

PROY-NMX-AA-084-SCFI-2005

**ANÁLISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE SULFUROS EN
AGUAS NATURALES Y RESIDUALES.- MÉTODO DE PRUEBA
(CANCELARÁ A LA NMX-AA-084-1982)**

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

PREFACIO

En la elaboración de este Anteproyecto de Norma Mexicana participaron las siguientes asociaciones, cámaras, dependencias, laboratorios privados, instituciones de educación superior e institutos de investigación:

Arva, Laboratorio de Análisis Industriales, S.A. de C.V.

Centro de Investigación y Asesoría Tecnológica en Cuero y Calzado, A.C. (Ciatec)

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Departamento de Análisis Químico

Centro de Servicios Químicos. Carlos Gerardo Zavala Porto y Copropietarios

Centro Nacional de Metrología

Comisión del Agua del Estado de México

Comisión Nacional del Agua

Comisión Federal de Electricidad Gerencia de Centrales Nucleolétricas de la Central Laguna Verde. Jefatura de Ingeniería Ambiental

Control Químico Novamann Internacional, S.A. de C.V.

Earth Tech México, S.A. de C.V.

Eccaciv, S.A. de C.V.

Gobierno del Distrito Federal D.G.C.O.H. Dirección Técnica

Gobierno del Distrito Federal. Secretaría de Obras y Servicios. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica

Gobierno del Distrito Federal. Secretaría del Medio Ambiente. Dirección General de Regulación y Vigilancia Ambiental

Instituto de Estudios Superiores de Tamaulipas, A.C. Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental. (CITSA)

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Instituto Mexicano del Petróleo. Sección de Análisis Físicoquímicos de Aguas.

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Central de Instrumentación

Intema, S.A. de C.V.

Intertek Testing de Services de México, S.A. de C.V. Laboratorio Ciudad de México-Ambiental

Laboratorio de Calidad Química Veracruzana, S.C.

Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.A. de C.V.

Laboratorio del Grupo Microanálisis, S.A. de C.V.

Laboratorio Fermi, S.A. de C.V.

Laboratorio IDECA, S.A. DE C.V.

Laboratorio Químico Industrial / Jorge Enrique Santoyo Martínez
Laboratorios ABC, Química, Investigación y Análisis, S.A. de C.V.
Mercury Lab, S.A. de C.V.
Mónica Orozco Márquez
Pemex Refinación Refinería Ing. Héctor R. Lara Sosa. Superintendencia de Química.
Laboratorio Central
Perkin Elmer de México, S.A.
Petroquímica Cangrejera, S.A. de C.V. Laboratorio de Control Ambiental
Petroquímica Cosoleacaque, S.A. de C.V. Superintendencia de Control Químico
Petroquímica Morelos, S.A. DE C.V. Laboratorio de Ecología
Petroquímica Pajaritos, S.A. de C.V. Laboratorio de Ecología
Protección Ambiental y Ecología, S.A. de C.V.
Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime". Superintendencia de Química.
Secretaría de Salud. Dirección General de Promoción de la Salud
Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, S.A. de C.V. Laboratorio Central de Calidad de Aguas
Servicios de Ingeniería y Consultoría Ambiental (Sica)
Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Coordinación de la Licenciatura de Química
Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Biología. Laboratorio de Hidrobiología
Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ingeniería
Varian, S. de R.L. de C.V

ÍNDICE

- 0 Introducción
- 1 Objetivo y campo de aplicación
- 2 Referencias
- 3 Principio del método
- 4 Definiciones

5 Reactivos y patrones

6 Equipo y materiales

7 Recolección, Preservación y Almacenamiento de Muestras

8 Control de Calidad

9 Calibración

10 Procedimiento

11 Cálculos

12 Interferencias

13 Seguridad

14 Manejo de residuos

15 Bibliografía

16 Observancia de esta norma

PROY-NMX-AA-084-SCFI-2005

**ANÁLISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE SULFUROS EN
AGUAS NATURALES Y RESIDUALES.- MÉTODO DE PRUEBA
(CANCELARÁ A LA NMX-AA-084-1982)**

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

CONSIDERANDO

Las Normas Oficiales Mexicanas establecen los límites máximos permisibles que deben satisfacer las descargas de aguas residuales, así como las que regulan la calidad de las aguas naturales para diferentes usos, obligan a la utilización de ciertos métodos analíticos para medir las concentraciones de los diferentes parámetros o contaminantes que regulan. Estos métodos son Normas Mexicanas que están basadas en métodos estandarizados que producen resultados reproducibles bajo especificaciones conocidas de precisión y exactitud.

En general, los métodos analíticos están diseñados para que un analista con experiencia lo pueda llevar a cabo y obtenga resultados satisfactorios. La experiencia del analista le permitirá tomar decisiones sobre la forma de tratar la muestra en caso de que existan (o puedan existir) interferencias que alteren los resultados analíticos. Asimismo le permitirá evaluar el resultado obtenido, con respecto a la muestra de que se trate y concluir sobre éste.

Conforme lo establece la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, en su Sección VI, artículos 36 y 37; y en particular en el artículo 37, "Cuando las Normas Oficiales Mexicanas establezcan el uso de equipos, procesos, o tecnologías específicas, los destinatarios de las mismas podrán proponer a la Secretaría para su aprobación, los equipos, procesos o tecnologías alternativos mediante los cuales se ajustarán a las previsiones correspondientes. Para tal efecto, los interesados acompañarán a su propuesta la justificación en la que ésta se sustente para cumplir con los objetivos y finalidades establecidos en la Norma Oficial Mexicana de que se trate".

Por lo tanto, se prevé en la legislación la posibilidad de emplear métodos alternativos, para ello los interesados en utilizar un método analítico alternativo deben presentar su solicitud ante la Comisión Nacional del Agua acompañada de la información y documentación que se les solicite.

0 INTRODUCCIÓN

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 La presente Norma establece los métodos, del azul de metileno y el iodométrico para la determinación de sulfuros en agua potable, cruda, residual y marina.

2 REFERENCIAS

Esta norma se complementa con las siguientes normas mexicanas vigentes:

2.1 NMX-AA-03.- Aguas residuales.- Muestreo.

2.2 NOM-008-SCFI.- Sistema general de unidades de medida.

2.3 NMX-AA-014.- Cuerpos receptores.- Muestreo

2.4 NOM-BB-14.- Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorios.

2.5 NMX-AA-008-SCFI-2000.-Análisis de agua.- Determinación del pH.- Método de prueba.

3 PRINCIPIO DEL MÉTODO

3.1 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.

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

4 DEFINICIONES

Para los efectos de esta Norma Mexicana, se establecen las siguientes definiciones:

4.1 Aguas naturales

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

4.2 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.

4.3 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 todas la información pertinente y relevante a su trabajo en el laboratorio.

4.4 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.

4.5 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado 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.

4.6 Disolución patrón

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

4.7 Exactitud

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

4.8 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 de en que se lleva a cabo el método.

4.9 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 de en que se lleva a cabo el método.

4.10 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.

4.11 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.

4.12 Parámetro

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

4.13 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

4.14 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

4.15 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

5 REACTIVOS Y PATRONES

A menos que se indique otro grado, los reactivos que requiere el método deben ser tipo ACS (American Chemical Society) grado reactivo analítico.

5.1 Reactivos y disoluciones

5.1.1 Reactivos

5.1.1.1 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

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

5.1.1.3 Hidróxido de sodio (NaOH).

5.1.1.4 Almidón soluble

5.1.1.5 Ácido clorhídrico (HCl)

5.1.1.6 Ácido salicílico

5.1.1.7 Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

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

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

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

5.1.1.11 Yodo (I_2)

5.1.1.12 Tiosulfato de sodio.

5.1.1.13 Biyodato de potasio [Kl(IO₃)]

5.1.2 Disoluciones

5.1.2.1 Acetato de zinc 2 N

En 870 mL de agua, disolver 220 g de Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O, luego completar a 1000 mL

5.1.2.2 Disolución de hidróxido de sodio, NaOH 6N.

Disolver en 600 mL de agua 240g de hidróxido de sodio,dejar enfriar y aforar a 1L.

5.2 Patrones y disoluciones

5.2.1 Método del azul de metileno

5.2.1.1 Solución madre de ácido amino sulfúrico.

Disolver 27 g de N,N-dimetil-p-fenilendiamina oxalato en una mezcla fría de 50 mL de H₂SO₄ concentrado y 20 mL de agua. Enfriar y diluir a 100 mL 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.

5.2.1.2 Reactivo ácido amino sulfúrico.

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

5.2.1.3 Disolución de cloruro férrico.

En 40 mL de agua se disuelven 100g de FeCl₃·6 H₂O

5.2.1.4 Disolución de ácido sulfúrico, H₂SO₄, (1+1).

5.2.1.5 Disolución de fosfato ácido de amonio.

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

5.2.1.6 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.

5.2.1.7 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 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.

5.2.1.8 Disolución II de azul de metileno.

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

5.2.2 Método Iodométrico

5.2.2.1 Disolución de HCl 6N

5.2.2.2 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.

5.2.2.3 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 bi-yodato de potasio.

5.2.2.4 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.

5.2.2.5 Disolución de almidón.

Disolver 2.0 g de almidón soluble y como preservador 0.2 g de ácido salicílico, en 100 mL de agua.

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 con certificado ó en su caso debe estar 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 ara el paso de luz.

7 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

7.1 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 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 277 K (4°C)

8 CONTROL DE CALIDAD

8.1 Cada laboratorio que utilice este método está obligado a operar un programa de control de calidad (CC) formal.

8.2 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) Procedimiento cronológico utilizado

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 en disquetes o en otros 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.

9 CALIBRACIÓN

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

9.1 Balanza analítica.

9.2 Verificación del material volumétrico

10 PROCEDIMIENTO

10.1 Acondicionamiento de la muestra.

10.1.1 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.

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

10.1.3 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 fierro puede ocurrir una oxidación rápida.

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

10.1.5 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.

10.1.6 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 un a quinta parte del volumen de muestra original.* Esta técnica se usa para concentraciones muy bajas de sulfuros.

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

10.2 Desarrollo de color. Método azul de Metileno

10.2.1 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 H₂S como gas, que no ha tenido tiempo suficiente para reaccionar)

10.2.2 Al tubo B se le adiciona 0.5 ml de la disolución de H₂SO₄ (1+!) y 0.15 mL de solución de FeCl₃ y mezclar.

10.2.3 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.

10.2.4 Después de 5 minutos, a cada tubo, A y B se le añaden 1.6 mL de (NH₄)₂HPO₄ y después de 15 minutos se comparan colores.

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

10.2.6 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 (1 gota) sea igual a 1.0 mg de sulfuro /L y cuando se emplean 7.5 mL de muestra:

$$\text{mg de sulfuro/L} = \text{N}^\circ \text{ de gotas de la disolución I} + 0.1 (\text{N}^\circ \text{ de gotas de la disolución II})$$

10.2.7 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 Na₂S, 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.

10.3 Método Iodométrico

10.3.1 En un frasco de 500 mL se mide con bureta una cantidad de iodo en solución, 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 solución 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.

11 CÁLCULOS

Si 1.0 mL de la disolución de iodo 0.0250 N reacciona con 0.4 mg de sulfuro, luego:

$$\text{mg/L} = \frac{((A \times B) - (C \times D)) \times 16000}{\text{mL de muestra}}$$

Donde :

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

11.1 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 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 disolución 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 calcula pH-pK. De la figura 1 adjunta, leer la proporción de sulfuro disuelto presente como H₂S (escala del lado izquierdo de la figura). Digamos que ésta proporción sea igual a J; luego:

J x sulfuro disuelto = H₂S no ionizado, expresado como sulfuro.

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

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	10000
6.97	6.90	6.83	14000
6.96	6.89	6.82	22000
6.95	6.88	6.81	50000

12 INTERFERENCIAS

12.1 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.

12.2 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.

12.3 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.

13 SEGURIDAD

13.1 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.

13.2 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.

13.3 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.

13.4 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.

13.5 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.

13.6 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.

14 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.

14.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su Programa de Control de Calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.

14.2 Los desechos ácidos se deben neutralizar para su posterior desecho.

14.3 Todas las muestras que cumplan con la Norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.

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

16 OBSERVANCIA DE ESTA NORMA

16.1 La presente Norma Mexicana entra en vigor al día siguiente de su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

MÉXICO, D.F. A,

**MIGUEL AGUILAR ROMO
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**