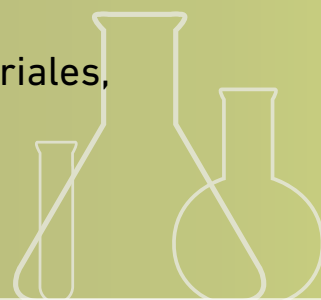


4052UY

Determinación de sulfuro en efluentes industriales,
en concentraciones superiores a 10 mg/L



Titulación potenciométrica

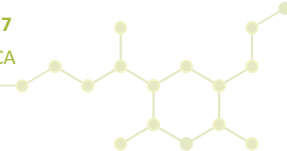
Elaborado - G. Medina

Modificado - N. Barboza

Revisado - N. Barboza

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para determinación de sulfuro en efluentes industriales, en concentraciones superiores a 10 mg/L (límite de cuantificación).

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Ruta de análisis (RIN 09)
- 2.6. Instructivo de uso de analizador de iones (INE 118).
- 2.7. Instructivo de uso de balanzas (INE 06, INE 16B)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La determinación incluye todo el sulfuro presente como HS^- , H_2S y los sulfuros metálicos solubles, todos ellos son convertidos a S^{2-} con un buffer alcalino y antioxidante. El S^{2-} se determina por titulación potenciométrica con una solución estándar de perclorato de plomo, usando el electrodo selectivo de plata/sulfuro como indicador del punto final en la valoración.
- 3.2. El electrodo de plata/sulfuro consiste de una membrana de sulfuro de plata unida al cuerpo electródico. Cuando la membrana está en contacto con una solución conteniendo los iones plata o sulfuro, se produce una diferencia de potencial a través de la misma. Dicho potencial depende de la actividad de los iones en solución y es determinado contra un potencial de referencia. El buffer alcalino y antioxidante utilizado produce una fuerza iónica alta y constante, por lo cual la actividad del sulfuro es directamente proporcional a la concentración del ión en solución.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.3. El buffer alcalino y antioxidante contiene una elevada concentración de hidróxido de sodio (NaOH), es muy corrosivo, por lo cual no debe tomar contacto con la piel y los ojos.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Los sulfuros de mercurio y plomo son insolubles en las condiciones de medida, por lo que no pueden ser determinados.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en un recipiente limpio de plástico (polietileno o equivalente) de 250 mL de capacidad el cual debe contener previamente 125 mL de buffer antioxidante.
- 6.2. Evitar que quede cámara de aire en el recipiente. Proteger de la luz. Refrigerar a $\leq 6^\circ\text{C}$ ($> 0^\circ\text{C}$). Analizar antes 7 días.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Analizador de iones (Orion VersaStar Pro).
- 7.2. Electrodo selectivo de plata/sulfuro (Orion 9416).
- 7.3. Electrodo de referencia Ag^+/AgCl (Orion 9002), con sus soluciones de relleno. Cámara interna Orion 900002, cámara externa Orion 900003.
- 7.4. Alternativamente a 7.2 y 7.3, puede ser utilizado un electrodo combinado Ag/S (Orion 9616BNW) con su solución de relleno 900062

- 7.5. Agitador magnético.
- 7.6. Barras magnéticas recubiertas de teflón.
- 7.7. Vasos de Bohemia de 50 y 100 mL.
- 7.8. Balanza de resolución de 0,01 g.
- 7.9. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100 µL, 100-1000 µL).
- 7.10. Pipeta automática calibrada de 1,0 mL.
- 7.11. Balanza de resolución de 0,001 g.

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Agua desaireada para evitar posibles oxidaciones del ión sulfuro. Para desairear, calentar agua desionizada 8.1 a ebullición durante 15 minutos, enfriar y utilizar inmediatamente.
- 8.3. Buffer antioxidante de sulfuro: pesar 80 g de hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS 1310-73-2), colocarlos en Erlenmeyer de 1000 mL, agregar 800 mL de agua desionizada y desaireada (8.2), agitar hasta disolver y dejar enfriar. Agregar 35 g de ácido ascórbico (C₆H₈O₆ Nro. CAS 50-81-7) y 67 g de EDTA disódica (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O Nro. CAS 6381-92-6) agitando para disolver, llevar a 1 L con agua desionizada y desaireada. Esta solución deberá ser incolora o poseer un leve color amarillo pálido, descartar cuando se torna marrón oscuro. Guardar inmediatamente en frasco hermético y sin cámara de aire para evitar oxidaciones.
- 8.4. Solución estándar de perclorato de plomo [(Pb(ClO₄)₂) Nro. CAS 13453-62-8] 0,100 M: disolver 40,610 g de perclorato de plomo en agua y llevar a 1000 mL en matraz aforado. Alternativamente puede utilizarse la solución comercial Orion 948206.
- 8.5. Solución stock sulfuro aproximadamente 1300 mg/L: en un Erlenmeyer de 250 mL disolver 25 g de sulfuro de sodio nohidratado (Na₂S·9H₂O Nro. CAS 1313-84-4) en 250 mL de agua desionizada y desaireada. Guardar en frasco de plástico con cierre hermético y sin cámara de aire.
- 8.6. Solución estándar de sulfuro de aproximadamente 130 mg/L para chequeo del electrodo: en Erlenmeyer de 125 mL colocar 10 mL de la solución stock de sulfuro, agregar 50 mL de buffer antioxidante, mezclar y llevar a 100 mL con agua desionizada y desaireada. Para el chequeo del electrodo no se requiere conocer exactamente la concentración del estándar de sulfuro.

Nota 1: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

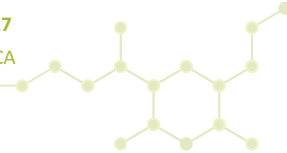
9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. La solución interna del electrodo de referencia debe estar a 2,5 cm por encima de la solución externa del mismo electrodo. La solución externa debe estar a 2,5 cm por encima de la superficie de la muestra.
- 9.2. Los cambios de temperatura pueden provocar una deriva en el potencial medido por los electrodos. Dejar que la muestra alcance la temperatura ambiente previo a la determinación.
- 9.3. Los agitadores magnéticos pueden generar calor suficiente como para cambiar la temperatura de la solución de medida. Si esto sucede colocar un trozo de material aislante entre el agitador y el recipiente de medida.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Chequeo del electrodo:

- 10.1. Realizarlo siempre que sea necesario, electrodo en desuso durante un tiempo prolongado, medidas erráticas, slope fuera de los límites de aceptación.
- 10.2. Colocar en un vaso de Bohemia 20,00 mL de agua desionizada y 20,00 mL del buffer antioxidante, agregar 400 µL de la solución estándar de sulfuro, mezclar suavemente con agitación magnética. Colocar el (los) electrodo(s) en la muestra y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.
- 10.3. Colocar a la solución anterior 4,00 mL de la misma solución estándar, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez estable la medida.
- 10.4. Si la temperatura de medida está entre 20 °C ± 5 °C, la diferencia de voltaje entre ambos agregados se debe encontrar en el rango de -25 a -30 mV (verificar el rango para cada electrodo en el manual del instrumento). En caso contrario repetir la operación, si el error persiste referirse al Manual de instrucciones del electrodo.



Nota 2: Se puede utilizar otra concentración de estándar para el chequeo del electrodo, pero las concentraciones finales de ambos agregados deben diferir entre sí, en un factor de 10 y estar ambas concentraciones por encima de 1 ppm de S²⁻.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Previo al análisis de la muestra registrar el volumen total, muestra + 125 mL de buffer (Vf).
- 11.2. Realizar una toma en peso de aproximadamente 40 mL de la muestra a titular, colocar en vaso de Bohemia. Sumergir el (los) electrodo(s) en la muestra y agitar suavemente.
- 11.3. Agregar con una pipeta automática de 10-100 µL la solución de perclorato de plomo en incrementos de 0,05 - 0,1 mL. Registrar el voltaje luego de cada adición. Cuando el cambio en el potencial por volumen de titulante agregado, comienza a aumentar, pasar a agregar el mismo en incrementos de 0,02 mL y continuar hasta 0,1 mL después del punto final. El punto final de la valoración está dado por un salto de potencial entre 40 y 100 mV.
- 11.4. Graficar el cambio de potencial en función del promedio del volumen antes y después de cada adición del titulante. El gasto de perclorato (G) se determina exactamente a partir de dicha curva como el volumen que provoca mayor variación de potencial.
- 11.5. Determinar la densidad de la muestra (d) pesando exactamente 1,0 mL de la misma utilizando para la toma una pipeta calibrada.

12 ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. La concentración de sulfuro en la muestra corresponde a:

$$S^{2-}, \text{ mg/L} = \frac{M \times G \times 32060 \times d}{V \times (Vf-125)} \times Vf$$

donde:

M: corresponde a la molaridad de la solución de perclorato de plomo titulante en moles/L.

G: corresponde al gasto de titulante en mL.

V: corresponde a la toma de muestra utilizada en la determinación en g.

Vf: corresponde al volumen total de muestra (muestra + buffer).

125: corresponde al volumen total de buffer usado para preservar la muestra.

d: corresponde a la densidad de la muestra en g/mL.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la precisión:** Se debe realizar el análisis por duplicado de todas las muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites establecidos por el gráfico de control correspondiente. En caso contrario repetir el análisis.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. ORION RESEARCH INCORPORATED. Instruction Manual sulfide ion electrode, silver ion electrode. 1980. Model 9416 Silver/Sulfide Half Cell, Model 9616 Sure-Flow TM Combination Silver/Sulfide Electrodes.
- 14.2. American Public Health Association (APHA) (2005). Standard Methods for the Examination de Water and Wastewater. 21th edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500 S²⁻ A Sulfide Introduction y 4500 S²⁻ G Ion-selective electrode method, pp. 4-170 a 4-172 y 4-177 a 4-178.