



FONDONORMA

NORMA VENEZOLANA

AGUAS NATURALES, INDUSTRIALES Y RESIDUALES. DETERMINACIÓN DE SULFATO

FONDONORMA 2460:2005
(1^{ra} Revisión)



DECLARADA COMO NORMA VENEZOLANA COVENIN

FONDO PARA LA NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN DE LA CALIDAD

PRÓLOGO

La presente norma sustituye totalmente a la Norma **2460:1987 Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de sulfato**, fue revisada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización FONDONORMA **CT44 Calidad Ambiental**, por el Subcomité Técnico **SC1 Calidad de Agua** y siendo aprobada por FONDONORMA en la reunión del Consejo Superior N° **2005-06** de fecha **14/12/2005**.

En la revisión de esta norma participaron las siguientes entidades: M.A.R.N.R; M.S.D.S. (Dirección Ing. Sanitaria); PDVSA-INTEVEP; USB; Funsein; U.C.V; Consultoría Global de Sistemas, Gestión Integral del Ambiente, C. A.; CIEPE

**NORMA VENEZOLANA
AGUAS NATURALES, INDUSTRIALES
Y RESIDUALES. DETERMINACIÓN
DE SULFATO**

**FONDONORMA
2460:2005
(1^{ra} Revisión)**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana establece tres métodos de ensayo para la determinación de sulfatos en aguas naturales, industriales y residuales en las siguientes concentraciones:

1.1 Métodos A y B: para concentraciones mayores de 10 mg SO₄/l.

1.2 Método C: para concentraciones de 1 a 40 mg SO₄/l.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN 2634:2002 Aguas naturales, industriales y residuales. Definiciones.

COVENIN 2709:2002 Aguas naturales, industriales y residuales. Procedimientos para el muestreo.

3 MÉTODOS DE ENSAYO

3.1 Método A. Determinación gravimétrica con ignición del residuo.

3.1.1 Principio

El sulfato se precipita en medio de ácido clorhídrico como sulfato de bario (BaSO₄), mediante la adición de cloruro de bario (BaCl₂). La precipitación se lleva a cabo a una temperatura cercana a la de ebullición y luego de un periodo de digestión el precipitado es filtrado, lavado con agua destilada hasta que este libre de cloruro, calcinado y pesado como BaSO₄.

3.1.2 Interferencias

3.1.2.1 Interferencias que producen resultados por exceso: Material en suspensión, sílice, cloruro de bario precipitante, nitrato, sulfito y licores madres ocluidos en el precipitado; son los factores principales que conducen a errores positivos. El material en suspensión puede estar presente tanto en la muestra como en la solución precipitante; los silicatos solubles pueden convertirse en insolubles y el sulfito puede ser oxidado a sulfato durante el tratamiento de la muestra. El nitrato de bario, cloruro de bario y agua, están ocluidos en alguna medida con el sulfato de bario, aunque el agua es eliminada si la temperatura de ignición es lo suficientemente alta.

3.1.2.2 Interferencias que producen resultados por defecto: Los sulfatos de metales alcalinos frecuentemente producen resultados bajos. La oclusión de este tipo de sales en el sulfato de bario, causa la sustitución de un elemento de menor peso atómico que el bario en el precipitado. Adicionalmente los sulfatos ácidos de metales alcalinos, se descomponen al ser calentados. Los metales pesados tales como hierro y cromo, causan resultados bajos al interferir con la precipitación completa del sulfato de bario y por la formación de sulfatos de metales pesados. El sulfato de bario tiene una solubilidad pequeña, pero significativa, la cual se incrementa en presencia de ácido. Aún cuando es necesario un medio ácido para prevenir la precipitación de carbonatos y fosfatos de bario, es importante limitar su concentración para minimizar el efecto de solubilidad.

3.1.3 Aparatos y materiales

3.1.3.1 Baño de vapor.

3.1.3.2 Horno de secado, provisto de control termostático.

3.1.3.3 Mufia, con indicador de temperatura.

3.1.3.4 Desecador.

3.1.3.5 Balanza analítica, con una precisión de $\pm 0,1$ mg.

3.1.3.6 Equipo de filtración. Utilizar uno de los siguientes:

3.1.3.6.1 Papel de filtro sin cenizas, de acabado duro, lavado con ácido y porosidad adecuada para retener precipitados finos.

3.1.3.6.2 Filtro de membrana, con un tamaño de poro de aproximadamente $0,45 \mu\text{m}$.

3.1.3.7 Medidor de pH.

3.1.3.8 Material usual de laboratorio.

3.1.4 Reactivos

3.1.4.1 Solución indicadora de rojo de metilo: Disolver 100 mg de sal sódica de rojo de metilo en agua destilada y diluir a 100 ml.

3.1.4.2 Ácido clorhídrico, HCl (1+1)

3.1.4.3 Solución de cloruro de bario: Disolver 100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en un (1) l de agua destilada. Filtrar a través de membrana o papel de filtro antes de utilizar. Un (1) ml de esta solución puede precipitar aproximadamente 40 mg de sulfato.

3.1.4.4 Nitrato de plata –ácido nítrico: Disolver 8,5 g de AgNO_3 y 0,5 ml de HNO_3 concentrado en 500 ml de agua destilada.

3.1.4.5 Silicona líquida.

3.1.5 Preparación y conservación de las muestras

En presencia de materia orgánica, ciertas bacterias pueden reducir el sulfato a sulfuro. Para evitar esto, las muestras deben ser almacenadas a 4°C .

3.1.6 Procedimiento

3.1.6.1 Eliminación de sílice.

3.1.6.1.1 Si la concentración de sílice excede 25 mg/l, evaporar la muestra casi a sequedad en una cápsula de platino sobre un baño de vapor.

3.1.6.1.2 Agregar 1 ml de HCl (1+1), inclinar la cápsula y rotar hasta que el ácido entre en contacto con el residuo; continuar la evaporación hasta sequedad.

3.1.6.1.3 Completar el secado en una estufa a 180°C y si hay materia orgánica, calcinar el carbón sobre la llama de un mechero.

3.1.6.1.4 Humedecer el residuo con 2 ml de agua destilada y 1 ml de HCl, evaporar a sequedad en un baño de vapor.

3.1.6.1.5 Añadir 2 ml de HCl, transferir el residuo insoluble a un vaso con agua caliente y filtrar. Lavar la sílice insoluble con pequeñas porciones de agua destilada caliente. Combinar el filtrado con los lavados y desechar el residuo.

3.1.6.2 Precipitación de Sulfato de Bario.

3.1.6.2.1 Diluir o concentrar la muestra tratada de forma tal que contenga 50 mg de ión SO_4 en un volumen de 250 ml. Pueden tolerarse concentraciones menores de sulfato, si en la práctica se dificulta la reducción de volumen por evaporación. En el caso de aplicar concentración de la muestra, el volumen mínimo aceptable es de 150 ml.

3.1.6.2.2 Ajustar el pH entre 4,5 y 5,0 con HCl (1+1), usando un medidor de pH o indicador de rojo de metilo hasta viraje a color anaranjado. Agregar 2 ml de HCl adicionales.

3.1.6.2.3 Calentar la solución hasta ebullición, y mientras se agita suavemente agregar lentamente solución tibia de BaCl₂ hasta que la precipitación parezca ser completa, luego agregar 2 ml en exceso. Si la cantidad de precipitado es pequeña, agregar un total de 5 ml solución de BaCl₂. Digerir el precipitado de 80 a 90 °C, por un tiempo mínimo de 2 horas.

3.1.6.2.4 Filtración y pesada: Mezclar una pequeña cantidad de pulpa de papel de filtro sin cenizas con el BaSO₄ y filtrar a temperatura ambiente. La pulpa ayuda a la filtración y reduce la tendencia del precipitado a subir por las paredes del recipiente. Lavar el precipitado con pequeñas cantidades de agua destilada tibia hasta que los lavados estén libres de cloruro, esto será indicado al probar con solución de nitrato de plata-ácido nítrico. Colocar el filtro y el precipitado en un crisol de platino previamente pesado y calcinar a 800 °C durante una hora. No se debe permitir que el papel de filtro se encienda. Enfriar en un desecador y pesar.

NOTA 1: Si se filtra por membrana, se debe recubrir la superficie interna del equipo de filtración con silicona líquida, para evitar que el precipitado se adhiera.

3.1.7 Expresión de los resultados

3.1.7.1 Calcular el contenido de sulfato de la muestra de la siguiente manera:

$$\text{mg SO}_4^{2-}/\text{l}) = \frac{\text{mg BaSO}_4 \times 411,6}{\text{ml muestra}}$$

Donde:

mg SO₄²⁻/l): Miligramos de ión Sulfato.

mg BaSO₄: Miligramos de Sulfato de Bario pesados.

411,6: Factor de conversión (véase apartado 3.1.6.2.4).

ml de muestra: Volumen de muestra.

3.1.8 Precisión y Exactitud

Una muestra sintética con una concentración de 259 mg SO₄²⁻/l, 108 mg Ca²⁺/l, 82 mg Mg²⁺/l, 3,1 mg K⁺/l, 19,9 mg Na⁺/l, 241 mg Cl⁻/l, 0,250 mg NO₂⁻/l, 1,1 mg NO₃⁻/l y 42,5 mg de alcalinidad total/l (como NaHCO₃), fue analizada en 32 laboratorios por el método gravimétrico, con una desviación estándar relativa de 4,7 % y un error relativo de 1,9 %.

3.1.9 Informe

El informe debe contener lo siguiente:

3.1.9.1 Fecha de realización del ensayo.

3.1.9.2 Número y título de la Norma Venezolana consultada.

3.1.9.3 Identificación completa de la muestra.

3.1.9.4 Resultados obtenidos.

3.1.9.5 Nombre del analista.

3.1.9.6 Observaciones.

3.2 Método B. Determinación gravimétrica con secado del residuo

3.2.1 Principio

Véase apartado 3.1.1

3.2.2 Interferencias

Véase apartado 3.1.2.

3.2.3 Aparatos y materiales

3.2.3.1 Con excepción del papel de filtro, se requieren todos los equipos mencionados en 3.1.3.

3.2.3.2 Filtro de vidrio sinterizado, de porosidad fina ("F"), con un tamaño máximo de poro de 5 μm ó filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,45 μm .

3.2.3.3 Horno de vacío.

3.2.4 Reactivos

Véase apartado 3.1.4

3.2.5 Preparación y conservación de las muestras

Véase apartado 3.1.5.

3.2.6 Procedimiento

3.2.6.1 Eliminación de sílice.

Véase apartado 3.1.6.1.

3.2.6.2 Precipitación de sulfato de Bario.

Véase apartado 3.1.6.2.

3.2.6.3 Preparación de filtros.

3.2.6.3.1 Filtro de vidrio sinterizado: Secar hasta peso constante en una estufa mantenida a 105 °C o mayor. Enfriar en un desecador y pesar.

3.2.6.3.2 Filtro de membrana: Colocar la membrana sobre un pedazo de papel de filtro o un vidrio de reloj, y secar hasta peso constante (véase nota 2) en un horno de vacío, ajustado a una presión mínima de 85 kPa y temperatura de 80 °C. Esta operación también puede llevarse a cabo en una estufa convencional a 103 – 105 °C. Enfriar en un desecador y pesar la membrana.

NOTA 2: Se define como peso constante un cambio no mayor de 0,5 mg en dos operaciones sucesivas de calentamiento-enfriamiento en desecador y pesada.

3.2.6.3.3 Filtración y pesada: Filtrar el sulfato de bario a temperatura ambiente. Lavar el precipitado con varias porciones de agua destilada tibia hasta que los lavados estén libres de cloruros, indicado al probar con el reactivo $\text{AgNO}_3\text{-HNO}_3$. Si se utiliza filtro de membrana, añadir algunas gotas de silicona líquida a la suspensión antes de filtrar, para evitar la adherencia del precipitado a las paredes del equipo de filtración. Secar el filtro y el precipitado siguiendo el procedimiento indicado en la preparación de filtros (véase 3.2.6.3). Enfriar en un desecador y pesar.

3.2.7 Expresión de los resultados

Véase apartado 3.1.7.

3.2.8 Precisión

La precisión de este método no ha sido establecida.

3.2.9 Tiempo de análisis

Véase apartado 3.1.9.

3.2.10 Informe

Véase apartado 3.1.10.

3.3 Método C. Determinación turbidimétrica

3.3.1 Principio

El sulfato se precipita como sulfato de bario en medio de ácido acético, mediante la adición de cloruro de bario. La absorbancia de luz de la suspensión se mide utilizando un fotómetro, y la concentración del ión sulfato es determinada por comparación de la lectura con una curva patrón.

3.3.2 Interferencias

3.3.2.1 El color o presencia de materia suspendida en gran proporción, pueden interferir. Parte del material suspendido puede ser removido por filtración. Si la presencia de ambos es baja, en comparación con la concentración de ión sulfato su interferencia puede ser corregida como se indica en el apartado 3.3.5.4.

3.3.2.2 La sílice en concentraciones mayores de 500 mg/l interfiere. En aguas con alto contenido de materia orgánica, es posible que el sulfato de bario no precipite en forma satisfactoria.

3.3.2.3 Cuando las muestras contienen solamente ión sulfato, se formarán compuestos insolubles de bario bajo condiciones fuertemente ácidas. La determinación debe llevarse a cabo a temperatura ambiente; variaciones dentro de un rango de 10 °C, no causan un error apreciable.

3.3.3 Aparatos y materiales

3.3.3.1 Agitador magnético: se debe utilizar un agitador de velocidad constante y mantener la velocidad de agitación igual para patrones y muestras. Se debe usar el mismo tipo de barra magnética.

3.3.3.2 Fotómetro: Puede emplearse uno de los siguientes.

- Nefelómetro
- Espectrofotómetro: Capacidad para operar a 420nm, que permita una trayectoria de luz de 2,5 a 10 cm.
- Fotómetro de filtro: Equipado con un filtro violeta que posea una transmitancia máxima cercana a 420 nm y que permita una trayectoria de luz de 2,5 a 10 cm.

3.3.3.3 Cronómetro o temporizador eléctrico.

3.3.3.4 Espátula, con capacidad para 0,2 a 0,3 g.

3.3.4 Reactivos

3.3.4.1 Solución amortiguadora A: Disolver 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{-COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato de potasio (KNO_3) y 20 ml de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$, 99%) en 500 ml de agua destilada, diluir hasta un (1) l.

3.3.4.2 Solución amortiguadora B (requerida cuando la concentración de sulfato es menor de 10 mg/l). Disolver 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{-COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato de potasio (KNO_3), 0,111 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 20 ml de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$, 99%) en 500 ml de agua destilada, diluir hasta un (1) l.

3.3.4.3 Cloruro de bario (BaCl_2), en cristales de 20 a 30 mesh. Para lograr una estandarización satisfactoria, la uniformidad en la turbidez se obtiene con este rango de tamaño de granos y la solución amortiguadora apropiada.

3.3.4.4 Solución patrón de sulfato: 1,00 ml = 100 $\mu\text{g SO}_4/\text{l}$, se puede preparar como en 3.3.4.4.1 ó 3.3.4.4.2

3.3.4.4.1 Disolver 0,1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), en agua destilada y diluir a un (1) l.

3.3.4.4.2 Diluir 10,4 ml de solución patrón de ácido sulfúrico 0,0200 N, rigurosamente valorado, a 100 ml con agua destilada.

3.3.5 Procedimiento

3.3.5.1 Formación de la turbidez de sulfato de bario.

3.3.5.1.1 Medir 100 ml de muestra o un volumen apropiado y diluir con agua destilada hasta 100 ml.

3.3.5.1.2 Mezclar y agregar a un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

3.3.5.1.3 Agregar 20 ml de solución amortiguadora y mezclar con el agitador magnético. Durante la agitación agregar el contenido de una espátula de cristales de BaCl_2 y comenzar a contar el tiempo inmediatamente.

3.3.5.1.4 Agitar durante 60 ± 2 segundos a velocidad constante.

3.3.5.2 Medición de la turbidez de sulfato de bario.

Inmediatamente después de terminado el período de agitación, agregar la solución a la celda de absorción del fotómetro y medir la turbidez a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos. Registre la lectura máxima obtenida en este lapso.

3.3.5.3 Preparación de la curva de calibración

3.3.5.3.1 Preparar patrones en incrementos de 5 mg/l, en un intervalo de 0 a 40 mg/l de sulfato. A concentraciones mayores de 40 mg/l, disminuye la exactitud del método debido a que las suspensiones de BaSO_4 pierden estabilidad.

3.3.5.3.2 Se debe verificar la confiabilidad de la curva de calibración, mediante la lectura de un patrón como muestra, cada 3 ó 4 determinaciones.

3.3.5.3.3 Obtener la concentración de sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbidez con la curva de calibración preparada con patrones de sulfato, sometidos al mismo procedimiento.

3.3.5.4 Corrección por color y turbidez de la muestra.

Realizar las correcciones convenientes, a partir de la preparación de un blanco sin adición de cloruro de bario, como se indica en 3.3.6.

3.3.6 Expresión de resultados

3.3.6.1 Calcular la concentración de ión sulfato en la muestra de la siguiente manera:

$$\text{mg SO}_4^{2-}/\text{l} = \frac{A \times 1000}{B}$$

Donde:

A: Lectura en $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{l}$, a partir de la curva de calibración.

B: Volumen de muestra, ml.

NOTA: Cuando se utilice la solución amortiguadora A, determinar la concentración de sulfato a partir de la curva de calibración, una vez que se ha sustraído la absorbancia de la muestra, antes de la adición de cloruro de bario. En el caso de emplear la solución B, se debe sustraer la concentración de sulfato del blanco, del contenido de sulfato aparente de la muestra. Esto se debe a que la curva de calibración no se comporta en forma lineal, de modo que no es equivalente a sustraer la absorbancia del blanco, de la absorbancia de la muestra.

3.3.7 Precisión

Se realizaron análisis a una muestra con una concentración de $7,45 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$, y se obtuvo una desviación estándar de $0,13 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ y un coeficiente de variación de 1,7%. Dos muestras fortificadas con sulfato, arrojaron recuperaciones de 85 y 91%.

3.3.8 Informe

Véase apartado 3.1.10.

BIBLIOGRAFÍA

SM 4500- SO_4^{2-} - Sulfate. Standard Methods for the examination of water and wastewater 20th edition. 1998.

ASTM D 516-02. Standard Test Methods for Sulfate Ion in Water.

Participaron en la primera revisión de esta Norma: Alberdi, Rosario; Farkas, Maria Elena; Figuera, Juan; Gómez, Eumelia; Latouche, María; Plaza, Dorania; Sánchez, Cesar; Torrealba, Hely; Zabala, Yosmary

FONDONORMA
2460:2005

CATEGORÍA
B

FONDONORMA
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

BIBLIOTECA NACIONAL
PUBLICACIONES OFICIALES
CARACAS - VENEZUELA

publicación de:



Depósito Legal: If5552006553228

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

I.C.S: 13.060