

4051UY

Determinación de sulfuro en efluentes industriales en concentraciones superiores a 0,05 mg/L

Método potenciométrico – Medida directa



Elaborado - G. Medina

Modificado - C. Capeci

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Departamento de Análisis Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental



1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de sulfuro en efluentes industriales en concentraciones en el rango de 0,05 a 10 mg/L. El límite de detección es de 0,03 mg/L.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.5. Instructivo de uso de analizador de iones (INE 118)
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 94, INE 16B)
- 2.7. Ruta de análisis (RIN 10)
- 2.8. Especificaciones mínimas de calidad para reactivos y agua utilizada en Laboratorio Ambiental DINACEA - Ministerio de Ambiente (ES01).

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La determinación incluye todo el sulfuro presente como HS⁻, H₂S y los sulfuros metálicos solubles, todos ellos son convertidos a S⁻² con un buffer altamente alcalino y antioxidante. El S⁻² obtenido es determinado por medida directa con el electrodo selectivo de plata /sulfuro y electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag⁺/AgCl), mediante una curva de calibración. Puede utilizarse también un electrodo combinado Ag⁺/S⁻².
- 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 recipientes de plástico 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. Refrigerar a $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), proteger de la luz y 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 90002, cámara externa Orion 900003.
- 7.4. Alternativamente al 7.2 y 7.3, es posible utilizar un electrodo combinado Ag/S (Orion 9616BNWP) 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. Matraz Erlenmeyer de 125 y 250 mL.
- 7.9. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100 µL, 100-1000 µL, 1-10 mL).
- 7.10. Pipeta automática calibrada de 1,0 mL.
- 7.11. Balanza de resolución 0,01 g.
- 7.12. Balanza de resolución 0,001 g.

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Agua desairada para evitar posibles oxidaciones de reactivos incluidos en el Buffer antioxidante. Para desairar, 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 desairada, 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 desairado. Esta solución será incolora o poseerá un leve color amarillo pálido, descartar cuando se torna marrón oscuro. Guardar inmediatamente en frasco hermético y sin cámara de aire para evitar oxidaciones. Se puede almacenar en frascos de 125 mL, que deben acompañar los envases de muestreo.
- 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. Se puede utilizar la solución comercial Orion 948206.
- 8.5. Solución stock sulfuro aproximadamente 1300 mg/L: en un Erlenmeyer de 500 mL disolver 2,0 g de sulfuro de sodio nonahidratado (Na₂S·9H₂O Nro. CAS 1313-84-4) en 250 mL de agua desionizada. Guardar en frasco de plástico con cierre hermético y a temperatura entre 0 y 5°C. La validez de esta solución es de 6 meses.
- 8.6. Solución estándar de sulfuro aproximadamente 40 mg/L: en un Erlenmeyer de 200 mL colocar 5 mL de la solución stock de sulfuro (8.5), agregar 75 mL de buffer antioxidante, mezclar y llevar a 150 mL con agua desionizada. Determinar su concentración exacta por titulación potenciométrica con perclorato de plomo 0,0997 M, según procedimiento para determinación de sulfuro por titulación potenciométrico 4052UY.

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. (ES01)

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. La solución interna del electrodo de referencia Ag⁺ /AgCl (Orion 9002) 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. Durante la calibración y la medida de las muestras se debe trabajar a una temperatura ambiente constante.
- 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.

- 9.4. El electrodo responde lentamente por debajo de 1 mg S-2/L, en dicho caso dejar estabilizar la lectura de potencial 2 o 3 minutos.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Chequeo del electrodo.

- 10.1. Realizar el chequeo del electrodo, siempre que sea necesario: electrodo en desuso durante un tiempo prolongado, medidas erráticas, slope fuera de los límites de aceptación.
- 10.2. Conectar el electrodo de plata/sulfuro y el electrodo de referencia (cuando corresponda) al analizador de iones, enjuagar ambos electrodos con agua desionizada y secar con papel absorbente.
- 10.3. 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 los electrodos en la muestra y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.
- 10.4. Colocar a la solución anterior 4,00 mL de la misma solución estándar, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez se estabilice.
- 10.5. Si la temperatura de medida está entre $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 mg/L de S-2.

Nota 3: Es posible incluir el chequeo del electrodo dentro de la curva de calibración, tomando en cuenta dos puntos de curva con una diferencia de concentración en un factor de 10.

Curva de calibración.

- 10.6. La curva de calibración se prepara por agregados sucesivos de la solución estándar de sulfuro (8.6) a una solución 1:1 de agua desionizada (8.1) y buffer antioxidante (8.3). Se recomienda medir el voltaje de las muestras previo a la preparación de la curva de calibración, para estimar los rangos de concentración en la que ésta debe ser preparada y evaluar si la muestra a analizar se encuentra dentro del rango de medida del método.
- 10.7. Colocar 40 mL de agua desionizada y 40 mL del buffer antioxidante en un vaso de Bohemia de 120 mL; registrar el peso de dicha solución.(Pi)
- 10.8. Sumergir los electrodos en la solución y mezclar mediante agitación magnética.
- 10.9. Agregar con pipeta automática un volumen adecuado de la solución estándar de sulfuro, según el fin perseguido. Registrar el volumen agregado. Verificar que no se produzcan burbujas de aire que se interpongan entre la solución de medida y los sensores de los electrodos. Medir el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 10.10. Repetir el paso anterior, agregando a la solución de medida otros volúmenes de concentración exactamente conocidos de la solución estándar y medir el voltaje. Registrar tanto los incrementos de volumen como el potencial obtenido.
- 10.11. Los incrementos de volumen deberán ser evaluados por el analista con el fin de cubrir el rango de concentraciones de la muestra. La curva de calibración debe contener al menos cinco puntos.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Pesar aproximadamente 30 gramos de la muestra en un vaso de bohemia de 100 mL, luego agregar una barra magnética y agitar suavemente. Sumergir los electrodos y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.
- 11.2. Determinar la densidad y el peso total de la muestra, considerar que al momento del muestreo se agregan 125 mL de solución buffer antioxidante, lo cual debe de ser tomado en cuenta al momento de realizar los cálculos.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Para crear la curva de calibración, graficar el potencial registrado en mV en función del logaritmo decimal de la concentración de sulfuro.

12.2. La concentración de sulfuro para cada punto de la curva de calibración se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Sulfuro, mg/L} = \frac{V \text{ agregado} \times C \text{ estándar}}{(V \text{ agregado} + Pi/d)}$$

donde:

V: agregado corresponde a la suma de todos los volúmenes agregado del estándar de sulfuro.

C: estándar corresponde a la concentración del estándar de sulfuro que se adiciona en mg/L.

Pi: corresponde al peso de la solución 1:1 de buffer y agua desionizada.

d: corresponde a la densidad en g/mL de la solución 1:1 de buffer y agua desionizada.

12.3. La curva de mejor ajuste al graficar el logaritmo decimal de la concentración de sulfuro en mg/L vs potencial en mV es una recta de la forma,

$$\text{Log (mg S}^{-2}\text{/L)} = a \times (\text{mV}) + b$$

Dónde: a y b: corresponden a los coeficientes de la recta.

12.4. Cuando la curva de mejor ajuste es una cuadrática:

$$\text{Log (mg S}^{-2}\text{/L)} = a \times (\text{mV})_2 + b \times (\text{mV}) + c$$

Dónde: a, b y c: corresponden a los coeficientes de la recta

12.5. La concentración de sulfuro en la muestra se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{Sulfuro, mg S}^{-2}\text{/L} = 10\text{EXP} [a \times (\text{mV}) + b] \times V_f/(V_f-125)$$

o

$$\text{Sulfuro, mg S}^{-2}\text{/L} = 10\text{EXP} [a \times (\text{mV})_2 + b \times (\text{mV}) + c] \times V_f/(V_f-125)$$

Donde:

a, b y c: corresponden a los coeficientes de la curva

V: corresponde al potencial de la muestra en mV.

V_f: corresponde al volumen total de muestra (muestra + buffer)

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

12.6. En el caso de que la concentración de sulfuro en la muestra supere los 10 mg/L, es necesario realizar el análisis utilizando la técnica de Titulación Potenciométrica 4052UY.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de recuperación:** Se deben fortificar todas las muestras analizadas con una cantidad conocida de solución estándar de sulfuro (8.6) y verificar que el porcentaje de recuperación esté dentro de los límites establecidos por el gráfico de control correspondiente.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. ORION RESEARCH INCORPORATED. Instruction Manual sulfide ion electrode, silver ion electrode. Model 9416 BN Silver/Sulfide Half Cell, Model 9616 BNWP Sure-Flow TM Combination Silver/sulfide Electrodes. 1997.
- 14.2. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24th ed. Washington DC: APHA Press; 2023. Método 4500 S₂- A Sulfide Introduction y 4500 S2- G Ion selective electrode method pp. 509 a 511 y 515 a 517.

