


# PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:

---

# SULFUROS

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA<br/>QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

## **1. OBJETIVO**

Con este ensayo se pretenden determinar los sulfuros contenidos en una muestra mediante **Potenciometría con Electrodo Selectivo** al ión  $S^{2-}$ .

## **2. REFERENCIAS**

APHA-AWWA-WPCF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st Edition.

## **3. RESPONSABILIDADES**


El investigador es el responsable de la realización íntegra de este procedimiento.

## **4. FUNDAMENTO TEÓRICO**

Este método permite conocer la concentración sulfuro total en una muestra; esto es,  $H_2S$  y  $HS^-$  disueltos, y sulfuros metálicos solubles en ácido, presentes en la materia en suspensión, todos ellos convertidos a  $S^{2-}$ . Los sulfuros de cobre y plata son tan insolubles que no responden a las determinaciones ordinarias del sulfuro; no obstante, pueden ignorarse a efectos prácticos.

La Potenciometría con Electrodo Selectivo de Plata/Sulfuro es una técnica electroanalítica que se utiliza para determinar la concentración de una especie electroactiva en disolución ( $S^{2-}$ ) mediante un electrodo sensible a la dicha especie, y un electrodo de referencia. Cuando la membrana del electrodo se pone en contacto con una solución que contiene iones  $Ag^+$  o  $S^{2-}$ , entre dichos electrodos se produce una diferencia de potencial que depende de la actividad de dichos iones, la cuál es directamente proporcional a su concentración en disolución.

Para la realización de este ensayo, primeramente se lleva a cabo la valoración de una disolución madre (patrón de sulfuros) con una solución estándar de Perclorato de plomo, previa preparación de una disolución *buffer* alcalina y antioxidante, que desplaza el equilibrio de los sulfuros para que todos pasen a la forma  $S^{2-}$ , mientras evita la

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA<br/>QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

oxidación de éstos en contacto con el aire, y precipita los metales. Adicionalmente, mantiene la fuerza iónica y el pH de los patrones y las muestras constantes, parámetros que junto con la temperatura, afectan a la medida que realiza el electrodo. Por ello, hay que prestar especial atención a que todas las disoluciones cuyo potencial vaya a ser medido estén a la misma temperatura, y tomar las precauciones necesarias para evitar cambios de temperatura, como la colocación de una pieza de material aislante entre el agitador y el recipiente en el que se vayan a introducir los electrodos, o el establecimiento de una agitación moderada. Seguidamente, a partir de la disolución madre se elaboran los patrones con los que se lleva a cabo la calibración a cuatro niveles de concentración, y, por último, se procede a la medida del potencial de las muestras objetivo, que por interpolación geométrica en la curva de calibrado, servirá para deducir la concentración de  $S^{2-}$  en las mismas.


Durante la realización del procedimiento de ensayo es fundamental evitar, en la medida de lo posible, la exposición al aire de todas las disoluciones preparadas, para minimizar la oxidación de los sulfuros. En muestras y estándares con baja concentración de sulfuros, se recomienda su lavado con nitrógeno para minimizar el contacto con el oxígeno atmosférico.

Las posibles interferencias que pueden detectarse durante la realización de este protocolo se deben a elevadas concentraciones de sustancias húmicas. Cuando exista dicha interferencia, recurrir al método de adiciones estándar para la medida de las muestras objetivo.

## **5. EQUIPO Y MATERIALES**

### **5.1. Equipo**

- Electrodo selectivo de Ag/S
- Balanza analítica
- Agitador magnético

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA<br/>QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

## 5.2. Materiales

- Espátula
- Matraces de 500 mL, 100 mL, y 50 mL con tapones
- Probetas de 25 mL y 50 mL
- Tubos de muestreo de 15 mL
- Pipetas de 5, 1 y 0,2 mL
- Vasos de precipitados
- Imanes y “cazaimanes”


## 5.3. Reactivos

- Agua destilada
- Helio
- Hidróxido de sodio
- Ácido Ascórbico
- Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica
- Sulfuro de sodio nonahidratado
- Perclorato de Plomo (II) 0,1 M
- Acetato de Zinc dihidratado 1 M

## 6. MEDIDAS DE SEGURIDAD

Para este ensayo se requiere el uso de bata, guantes, y gafas de seguridad.

La preparación de reactivos ha de realizarse bajo campana de extracción de humos.

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA<br/>QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

## **7. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO**

### **7.1. Preparación de la disolución *buffer* alcalina antioxidante**

Preparar 500 mL de esta disolución, que servirán para el análisis de un máximo de ocho muestras. Para ello, pesar las cantidades especificadas de los siguientes reactivos:

- 1°. 40 g de NaOH
- 2°. 17,5 g de Ácido Ascórbico
- 3°. 33,5 g de EDTA, sal disódica

La disolución se realiza añadiendo al agua destilada desaireada (mediante arrastre con He) cada reactivo en el orden indicado. Esta disolución es de color amarillo-anaranjado; descartar cuando se vuelva marrón.

### **7.2. Preparación de la disolución patrón de sulfuros**


Preparar 100 mL de esta disolución, para lo cuál son necesarios:

- 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 50 mL de *buffer* alcalino atioxidante

Una vez pesado, disolver inmediatamente el  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  con agua destilada (lavar insistentemente el recipiente en el que se ha pesado para arrastrar todo el  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), y llevar a un matraz al que se habrán adicionado 50 mL de disolución *buffer*. Enrasar.

### **7.3. Estandarización del patrón de sulfuros**

Tomar 50 mL de la disolución patrón, y medir su potencial; apuntar el valor cuando el electrodo emita un pitido, y en el equipo pase de leerse MEAS (measure), y esté RDY (ready). Realizar sucesivas adiciones de disolución de  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ; primeramente, en incrementos entre 0,5 a 0,3 mL, hasta un volumen aproximado de 1,5 mL, y, a continuación, pasar a realizar adiciones de 0,2 a 0,1 mL, hasta registrar un salto de potencial entre 50-100 mV, esto es, el punto final de la valoración, o punto de

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA<br/>QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

equivalencia, que es aquel que representando el potencial frente al volumen añadido de la disolución de  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  presenta la máxima pendiente. El volumen adicionado hasta dicho punto es el volumen de equivalencia.

#### 7.4. Calibración

Preparar cuatro diluciones de la disolución patrón para hallar la recta de calibrado, cuya composición, para un volumen total de 50 mL, se indica en la siguiente tabla.


| DILUCIÓN | VOLUMEN DE BUFFER ANTIOXIDANTE (mL) | VOLUMEN DE PATRÓN DE SULFUROS (mL) | VOLUMEN DE $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 M (mL) |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 1:10000  | 25                                  | 0,5 de dilución 1:100              | 0,075   |
| 1:1.000  | 22,5                                | 5 de dilución 1:100                | 0,075   |
| 1:100    | 25                                  | 0,5                                | 0,075   |
| 1:10     | 22,5                                | 5                                  | 0,075   |

Una vez preparadas, medir el potencial de cada patrón, del más diluido al más concentrado para una mayor rapidez de análisis.

#### 7.5. Medida de las muestras objetivo

En cuanto a la toma de las muestras, se realiza en el momento justo en el que se va a proceder a la medida, y se toman de manera que el recipiente rebose, y al cerrarse, la cantidad de aire en su interior sea mínima. Si no es posible la obtención de la muestra en el momento, o se requiere su almacenamiento, para muestras de agua, añadir al recipiente de muestreo, de forma previa a su llenado con la muestra, 0,2 mL de disolución 2 M por cada 100 mL de muestra (o mayor volumen en el caso de que se prevea una concentración de sulfuros superior a 67 mg/L), y NaOH en la cantidad necesaria para que el pH resultante sea al menos 9. Cerrar el recipiente. En el caso de muestras de sedimentos o fangos, almacenar las muestras a 4°C, o congelar. Analizar en dos semanas, o un mes para muestras congeladas.

Los patrones preparados abarcan un rango aproximado de concentraciones entre 0,013 mg/L y 13 mg/L (depende de la concentración de la disolución madre de

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Dpto INGENIERÍA QUÍMICA Y T.M.A.</p>  | <p><u>PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:</u></p> <p><b>SULFUROS</b></p> | <p>Referencia: LABO-</p> <p>Fecha: 15/12/10</p> |
|---|---|---|

sulfuros). Si trabajamos dentro del rango especificado, añadir 40 mL de *buffer*, 0.15 mL de Acetato de zinc (3 gotas) y 50 mL de muestra a un matraz de 100 mL, y enrasar con *buffer*; si no, diluir la muestra objetivo.

## **8. CÁLCULOS**

### **8.1. Cálculo de la concentración de sulfuros en el patrón**

Con el volumen de equivalencia ( $V_{eq}$ ) se calcula la concentración de sulfuros en el punto de equivalencia según la expresión:

$$C_{eq}(mg / L) = \frac{V_{eq}(mL) \times C_{Pb^{2+}}(mol / L)}{V_{patrón}(mL)} \times 32 \times 1000$$

, donde  $C_{Pb^{2+}}$  es la concentración de la disolución de perclorato de plomo (II) utilizada (0,1 M), y  $V_{patrón}$  el volumen de la disolución patrón que se ha tomado para la titulación (50 mL).

### **8.2. Cálculo de la concentración de sulfuros en las diluciones del patrón**

Las concentraciones de sulfuro en cada una de las diluciones de la disolución patrón serán:

$$C_{dil} = C_{eq} / f.d.$$

, donde  $f.d.$  es el factor de dilución (10, 100, 1.000, o 10.000).

### **8.3. Cálculo del resultado**

Representar el potencial leído frente al logaritmo de la concentración de la dilución del patrón medido, y deducir la ecuación de la recta obtenida. La pendiente de la recta entre patrones sucesivos (dilución 1:10 y 1:100, 1:100 y 1:1.000, y 1:1.000 y 1:10.000) ha de ser  $-28 \pm 2$  mV.

Sustituir en la ecuación los potenciales medidos en las muestras objetivo para obtener la concentración de  $S^{2-}$  en las mismas. Recordar aplicar el factor de dilución cuando sea necesario.

Dpto INGENIERÍA  
QUÍMICA Y T.M.A.



PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:

**SULFUROS**

Referencia: LABO-

Fecha: 15/12/10