## 1. DESCRIPCIÓN

Determinación de sulfuro en agua usando titulación yodométrica con tiosulfato de sodio. Este método aplica para matrices superficiales, subterráneas y residuales.

## 2. ALCANCE

Este método por determinación titulométrica es aplicable en las matrices acuosas: superficiales, subterráneas y residuales tanto industriales como domésticas, a partir de 1 mg/L (MRL determinado experimentalmente durante la verificación del método).

## 3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

El sulfuro a menudo está presente en las aguas subterráneas y los sedimentos. Es producido por la descomposición de la materia orgánica y la reducción bacteriana del sulfato. A veces se encuentra en aguas residuales industriales o municipales. El sulfuro de hidrógeno que escapa al aire de las aguas residuales que contienen sulfuro causa molestias por los olores. La concentración de olor de umbral del $H_2S$ en agua limpia está entre 0,025 y 0,25 µg/L. El $H_2S$ gaseoso es muy tóxico y ha cobrado la vida de numerosos trabajadores. A niveles tóxicos para los seres humanos, interfiere con el sistema olfativo, dando una falsa sensación de la ausencia segura de $H_2S$. Ataca a los metales directamente, e indirectamente ha causado una corrosión grave de las alcantarillas de hormigón porque se oxida biológicamente en presencia de oxígeno a $H_2SO_4$ en la pared de la tubería. El $H_2S$ disuelto es tóxico para los peces y otros organismos acuáticos.

El sulfuro de hidrógeno se combina con hierro y otros metales en sedimentos naturales y lodos para formar precipitados ligeramente solubles. El sulfuro ácido-volátil (AVS) es una clase importante de sulfuros metálicos en estos ambientes anóxicos. La determinación de las concentraciones de AVS se ha vuelto más frecuente porque se considera que AVS es una fase de unión clave para controlar la biodisponibilidad de metales tóxicos en sedimentos anóxicos.

El AVS típicamente se determina mediante un método de purga y trampa en el que se usa ácido clorhídrico para volatilizar AVS a temperatura ambiente. El sulfuro de hidrógeno producido se atrapa en una solución que absorbe zinc-acetato. Las concentraciones de AVS se miden por valoración yodométrica del ZnS precipitado en la trampa. Ciertos minerales, incluida la pirita de hierro, son parcialmente digeridos por los reactivos AVS a temperaturas elevadas, lo que puede ocasionar

una sobreestimación significativa de AVS. La pirita de hierro se puede digerir parcialmente en la medida de menos del 10% de la pirita total presente. La adición de cloruro de estaño ($SnCl_2$) evita la oxidación de sulfuros por cualquier hierro férrico liberado.

El yodo oxida el sulfuro en solución ácida. Una titulación basada en esta reacción es un método preciso para determinar el sulfuro en concentraciones superiores a 1 mg/L si no hay interferencias y si se evita la pérdida de $H_2S$. El método yodométrico es útil para estandarizar los métodos colorimétricos de azul de metileno y es adecuado para analizar muestras recién extraídas de pozos o manantiales. El método puede usarse para aguas residuales y agua parcialmente oxidada de manantiales de azufre si se eliminan primero las sustancias interferentes.

## 3.2 Interferencias

Tenga cuidado al preparar soluciones madre confiables de sulfuro para calibración y control de calidad. Se recomienda preparar los patrones de sulfuro a partir de cristales de sulfuro de sodio nonahidrato ($Na_2S.9H_2O$). Estos cristales generalmente tienen exceso de agua presente en la superficie, además de una capa de contaminación de los productos de oxidación (polisulfidas, poltionionatos y sulfato) de sulfuro que reaccionan con oxígeno atmosférico. Además, las soluciones de sulfuro son propensas a la oxidación preparada por oxígeno disuelto y atmosférico. Use agua reactiva para preparar estándares de sulfuro y diluciones de muestra. Degradar el agua con argón o nitrógeno. Adquiera la menor cantidad posible de estándares sólidos y no lo conserve durante más de 1 año. Preferiblemente manipule y almacene estándares de sulfuro sólido y soluciones madre en una bolsa de guantes con atmósfera inerte o caja de guantes para reducir la contaminación debida a la oxidación.
Preferiblemente elimine los cristales simples de $Na_2S.9H_2O$ del frasco de agente reactivo con pinzas no metálicas; enjuague rápidamente en agua reactiva desgasificada para eliminar la contaminación de la superficie. Seque el cristal seco con un pañuelo desechable, luego transfiéralo rápidamente a un frasco de pesaje tapado y tarado que contiene de 5 a 10 mL de agua de reactivo desgasificada. Repita el procedimiento hasta que la cantidad deseada de sulfuro de sodio esté en la botella de pesaje. Evite el exceso de agitación y la mezcla de la solución con el oxígeno atmosférico. Transfiera cuantitativamente y diluya todo el contenido del frasco de pesaje a un matraz volumétrico de tamaño apropiado con agua de reactivo desgasificada para preparar una solución madre de sulfuro de concentración conocida (3,75 g de $Na_2S.9H_2O$ diluido a un volumen final de 500 mL proporcionarán una solución madre de la cual 1,00 mL = 1,00 mg $S^{2-}$). Estandarice la solución madre usando el método yodométrico. Alternativamente, compre soluciones de reserva de sulfuro previamente certificadas. Verifique la concentración de solución stock diariamente usando el método yodométrico. Almacene la solución madre con espacio libre mínimo por no más de 1 semana.

## 4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

Recolecte muestras de agua con aireación mínima. Analice las muestras inmediatamente después de la recolección o conserve con solución de acetato de zinc para un análisis posterior. Para conservar una muestra para una determinación total de sulfuro, coloque las soluciones de acetato de zinc y de hidróxido de sodio en la botella de muestra antes de llenarla con muestra. Use 0,2 mL de solución de acetato de zinc 2N por cada 100 mL de muestra. Aumente el volumen de la solución de acetato de zinc si se espera que la concentración de sulfuro sea superior a 64 mg/L. El pH final debe ser de al menos 9. Agregue más NaOH si es necesario. Llene la botella por completo y selle.

Si es posible, almacene las muestras con sedimentos y lodos bajo atmósfera de nitrógeno. Almacene las muestras a 4°C o congeladas, y analice en 2 semanas (1 mes para las muestras congeladas) de la recolección. No liofilizar porque el sulfuro ácido volátil puede descomponerse como resultado de artefactos de oxidación.

## 5. MATERIAL Y EQUIPOS

- Titulador potenciométrico Metrohm 888 Titrando.
- Unidad intercambiable.
- Vidriería en general (buretas, Erlenmeyer, pipetas, etc).
- Agitador magnético y magnetos.
- Balanza analítica precisa.

## 6. REACTIVOS

- Acetato de Zinc 2N.
- Hidróxido de sodio (NaOH), 6 N.
- Ácido clorhídrico (HCl), 6N.
- Solución estándar de yodo; 0,0250N.
- Solución estándar de tiosulfato de sodio; 0,0250N.
- Dicromato de potasio 0.025N.
- $Na_2S.XH_2O$
- Almidón soluble.
- Ácido salicílico.
- Agua desionizada.

### *PREPARACIÓN DE REACTIVOS*

- **Acetato de zinc 2N**: Disuelva 220 g de acetato de cinc en 800 mL de agua desionizada, trasvase cuantitativamente a un balón aforado de 1000 mL y complete el volumen.

- **Hidróxido de Sodio (NaOH), 6N:** Agregue 240 g de NaOH en 900 mL de agua desionizada, deje enfriar la solución y luego trasvásela cuantitativamente a un balón aforado de 1000 mL y complete el volumen.
- **Ácido clorhídrico (HCl), 6N:** se toman 50 mL de HCl concentrado y se llevan a 100 mL en un balón aforado.
- **Solución estándar de yodo, 0.0250N:** disuelva 20 a 25 g de KI en un poco de agua y agregue 3,2 g de yodo. Después de que el yodo se haya disuelto, diluir a 1000 mL y estandarizar contra $Na_2S_2O_3$ 0,0250N.
- **Dicromato de potasio 0.025N:** Disolver 1,2259 g de K2Cr2O7, grado estándar primario previamente secado durante 2 h a 103ºC, en agua destilada y diluir a 1 000 mL en un balón volumétrico.
- **Solución estándar de tiosulfato de sodio, 0.0250N:** 6,205 g de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ disueltos en agua destilada. Añadir 1,5 mL de NaOH (0,4 g de NaOH) diluir a 1L. Este reactivo tiene que estandarizarse para comprobar su concentración, para estandarizar se toman 10 mL de dicromato de potasio 0.025N, 150 mL de agua destilada, 2 g de yoduro de potasio, 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado, se deja reposar 5 minutos en oscuridad y luego se titula con el tiosulfato de sodio hasta coloración transparente, la normalidad del tiosulfato de sodio se calcula con la siguiente fórmula:

***N=10x0,025/Volumen gastado***, donde el 0,025 corresponde a la normalidad del dicromato de potasio, este ensayo se debe hacer tres (3) veces y promediar los resultados.

- **Indicador Almidón:** disolver 2 g de almidón soluble y 0.2 g de ácido salicílico en 10 mL de agua desionizada caliente.
- **Solución madre:** disolver 0.75 g de $Na_2S.XH_2O$ en 100 mL de agua desionizada.

## 7. PROCEDIMIENTO

- Se realiza la titulación automática (potenciómetro) usando el titrino 888 de metrohm.
- Mida de una bureta a un matraz de 500 mL una cantidad de solución de yodo que se estime que es un exceso sobre la cantidad de sulfuro presente. Agregue agua destilada, si es necesario, para llevar el volumen a aproximadamente 20 mL. Agregar 2 mL de HCl 6N. Pipetee 200 mL de muestra en el matraz y descargue la muestra debajo de la superficie de la solución. Si el color del yodo desaparece, agregue más yodo hasta que el color permanezca. Realice una titulación con la solución de $Na_2S_2O_3$, y espere que el proceso termine.
- Si el sulfuro se precipitó con zinc y el ZnS se filtró (con un filtro previamente lavado y secado), devuelva el filtro con precipitado a la botella original y

añada aproximadamente 150 mL de agua. Agregue la solución de yodo y HCl y titule como en el paso anterior.

- Las condiciones de trabajo del titulador son:

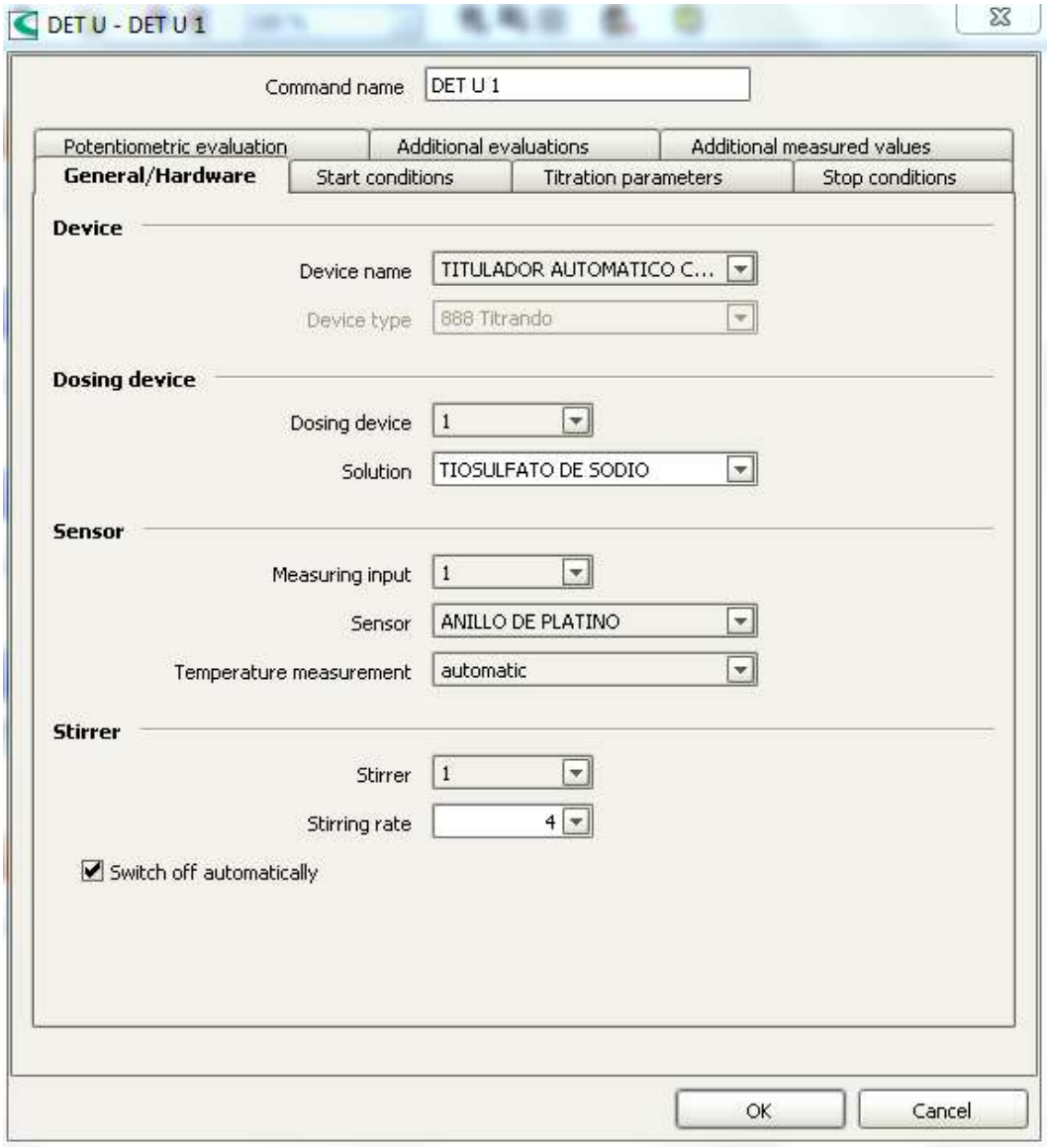



***Imagen 1.*** *Generalidades de titulación (Tipo, sensor, titulante, agitación).*

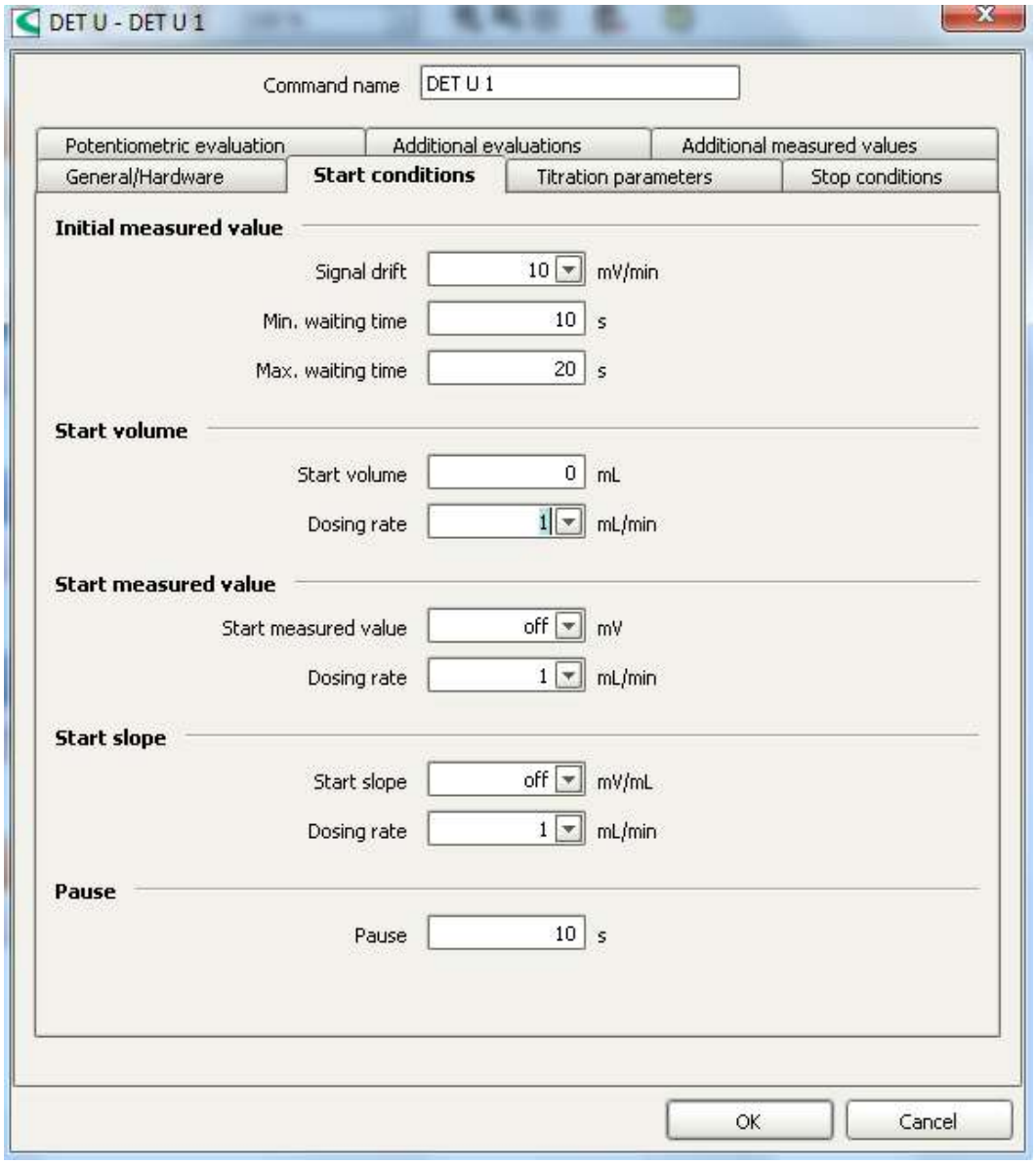



***Imagen 2.*** *Condiciones iniciales de titulación.*

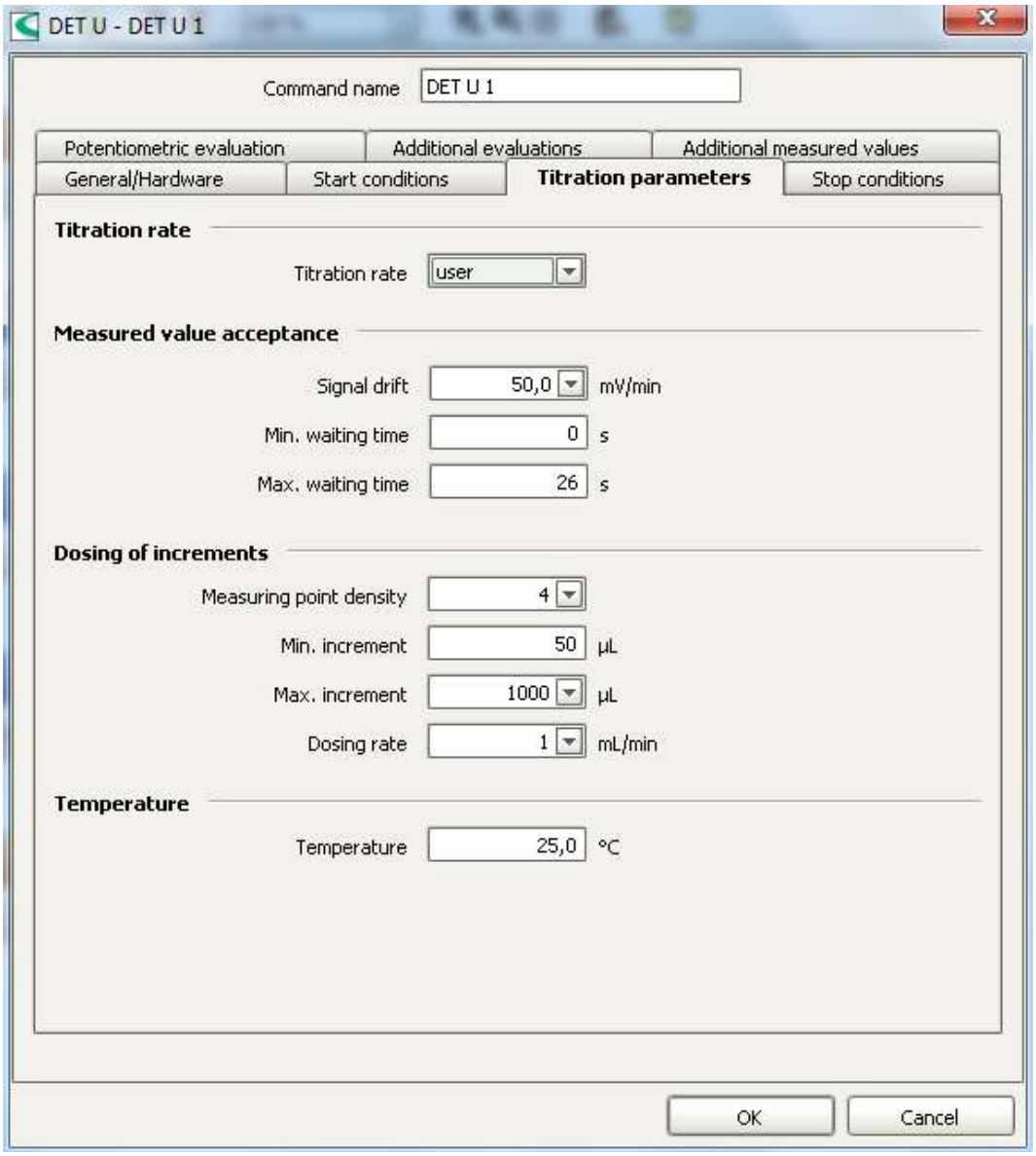
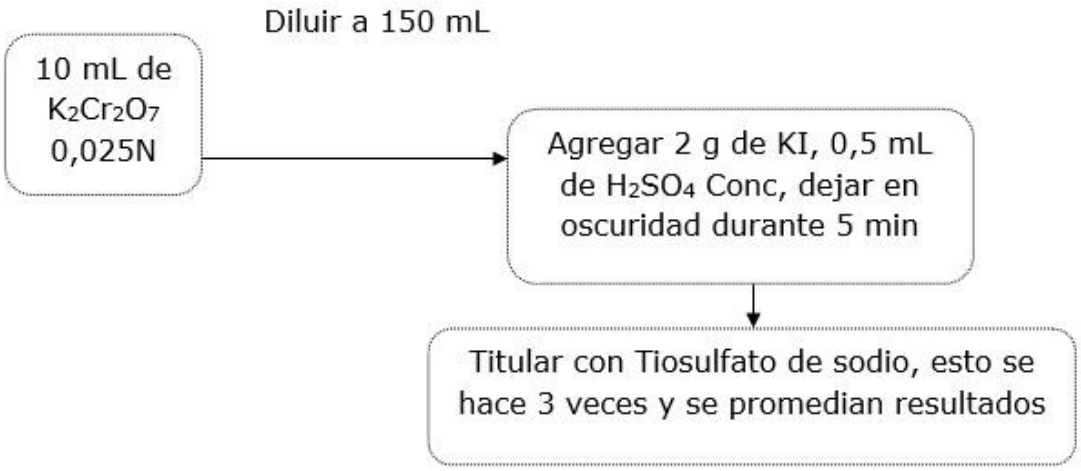


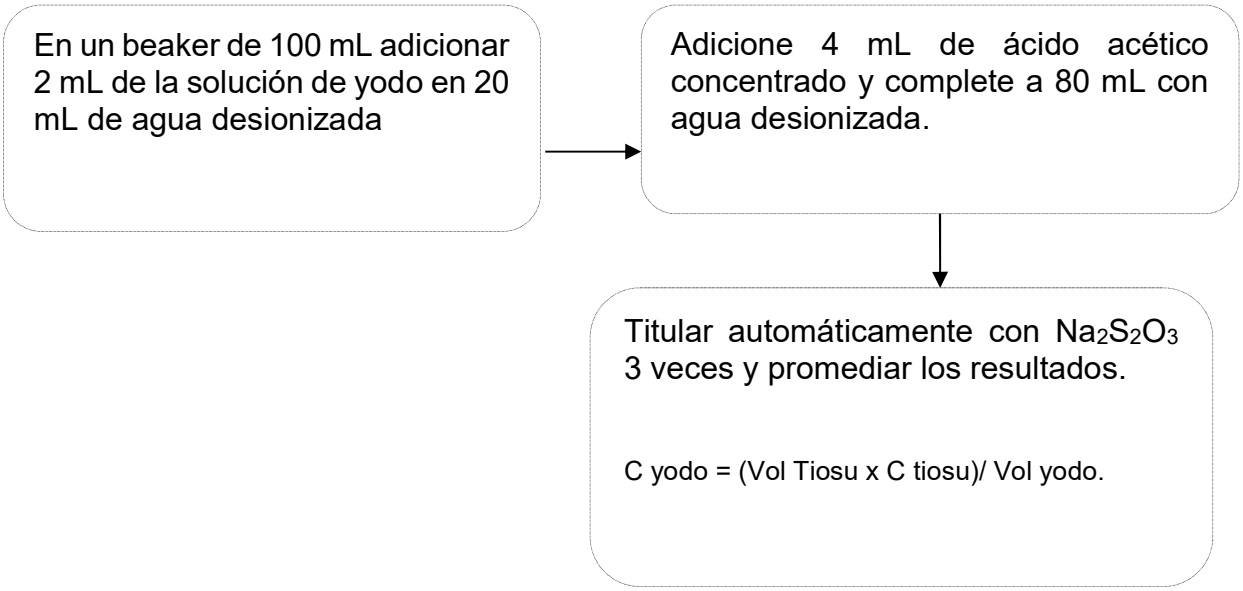

***Imagen 3.*** *Definición de parámetros para titulación automática.*

*ALGORITMOS*

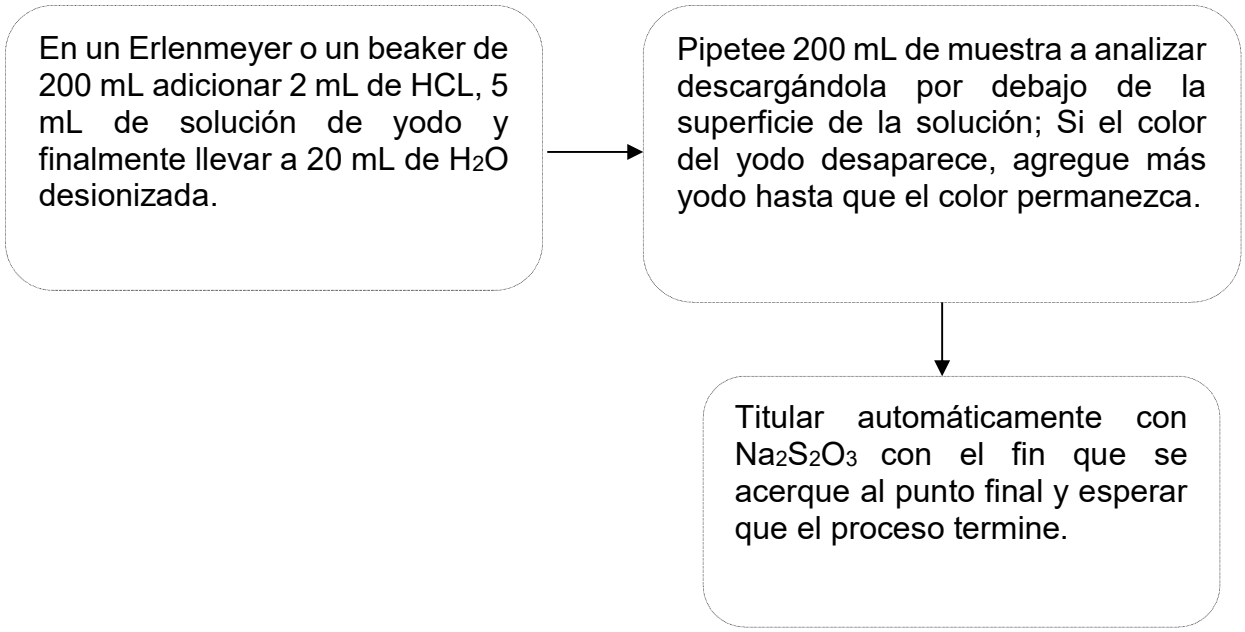
## ESTANDARIZACIÓN DEL TIOSULFATO




## ESTANDARIZACIÓN DEL YODO



**Titulación de muestras**




**Estandarización de la solución madre:** En un erlemneyer adicionar 200 mL de agua desionizada + 1 mL de la solución de yodo + 2 mL de HCl 6N, agitar suavemente, luego adicionar 3 gotas de la solución indicador de almidón, se tornará azul en presencia del yodo, luego con un gotero, adicione gota a gota la solución madre hasta que el color azul desaparezca y quede transparente. Repita la valoración con volúmenes de 5 y 10 mL de la solución de yodo.

Un mililitro de la solución de yodo de 0,0250 N reacciona con 0,4 mg $S^{2-}$:

Estimar los mg de $S^{2-}$ que reaccionan con un mililitro de la solución de yodo a concentración real así:

mg $S^{2-}$ reales = (C real/0.025) x 0.4

de la misma forma se calcula para 5 y 10 mL.

Concentración solución madre = (mg $S^{2-}$ reales)/(volumen de la valoración en litros)

Promedie las concentraciones calculadas.

## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Dónde:

$$\text{mg } S^{2-}/L = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16\,000}{\text{mL sample}}$$

A = mL solución de yodo,
B = normalidad de la solución de yodo,
C = mL de solución $Na_2S_2O_3$ y
D = normalidad de la solución $Na_2S_2O_3$

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Según capítulo 4020: B del Standard Methods Ed 24.

Se estandariza la solución de tiosulfato al menos una vez por mes.

Cada lote o cada 20 muestras se debe realizar y registrar en la captura de datos lo siguiente:

- Analizar un blanco, realizar una acción correctiva si su resultado es ≥ a la mitad del límite de cuantificación.
- Analizar un patrón de 1.0 mg $S^{2-}$/L. % Error aceptado ≤ 30%.
- Analizar un patrón de 15.0 mg $S^{2-}$/L. % Error aceptado ≤ 15%.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD ≤ 20%.
- Analizar una muestra por duplicado enriquecida con 5.0 mg $S^{2-}$/L. % Recuperación aceptado 70-130%. RPD ≤ 20%.
- Verificar la estandarización del tiosulfato, la diferencia no debe ser mayor del 10%.

## 10. MANTENIMIENTO

Es necesario el buen estado de los ductos de la bureta y mantenimiento general del pistón de la unidad intercambiable. El electrodo de platino debe mantener un buen volumen de KCL 3M en su interior, este volumen debe ser lo más constante posible ya que su variación implica un cambio en el potencial de medida.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps Wc, Braunt-Howland Eb, Baxter Te. Eds. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 24th Ed. Washington Dc: APHA PRESS;2023. Sección 4500 $S^{2-}$ F.

## 12. CONTROL DE CAMBIOS

| Fecha | Resolución | Versión | Detalle |
|---|---|---|---|
| 15/08/2018 | 300-03-10-23-1436 | 01 | Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-84: DETERMINACIÓN DE SULFUROS POR MÉTODO YODOMÉTRICO SM 4500-$S^{2-}$ F. |
| 14/02/2019 | 300-03-10-23-0169 | 02 | En la DESCRIPCIÓN del método, de acuerdo a la experimentación realizada en la verificación, se ajusta el alcance de éste, cambiando este párrafo: "Aplica para matrices acuosas marinas, superficiales, subterráneas, lluvias y potables" por el siguiente: "Este método aplica para matrices superficiales, subterráneas y residuales".<br>En la sección INSTRUMENTAL Y EQUIPOS se cambia el Titulador potenciométrico Metrohm 702 por el Titrando 888. Esto debido a la automatización del proceso titulométrico.<br>Se adiciona dentro de los REACTIVOS y la respectiva PREPARACIÓN DE REACTIVOS el Acetato de Zinc 2 N – como solución de fijación del analito; y se elimina la solución indicadora de almidón, debido a la automatización del proceso.<br>En la sección de PREPARACIÓN DE REACTIVOS se adiciona la especificación del Hidróxido de Sodio 6 N.<br>Debido a la automatización del proceso de titulación, en la sección PROCEDIMIENTO se cambia la titulación manual usando el Titrino 702, por la titulación automática (potenciómetro) usando el titrino 888 de metrohm. Además, se adicionan imágenes que indican las condiciones de trabajo del titulador (programación).<br>Se modifica todo lo referente a la sección de SEGUIMIENTO Y CONTROL, así: patrón de 0,02 y 0,2 respectivamente por 1,0 y 15, además de los respectivos porcentajes de error aceptados, de 50 y 10% a 30 y 15%. De igual manera se cambia la adición para la recuperación de 0,2 a 5 mg/L y su respectivo rango de aceptación de 80-120% a 70-110%, de acuerdo a las experimentaciones base de la verificación del método. |
| 19/11/2019 | 300-03-10-23-1429 | 03 | En la estructura del método se adiciona la sección 2 – ALCANCE, así: "Este método por determinación titulométrica es aplicable en las matrices acuosas: superficiales, subterráneas y residuales tanto industriales como domésticas, a partir de 1 mg/L (MRL determinado experimentalmente durante la verificación del método)".<br>Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-84 a D-7.2-45 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017. |
| 18/07/2020 | 300-03-10-23-0792 | 04 | Se incluye el procedimiento de estandarizar la solución de yodo y la solución madre. Se incluye la preparación del indicador de almidón. Se ajusta el criterio de recuperación a 70-130%. |
| 24/11/2023 | 300-03-10-23-2554 | 05 | Se ajusta la información actualizando al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. Ed. 24 de 2022. |
| 09/07/2025 | 100-03-10-23-1338 | 06 | Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023). |

**Última línea-------última línea------última línea**