac{V_n}{V_m}$$

En donde:

C = Concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas muestreado,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

$C^2$  = Concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en la muestra obtenida a partir de la curva de calibración, en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ .

V = Volumen de la solución absorbadora, en  $\text{cm}^3$ .

$V^2$  = Volumen de gas muestreado, en  $\text{m}^3$ .

$V_n$  = Volumen de disolución, equivalente a  $14 \text{ cm}^3$ .

$V_m$  = Volumen de la alícuota de muestra, en  $\text{cm}^3$ .

Si no se requiere efectuar ninguna dilución, eliminar el segundo término de la fórmula.

## 10.- APENDICE A

### A.1 Valoración de la disolución patrón de sulfuro.

Tomar una alícuota de  $25 \text{ cm}^3$  de la disolución de iodo  $0.1\text{N}$  (véase inciso 4.8) en un matraz Erlenmeyer, con otra pipeta adicionar  $25 \text{ cm}^3$  de la disolución de sulfuro de sodio por valorar, titular el iodo en exceso mediante la disolución valorada de tiosulfato de sodio  $0.1\text{N}$  hasta obtener el color amarillo de iodo disuelto, agregar  $2 \text{ cm}^3$  de la disolución de almidón, continuar la titulación hasta el vire bien definido.

### A.2 Cálculos.

$$A.2.1 \quad \left( \frac{N}{1} - \frac{V}{1} \right) - \left( \frac{N}{2} - \frac{V}{2} \right) = \text{Meq}$$

$$A.2.2 \quad \text{Meq.} \frac{16}{1000} = M$$

$$A.2.3 \quad \frac{M}{V} = \frac{34}{32} \frac{V}{1}$$

Substituyendo en A.2.3. los valores de A.2.1 y de A.2.2 se obtiene:

$$A.2.4 \quad C = \frac{\left( \frac{N}{1} - \frac{V}{1} \right) - \left( \frac{N}{2} - \frac{V}{2} \right)}{58.82 - \frac{V}{3}}$$

En donde:

$V_1$  = Concentración de  $H_2S$  de la disolución patrón de  $S^{2-}$ , en  $g/cm^3$ .

$M_1$  = Gramos de  $S$  en la alícuota.

$M_{eq}$  = Miliequivalente de iodo en la disolución patrón de sulfuro:

$N_1$  = Normalidad de la disolución de iodo.

$N$  = Normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio.

$V_1$  = Volumen de alícuota de la disolución de iodo utilizada, en  $cm^3$ .

$V_2$  = Volumen de la disolución de tiosulfato de sodio gastado durante la titulación del iodo en exceso, en  $cm^3$ .

$V_3$  = Volumen de alícuota de la disolución patrón de  $S^{2-}$ , en  $cm^3$ .

16 = Peso equivalente del  $S$ .

32 = Peso atómico del  $S$ .

34 = Peso molecular del  $H_2S$ .

## 11.- BIBLIOGRAFIA

11.1 1972 Annual Book of ASIM standards. American Society for Testing and Materials. Part. 23 Philadelphia Pa 852-878.

11.2 Cooper H.B.H. and Rossanb Jr. A.T. Source Testing for Air Pollution Control. McGraw-Hill, Book Company. Washington. D.C. 1973.

11.3 Buck, M., Stratmam, H., "Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Atmosphäre". Staub 24: 241, (July, 1964).

## TREN DE MUESTREO

