

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
2421-87**

**AGUA.
DETERMINACION DE SULFURO**



TEAMITE

COMITE CTUO PRODUCTOS ALIMENTICIOS
PRESIDENTE DR. GUSTAVO TOPO ALAYON
SECRETARIA LIC. NORMA ARIAS
SUBCOMITE CTUO/SCI5 AGUA POTABLE
COORDINADORA LIC. GAIIRA GUATA

PARTICIPANTES

ENTIDAD

MINISTERIO DE SANIDAD Y ASISTENCIA SOCIAL
INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE
MINISTERIO DE AGRICULTURA Y CRIA
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
- FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR
UNIVERSIDAD SIMON RODRIGUEZ
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
CAMARA VENEZOLANA DE LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS
ASOCIACION AMERICANA DE SOYA
INSTITUTO NACIONAL DE NUTRICION
FONDO NACIONAL DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS
FUNDACION CIEPE
INSTITUTO NACIONAL DE OBRAS SANITARIAS (INOS)
AGUA MINERAL "EL CASTAÑO"

REPRESENTANTES

GUSTAVO TOPO ALAYON
MARIA VICTORIA AFANADOR
MILAGROS POLANCO
MARISOL CASTILLO
FANNY CARPILLO
JOSE LUIS VIDAUROPETA
GAIIRA RIVERO
PATRICIA VIT OLIVIER
MANUEL COLS PAEZ
JOSE FELIX CHAVEZ
ROSARIO CAYUELA
PTLAR FLORES
LEONOR ROELIS
MINKSA CASTILLO
SILVIA URBINA

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 10 XIII-010 Agua. Método para la toma de muestras

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta norma contempla dos métodos de ensayo para la determinación de sulfuro en aguas naturales tratadas y de desecho

2.1 METODO DEL AZUL DE METILENO

2.2 METODO YODOMETRICO

3 METODO DEL AZUL DE METILENO

3.1 RESUMEN DEL ENSAYO

El método se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y el dimetil-p-fenilendiamina para producir el azul de metileno. Se agrega fosfato de amonio después del desarrollo del color para remover el color proveniente del cloruro férrico.

3.2 EQUIPO

3.2.1 Botellas de vidrio con tapa para sello hidráulico, de 100 ml.

3.2.2 Tubos de ensayo, de 125 mm de largo y 15 mm de diámetro externo.

3.2.3 Goteros, que permitan liberar 20 gotas/ml de la solución de azul de metileno.

Nota. Para lograr gotas uniformes se sostiene el gotero en posición vertical y se deja que las gotas se formen lentamente.

3.2.4 Si la determinación del color se hace fotométricamente en vez de la apreciación visual, se utiliza uno de los dos equipos indicados a continuación:

3.2.4.1 Espectrofotómetro, a una longitud de onda de 664 nm, con celdas que tengan un paso de luz de 1 cm y 1 mm.

3.2.4.2 Fotómetro con filtro, provisto de un filtro que tenga una transmitancia máxima cercana a los 600 nm.

3.2.5 Material de laboratorio

3.3 REACTIVOS

Todos los reactivos a utilizar deberán ser de grado analítico.

3.3.1 Acetato de zinc dihidratado. $[(C_2H_3O_2)_2 Zn \times 2H_2O]$

3.3.2 Hidróxido de sodio. NaOH

3.3.3 Oxalato N-N-Dimetil-p- Fenilendiamina.

3.3.4 Acido sulfúrico (H_2SO_4)

3.3.5 Cloruro férrico hexahidratado. ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

3.3.6 Fosfato ácido diamónico. $[(NH_4)_2 HPO_4]$

3.3.7 Azul de metileno. grado U.S.P. El contenido de colorante deberá estar indicado en la etiqueta y deberá ser 84% o más.

3.3.8 Solución de sulfuro de sodio nanohidratado. ($Na_2S \cdot 9H_2O$)

3.3.9 Solución de ácido sulfúrico (1+1).

3.3.10 Solución de acetato de zinc dihidratado (2 N).

Se disuelven 220 g de acetato de zinc en 870 ml de agua destilada.

3.3.11 Solución de hidróxido de sodio (6 N).

3.3.12 Solución patrón de ácido amino sulfúrico. Se disuelven 27 g de oxalato N-N-Dimetil-p-fenilendiamina en una mezcla fría de 50 ml de ácido sulfúrico concentrado y 20 ml de agua destilada. Se enfría y diluye a 100 ml con agua destilada.

Nota: Se utiliza un oxalato fresco porque un reactivo viejo puede haberse oxidado y decolorado a un grado tal que resultará en colores interferentes durante la prueba. El reactivo se coloca en un frasco de vidrio color ámbar. Cuando esta solución patrón es diluida y utilizada en el procedimiento con una muestra exenta de sulfuros, tendrá un color rosado, pero al transcurrir 3 min se hará incolora.

3.3.13 Solución de ácido amino sulfúrico.

Se diluye 25 ml de la solución patrón en 975 ml de ácido sulfúrico (1+1). Se almacena en un frasco de vidrio color ámbar.

3.3.14 Solución de cloruro férrico.

Se disuelven 100 g de cloruro férrico hexahidratado en 40 ml de agua destilada.

3.3.15 Solución de fosfato ácido diamónico.

Se disuelven 400 g de fosfato ácido diamónico en 800 ml de agua destilada.

3.3.16 Solución de azul de metileno I.

Se disuelve 1 g del colorante azul de metileno en agua destilada y se completa hasta 1 l. Esta solución tendrá aproximadamente la concentración correcta, pero debido a las variaciones entre lotes diferentes del colorante, se deberá valorar contra soluciones de sulfuro de concentración conocida, de forma tal que 0.05 ml (1 gota) = 1.0 mg sulfuro/l.

3.3.16.1 Valoración.

a) Se coloca en un vaso de precipitado pequeño, varios gramos de cristales limpios lavados, de sulfuro de sodio. Se agrega suficiente agua destilada para cubrir los cristales.

b) Se agita suavemente durante algunos minutos, luego se transfiere la solución a otro recipiente. Esta solución reacciona lentamente con el oxígeno pero el cambio no tiene importancia en el lapso de algunas horas.

Nota: Se prepara la solución diariamente.

c) A 1 l de agua destilada se agrega una gota de la solución y se mezcla. Se determina la concentración mediante el procedimiento del azul de metileno y el procedimiento yodométrico.

d) Se repite utilizando más de 1 gota de la solución de sulfuro de sodio o bien volúmenes menores de agua hasta que por lo menos se hayan realizado cinco determinaciones con un intervalo de concentraciones de sulfuro que oscile entre 1 y 8 mg/l. Se calcula el porcentaje de error promedio de los resultados obtenidos con el azul de metileno comparados con los resultados yodométricos. Si el error promedio es negativo, es decir que los resultados del azul de metileno son más bajos que los resultados yodométricos, se diluye la solución de azul de metileno en el mismo porcentaje de manera tal que se utilice mayor volumen para igualar los colores. Si los resultados del azul de metileno son altos, se aumenta la concentración de la solución agregando más colorante.

3.3.17 Solución de azul de metileno II.

Se diluye 10 ml de la solución valorada de azul de metileno I y se lleva a 100 ml.

3.4 CONDICIONES DEL ENSAYO

3.4.1 Interferencias

3.4.1.1 Los agentes reductores fuertes interfieren en el método al evitar la formación del color azul. El tiosulfato en concentraciones mayores de 10 mg/l puede retardar la formación del color, parcial o totalmente.

El sulfuro evitará la reacción si su concentración es muy elevada en el rango de algunos cientos miligramos por litro.

3.4.1.2 Para evitar la posibilidad de resultados negativos falsos, se utiliza el método de Antimonio, para obtener un resultado cualitativo en aquellos desechos industriales que sea factible que contengan sulfuros, pero que no desarrollen color por el método del azul de metileno.

3.4.1.3 El yodo que es factible se encuentre en desechos de campos petroleros, puede disminuir la formación del color si su concentración excede los 2 mg/l. El ferrocianuro produce un color azul.

3.4.1.4 Se eliminan las interferencias debidas a los sulfitos, tiosulfato, yodo y muchas otras sustancias solubles, pero no el ferrocianuro, precipitando primero el sulfuro como sulfuro de zinc y luego renovando el sobrenadante que se reemplaza con agua destilada.

3.4.1.5 Se utiliza este mismo procedimiento, aún cuando no se requiere para la remoción de interferencias, cuando se vayan a concentrar los sulfuros.

3.4.2 Limites de detección

3.4.2.1 El método del azul metileno es aplicable a concentraciones de sulfuros de 0.02 mg/l hasta 20 mg/l.

3.4.3 Precisión y exactitud

3.4.3.1 La exactitud del método es de aproximadamente 10%. No se ha determinado la Desviación Normal.

3.5 PREPARACION Y CONSERVACION DE LAS MUESTRAS

3.5.1 Captación de la muestra

3.5.1.1 Se captan las muestras con un mínimo de aireación. Para preservar la muestra en la determinación de sulfuro se agregan 4 gotas de solución de acetato de zinc 2N por cada 100 ml de muestra. Se llena totalmente el recipiente sin dejar una cámara de aire y se tapa herméticamente.

3.5.2 Prueba cualitativa

Esta prueba es recomendable para el análisis de desechos industriales que contengan sustancias interferentes que puedan producir resultados negativos falsos con el procedimiento del azul de metileno.

3.5.2.1 Prueba de antimonio.

3.5.2.1.1 A unos 200 ml de muestra se agregan 0.5 ml de una solución saturada de tartrato de antimonio y potasio y 0.5 ml de solución de ácido clorhídrico 6N en exceso de la alcalinidad fenolftaleínica.

3.5.2.1.2 El sulfuro de antimonio amarillo es discernible a una concentración de sulfuro de 0.5 mg/l. La comparación con muestras de concentraciones conocidas de sulfuro dará a esta prueba un carácter aproximadamente cuantitativo.

3.5.2.1.3 Las únicas interferencias conocidas son los iones metálicos, tales como el plomo que retiene tan firmemente los sulfuros que éstos no llegan a producir el sulfuro de antimonio y la ditionita, la cual se descompone en una solución ácida para producir sulfuros.

3.5.3 Preparación de la muestra

3.5.3.1 Se colocan 0.15 ml (3 gotas) de la solución de acetato de zinc 2N dentro

de un frasco de vidrio de 100 ml se llena con la muestra y se agregan 0.10 ml (2 gotas) de la solución de hidróxido de sodio 6N.

3.5.3.2 Se tapa el frasco sin dejar atrapadas en el interior burbujas de aire y se mezcla haciéndolo rotar hacia adelante y hacia atrás de forma vigorosa girando sobre un eje transversal.

3.5.3.3 Se varía el volumen de los reactivos agregados de acuerdo a la muestra, de forma tal que el precipitado resultante no sea excesivamente voluminoso y sedimente rápidamente.

3.5.3.4 Se agrega suficiente hidróxido de sodio para producir un valor de pH por encima de 9 y se deja que el precipitado sedimente durante 30 min.

3.5.3.5 La muestra tratada será relativamente estable y se puede conservar durante varias horas. Si hay mucho hierro presente la oxidación puede presentarse con relativa acidez.

3.5.3.6 Al utilizar el método del azul de metileno, se deja sedimentar el precipitado durante 30 min y se decanta el sobrenadante tanto como sea posible sin perder el precipitado.

3.5.3.7 Se agrega agua destilada, se agita y se extrae el volumen de muestra necesaria.

3.5.3.8 Si hay sustancias interferentes presentes en grandes concentraciones, se sedimenta, se decanta y se agrega agua destilada.

3.5.3.9 Si se sabe que la concentración de sulfuros es baja, se agrega suficiente agua destilada para llevar el volumen a la mitad o a una quinta parte del volumen original.

3.5.3.10 Esta técnica se utiliza para analizar muestras de concentraciones muy bajas de sulfuros.

3.6. PROCEDIMIENTO

3.6.1. Desarrollo del color

3.6.1.1 Se transfieren 7.5 ml de la muestra a cada uno de dos tubos de ensayo utilizando una pipeta de poco ancho o bien llenando hasta una marca en los tubos.

3.6.1.2 Se agrega a uno de los tubos marcado A, 0.5 ml del reactivo ácido sulfúrico-amina y 0.15 ml (3 gotas) de la solución de cloruro férrico. Se mezcla inmediatamente invirtiendo lentamente el tubo solamente una vez (una mezcla excesiva causa resultados bajos por la pérdida de sulfuro de hidrógeno en forma gaseosa antes de que éste tenga tiempo de reaccionar).

3.6.1.3 Al tubo de ensayo B se agregan 0.5 ml de solución de ácido sulfúrico (1+1) y 0.15 ml de solución de cloruro férrico y se mezcla. La presencia del ión sulfuro quedará indicada por la aparición del color azul en el tubo A.

3.6.1.4 El desarrollo del color usualmente se completa en 1 min pero frecuentemente se requiere de un tiempo más prolongado para lograr la desaparición del color rosado inicial. Luego de transcurridos 3 a 5 min, se agrega a cada tubo

1,6 ml de la solución de fosfato de amonio. se espera de 3 a 5 min y se hace la comparación del color. Si se utilizó inicialmente el acetato de zinc, se espera por lo menos 10 min antes de hacer la comparación visual.

3.6.2 Determinación del color

3.6.2.1 Estimación visual del color.

3.6.2.1.1 Se agrega gota a gota la solución de azul de metileno I o II, dependiendo de la concentración de sulfuros y de la precisión deseada, al tubo F, hasta que el color se iguale con el del tubo A. Si la concentración excede los 20 mg/l se repite la prueba con una porción de la muestra diluida a una décima.

3.6.2.2 Medición fotométrica del color.

3.6.2.2.1 Para la medición de concentraciones de sulfuro desde 0.1 hasta 2.0 mg/l es apropiada una celda con un paso de luz de 1 cm.

3.6.2.2.2 Se utilizan pasos de luz más cortos o más largos para concentraciones mayores o menores respectivamente. El límite superior del método es 20 mg/l.

3.6.2.2.3 Se calibra el instrumento en cero con una porción de la muestra tratada del tubo F.

3.6.2.2.4 Se prepara la curva de calibración en base a pruebas colorimétricas hechas a soluciones de sulfuro de sodio que hayan sido analizadas simultáneamente por el método volumétrico, trazando la curva de Concentración vs Absorbancia.

3.6.2.2.5 Se puede asumir una relación lineal entre la Concentración y la Absorbancia entre 0 y 1.0 mg/l.

3.7 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

3.7.1 Estimación visual del color

3.7.1.1 Con la solución de azul de metileno I valorada de forma tal que 0.05 ml (1 gota) = 1.0 mg sulfuro/l. Cuando se utilizan 7,5 ml de muestra tendremos que:

mg/l sulfuro = Número de gotas de la solución I + 0,1 x Número de gotas de la solución II.

3.7.2 Medición fotométrica del color

3.7.2.1 La concentración de sulfuros presente en la muestra se lee a partir de la curva de calibración y se expresa en miligramos/litro.

3.8 INFORME

El informe del ensayo deberá indicar como mínimo la siguiente información:

3.8.1 Ensayo realizado según la presente norma (indicando el método empleado).

3.8.2 Fecha en la cual se realizó el ensayo.

3.8.3 Identificación de la muestra.

3.8.4 Resultados del ensayo.

3.8.5 Observaciones.

4 MÉTODO YODIMÉTRICO

4.1 RESUMEN DEL ENSAYO

Este método se basa en la adición de yodo en exceso para oxidar la cantidad de sulfuro presente. El yodo que no reacciona se titula con tiosulfato de sodio. El sulfuro se determina conociendo la cantidad de yodo que reacciona. Una titulación basada en esta reacción es un método preciso para la determinación de sulfuro en concentración de alrededor de 1 mg/l. Este método puede ser usado en aguas de desecho y aguas sulfurosas si las sustancias interferentes son removidas inicialmente.

4.2 EQUIPO

4.2.1 Balanza analítica.

4.2.2 Bureta.

4.2.3 Pipetas graduadas de 1.2 y 50 ml.

4.2.4 Matraces aforados de 200 y 1000 ml.

4.2.5 Matraces Erlenmeyer de 200 y 500 ml.

4.2.6 Material de laboratorio.

4.3 REACTIVOS

Todos los reactivos a utilizar deberán ser de grado analítico.

4.3.1 Acido sulfúrico (H_2SO_4)

4.3.2 Hidróxido de sodio (NaOH)

4.3.3 Solución de ácido clorhídrico 6N.

4.3.4 Solución de hidróxido de sodio 6N.

4.3.5 Almidón en polvo, soluble.

4.3.6 Acido salicílico ($C_7H_6O_3$)

4.3.7 Tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)

4.3.8 Bi-iodato de potasio $[K_2(IO_3)_2]$

4.3.9 Solución patrón de Bi-iodato de potasio (0.025 N).

En un matraz aforado de 1000 ml se disuelven 812.4 mg de Bi-iodato de potasio en agua destilada y se lleva a volumen.

$$\text{mg S/l} = \frac{(A \times B) - (C \times D) \times 16.000}{\text{ml de muestra}}$$

Donde:

A = Volumen de la solución yodada, en mililitros.

B = Normalidad de la solución yodada.

C = Volumen de la solución de Tiosulfato de sodio, en mililitros.

D = Normalidad de la solución de tiosulfato.

1 ml de solución yodada 0.025 N reaccionan con 0.4 mg de sulfuro.

4.6 INFORME

Ver punto 3.8.

BIBLIOGRAFIA

- APHA 1980 Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation 15 th Edition, Washington D.C. Sección 427 pág. 448-449.

COVENIN
2421-87

CATEGORIA
C

COMISION VENEZOLANA
DE NORMAS INDUSTRIALES MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12
CARACAS

publicación de:



CDU 628.1.543.3:546

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

ISBN 980-06-0104-X
