

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-74-1981

ANALISIS DE AGUA -DETERMINACION DEL ION SULFATO

1.- OBJETIVO

Esta Norma establece los métodos gravimétrico y turbidimétrico para la determinación del ion sulfato en aguas.

2.- CAMPO DE APLICACION

Estos métodos son aplicables para la determinación del ion sulfato en aguas naturales y residuales con un ámbito de aplicación de 10 a 100 mg/L para el método gravimétrico, en este método puede ampliarse el ámbito, ajustando la cantidad de la muestra, y de 10 a 60 mg/L para el método turbidimétrico que se aplica cuando se requiere una determinación rápida de rutina o control de aguas industriales. (Ambos métodos expresados como SO_4 =).

3.- REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor siguientes.

- 3.1 NMX-AA-3: Aguas residuales - Muestreo.
- 3.2 NMX-AA-14 : Cuerpos receptores - Muestreo.
- 3.3 NMX-BB-14 : Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorio.
- 3.4 NMX-AA-36: Agua - Determinación de acidez total y alcalinidad total.
- 3.5 NMX-B-231: Requisitos de las cribas para clasificación de materiales.
- 3.6 NMX-Z-1: Sistema general de unidades de medida Sistema (SI) de unidades.

4.- DEFINICIONES

4.1 Absorción espectral.

Es la separación de energía térmica o radiante por cualquier material. Cubre el campo del espectro electromagnético y es la base de los modernos métodos de la Química Analítica. El poder de absorción (absorbencia) de un material, se define como $\log I_0/I$ siendo:

I_0 la intensidad de la luz incidente e I la intensidad de la luz emitida y está en función de la naturaleza química del material.

5.- METODO GRAVIMETRICO

5.1 Principio o fundamento.

El ion sulfato se precipita y se pesa como sulfato de bario después de eliminar la sílice y materia insoluble.

5.2 Interferencias.

5.2.1 Errores positivos.

Los sulfitos y sulfuros pueden oxidarse a sulfatos y precipitarse, la materia en suspensión, sílice, cloruro de bario, nitratos y agua, frecuentemente quedan ocluidos en el precipitado. Los silicatos solubles pueden insolubilizarse durante el desarrollo del método.

5.2.2 Errores negativos.

Los sulfatos ácidos de metales alcalinos pueden no precipitar totalmente como sulfato de bario, debido a que quedan ocluidos en el precipitado como tales, y por lo tanto con un peso molecular menor.

NOTA 1.- El cromo y el hierro interfieren en la completa precipitación, una alta acidez solubiliza al sulfato de bario, en cambio una baja acidez facilita la precipitación de fosfato y carbonato.

5.3 Reactivos y materiales.

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico, a menos que se indique lo contrario, cuando se mencione agua debe entenderse agua destilada o desionizada.

5.3.1 Acido fluorhídrico concentrado.

5.3.2 Solución indicadora de rojo de metilo.- Disolver 100 mg de sal sódica de rojo de metilo en agua y diluir a 100 cm³.

5.3.3 Solución de ácido clorhídrico 1:1

5.3.4 Solución de cloruro de bario - Disolver 100 g de cloruro de bario dihidratado en 1 litro de agua, filtrar a través de un filtro de membrana o filtro de papel antes de usar; un 1 cm³ de ésta solución es capaz de precipitar aproximadamente 40 mg de sulfato.

5.3.5 Reactivo de nitrato de plata - ácido nítrico.- Disolver 8.5 g de nitrato de plata y 0.5 cm³ de ácido nítrico concentrado en 500 cm³ de agua.

5.3.6 Papel filtro de poro fino con contenido de cenizas conocido.

5.4 Aparatos.

5.4.1 Baño de vapor.

5.4.2 Horno de secado, equipado con control de temperatura.

5.4.3 Mufla con indicador de temperatura.

5.4.4 Desecador.

5.4.5 Balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.

5.4.6 Cápsula de platino.

5.5 Procedimiento.

5.5.1 Eliminación de sílice.

5.5.1.1 Si la concentración de sílice excedente de 25 mg/L evaporar la muestra a sequedad en una cápsula de platino en un baño de vapor.

5.5.1.2 Agregar 1 cm³ de ácido fluorhídrico concentrado, (ver Nota 1), e inclinar la cápsula y rotar hasta que el ácido esté en contacto con el residuo.

NOTA 1.- Esta operación debe efectuarse bajo campana y con el equipo de protección adecuado.

5.5.1.3 Continuar con la evaporación a sequedad, completar el secado en un horno a 453 K y (180°C) y si está presente la materia orgánica, carbonizarla a la flama de un mechero.

5.5.1.4 Dejar enfriar y humedecer el residuo con 2 cm³ de agua y 1 cm³ de ácido fluorhídrico, evaporar a sequedad en un baño de vapor.

5.5.1.5 Añadir 2 cm³ de ácido fluorhídrico y llevar el residuo soluble en agua caliente y filtrar.

5.5.1.6 Lavar la sílice insoluble con porciones pequeñas de agua caliente. Continuar los filtrados y lavar.

5.5.2 En caso de que la muestra tuviera una concentración menor de 25 mg/L de sílice, efectuar el procedimiento anterior sin la adición de ácido clorhídrico. Pasarla directamente de la flama de mechero a una mufla a 1073 K (800°C). Durante una hora.

5.5.3 Transferir con pipeta volumétrica a un vaso de precipitados, un volumen de muestra clarificada que contenga no más de 50 mg de ion sulfato y ajustar a un volumen de 250 cm³.

5.5.4 Llevar a un pH de 4.5 - 5.0 con la solución de ácido clorhídrico 1:1, usando un potenciómetro o solución indicadora de rojo de metilo.

5.5.5 Adicionar de 1 a 2 cm³ de la solución de ácido clorhídrico 1:1, calentar la solución a ebullición y agitar lentamente, agregar lentamente solución de cloruro de bario caliente hasta que la precipitación sea completa. Añadir aproximadamente 2 cm³ en exceso de la solución de cloruro de bario. Si la cantidad de precipitado es pequeña, agregar un total de 5 cm³ de solución de cloruro de bario.

5.5.6 Digerir el precipitado a 353 K - 363 K (80°C/90) durante 10 a 12 horas y no menos de 2 horas.

5.5.7 Mezclar una pequeña cantidad de la pulpa de papel filtro de cenizas conocidas con el precipitado de sulfato de bario y filtrar a temperatura ambiente. La filtración de la pulpa facilita la tendencia del precipitado a separarse.

5.5.8 Lavar el precipitado con porciones pequeñas de agua caliente, para que los lavados estén libres de cloruros y hasta que 10 cm³ de las aguas de lavado no produzcan turbiedad al adicionarles 1 cm³ del reactivo de nitrato de plata de ácido nítrico.

5.5.9 Secar el papel filtro y precipitado en estufa, pasar a un mechero evitando que el papel filtro se inflame y posteriormente llevar a una mufla a 1073 K (800°C) durante una hora.

5.5.10 Enfriar el desecador y pesar.

5.6 Cálculos.

El contenido del ion sulfato en mg/L se conoce aplicando la fórmula siguiente:

1 mg de BaSO₄ = 0.4115 mg de SO₄ =

$$1 \text{ mg de BaSO}_4 = \frac{\text{A} \times 0.4115 \times 1000}{\text{B}} \text{ /L}$$

Donde:

A = Peso del sulfato de bario, en mg.

B = Volumen de la muestra original en cm^3 .

5.7 Precisión.

El método gravimétrico tiene una precisión del 1%.

6.- Método Turbidimétrico.

6.1 Fundamento.

El ion sulfato precipita con cloruro de bario en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión y la concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

6.2 Interferencia.

En este método, interfieren la materia en suspensión en grandes cantidades y el color. La materia suspendida puede eliminarse parcialmente por filtración. Si ambos interferentes producen lecturas pequeñas en comparación con la de la concentración del ion sulfato, la interferencia se corrige según el inciso 6.5.4. La sílice en concentración de 500 mg/L y la materia orgánica en concentraciones altas, también interfieren, imposibilitando la precipitación satisfactoria del sulfato de bario.

En aguas normales no existen otros iones además del sulfato, que formen compuestos insolubles con bario, bajo condiciones fuertemente ácidas. Efectuar las determinaciones a temperatura ambiente, con una variación del orden de más menos diez grados, no causa error apreciable.

6.3 Reactivos.

6.3.1 Reactivo acondicionador - Mezclar 50 cm^3 de glicerol con una solución que contenga 30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 300 cm^3 de agua, 100 cm^3 de alcohol etílico o isopropílico al 9% y 75 g de cloruro de sodio.

6.3.2 Cloruro de bario (BaCl_2) en cristales, malla DGN 6.5 M - DGN 10 M (malla US No. 20 - No. 30).

6.3.3 Solución estándar de sulfato - Preparada como se describe en los incisos 6.3.3.1, o 6.3.3.2. (1.00 cm^3 de esta solución = 100 g de SO_4).

6.3.3.1 Aforar a 100 cm^3 con agua, 10.41 cm^3 de solución tituladora estándar de ácido sulfúrico 0.0200 N, especificada en el inciso 8.7 de la Norma Mexicana NMX-AA-36 en vigor.

6.3.3.2 Disolver en agua 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro y aforar a 1000 cm^3 .

6.4 Aparatos.

6.4.1 Agitador magnético de velocidad de agitación constante, de tal modo que no ocurran salpicaduras y con magnetos de forma y tamaños idénticos.

6.4.2 Fotómetro.- Se necesita alguno de los siguientes de preferencia en el orden anotado:

6.4.2.1 Nefelómetro.

6.4.2.2 Espectrofotómetro, para usarse a 420 mm, y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm.

6.4.2.3 Fotómetro de filtro, equipado con filtro violeta que tenga una transmitancia máxima cercana a 420 mm y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm.

6.4.3 Cronómetro.

6.4.4 Cucharilla medidora, con capacidad de 0.2 cm³ a 0.3 cm³.

6.5 Procedimiento.

6.5.1 Preparación de la curva de calibración.

6.5.1.1 Estimar la concentración del ion sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbiedad con una curva de calibración preparada con el uso de los patrones de sulfato, durante todo el procedimiento.

6.5.1.2 Espaciar los patrones a incrementos de 5 mg/L en los límites de 0 a 40 mg/L de sulfato. Arriba de 40 mg/L, decrece la exactitud del método y pierden estabilidad las suspensiones de sulfato de bario.

6.5.1.3 Verificar la confiabilidad de la curva de calibración, corriendo un patrón con cada tres o cuatro muestras desconocidas.

6.5.2 Formación de turbiedad de sulfato de bario.

6.5.2.1 Transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ una muestra de 100 cm³, o una porción conveniente aforada con agua a 100 cm³. Añadir exactamente 5.00 cm³ del reactivo acondicionador y mezclar en el aparato agitador.

6.5.2.2 Mientras la solución se está agitando, añadir el contenido de una cucharilla llena de cristales de cloruro de bario y empezar a medir el tiempo inmediatamente. Agitar durante un minuto exacto a una velocidad constante.

(Ver Nota 1).

NOTA 1.- La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe ser constante para cada corrida de muestras y de patrones, y debe ajustarse a casi el máximo al cual no ocurran salpicaduras.

6.5.3 Medición de la turbiedad del sulfato de bario.

6.5.3.1 Inmediatamente después de terminar el período de agitación, verter algo de la solución a la celda de absorción del fotómetro y medir la turbiedad a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos. Debido a que la turbiedad máxima se presenta generalmente dentro de los 2 minutos y que de ahí en adelante las lecturas permanecen constantes durante 3 a 10 minutos, se considera que la turbiedad es la máxima lectura obtenida durante el intervalo de 4 minutos.

6.5.4 Corrección por el color o turbiedad de la muestra.

6.5.4.1 Corregir por color y turbiedad presentes en la muestra original, corriendo blancos sin cloruro de bario.

6.6 Cálculos.

El contenido del ion sulfato en mg/L, se conoce aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{mg/L SO}_4 = \frac{\text{mg SO}_4 \times 1000}{3 \text{ cm de muestra}}$$

6.7 Precisión.

La precisión de este método depende de las interferencias presentes y de la habilidad de analista. Cuando no hay interferencias y se efectúa un análisis cuidadoso, puede obtenerse una precisión del 5% de sulfato o 2 mg/L.

7.- Bibliografía.

7.1 Standard Methods for the Examination of Water and wastewater.- American Health Association.- American Water Works Association.- Water Pollution Control Federation.- 14 th Edition.

7.2 Diccionario de Química y de Productos Químicos.- Gessner G. Hawley.- Edición, S.A..- 1975.

8.- Concordancia con Normas Internacionales.

No concuerda con ninguna Norma Internacional.