

03.83.10

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA CON DETECTOR
EN FASE GASEOSA

Alto
Augusto Zonis y Enrique A. Rojo

Damián

APLICACION:

A las muestras del área 1000 N° 6, 7, 8, 12, 18, 26, 33, 34, 35, 36, 41, 44, 50, 51, 56, 57 y 58. A las del área 2000 N° 111, 112, 113, 114, 115, 117, 118 y 119

abril, 1983

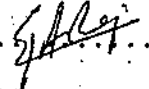
DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA CON DETECTOR EN
FASE GASEOSA

REVISION N°: 1

FECHA:

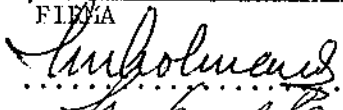
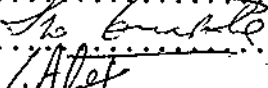
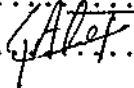
APLICACION: En el área 1000 a las muestras N° 6, 7, 8, 12, 18,
26, 33, 34, 35, 36, 41, 44, 50, 51, 56, 57 y 58.
En el área 2000 a las N° 111, 112, 113, 114, 115, 117, 118 y 119.

CONDICIONES DE VALIDEZ: Verificación del armado del equipo y
prueba por parte de los autores.

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
AUTORES		A. Zonis	
		E.A. Rojo	

SUPERVISOR:


E.A. Rojo

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
COMITE		M.A. Molinari	
DE		I. Matoska	
VERIFICACION...		E.A. Rojo	

APROBACION: FIRMA

ACLARACION

FECHA

DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA CON
DETECTOR EN FASE GASEOSA

A. Zonis y E.A. Rojo

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. INSTRUMENTAL Y EQUIPOS
 - 2.1. Detector
 - 2.2. Columna de extracción
 - 2.3. Bomba impulsora
 - 2.4. Patrón de calibración
 - 2.5. Caudalímetro
 - 2.6. Aire comprimido
 - 2.7. Varios
3. PUESTA EN FUNCIONAMIENTO
 - 3.1. Calibración de la bomba peristáltica
 - 3.2. Calibración del medidor "Ecolyzer"
4. PROCEDIMIENTO DE ANALISIS
5. PROCEDIMIENTO OPTATIVO DE CALIBRACION
6. APAGADO DEL INSTRUMENTO
7. MODIFICACIONES DEL METODO
8. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUCCION

El método está basado en la extracción del H_2S del agua por una corriente de aire, en la cual se determina su concentración mediante un detector para fase gaseosa. La extracción se realiza a contracorriente en una columna de vidrio rellena. Una adecuada elección de la relación de caudales de la muestra y del aire permite emplear la lectura de la escala en forma directa o mediante una relación sencilla.

Este método es aplicable para concentraciones de H_2S en agua de 0,1 mg/l a 10 mg/l, aunque este ámbito puede ser extendido a concentraciones mayores mediante el cambio de la relación de caudales.

2. INSTRUMENTAL Y EQUIPOS

En este capítulo se describe el instrumental y el equipo necesario para la determinación de H_2S en muestras líquidas.

2.1. Detector: Analizador de sulfuro de hidrógeno "Ecolyzer" serie 2000.

2.2. Columna de extracción: en las figs. 1, 2, 3 y 4 se muestra un esquema y los detalles del aparato que hace innecesaria una descripción más extensa.

2.3. Bomba impulsora: Bomba peristáltica "Masterflex" de Cole-Parmer, modelo 7014-10, con dos cabezales 7013. Es posible utilizar cualquier otro tipo de bomba impulsora de dos canales, que permita obtener caudales entre 1 ml/min y 20 ml/min.

2.4. Patrón de calibración: Cilindro marca "Eco-Span" conteniendo 25 µl/l de sulfuro de hidrógeno, con su correspondiente regulador.

2.5. Caudalímetro: Caudalímetro calibrado para aire con capacidad de 900 ml/min a media escala, marca "Matheson" o similar.

2.6. Aire comprimido: Cilindro conteniendo aire comprimido pureza 99 % con su correspondiente regulador.

2.7. Varios: Una probeta de 25 ml.

Un cronómetro.

Un soporte adecuado para la columna de extracción.

Solución de H_2SO_4 al 0,05 % v/v.

3. PUESTA EN FUNCIONAMIENTO

En este capítulo se describirán las operaciones necesarias previas a la realización de un análisis.

No se describirán aquí las operaciones de instalación ya que dependerán del lugar y del soporte asignado a tal efecto.

3.1. Calibración de la bomba peristáltica

Una vez armada la bomba peristáltica con sus dos cabezales (Ver Manual correspondiente), proseguir como sigue:

Asegurarse que el tubo utilizado es del mismo material para ambos canales de la bomba

- 3.1.1. Conectar a la línea de alimentación de 220 Volts C.A. la bomba peristáltica.
- 3.1.2. Encender y hacer circular agua destilada por los dos canales girando la perilla "SPEED" del módulo de control de la bomba peristáltica.
- 3.1.3. Ajustar la velocidad de la bomba para que el caudal en uno de los canales sea de (11 a 13) ml/min.
Medir con probeta de 25 ml de capacidad y con cronómetro durante 1 minuto.
Determinar por pesada en balanza granataria el volumen emitido.
- 3.1.4. Verificar el caudal obtenido en el otro canal.
Si las diferencias fuesen mayores de (0,1 a 0,2) ml/min, controlar el armado del equipo y el estado de los tubos.
- 3.1.5. Anotar al 0,1 ml el valor obtenido del caudal.
- 3.1.6. Apagar la bomba sin variar la posición del control de velocidad desconectando la alimentación eléctrica.
- 3.1.7. Conectar las salidas de ambos canales a la columna.

3.2. Calibración del medidor "Ecolyzer"

- 3.2.1. Asegurarse que el instrumento esté conectado a la red de 220 Volts C.A.
- 3.2.2. Verificar que la salida ubicada en la parte superior esté libre.

- 3.2.3. Verificar que no se encuentre obstruida la entrada señalada "INTAKE".
- 3.2.4. Llevar la llave "RANGE" a la posición "LOW".
- 3.2.5. Girar la perilla de encendido ubicada en el panel frontal a la posición "A". La aguja del medidor se ubicará en la zona "BAT-TEST".
- 3.2.6. Idem anterior girando a la posición "B". Si la aguja del medidor no se ubicara en la posición "BAT-TEST" para los puntos (3.2.5.) y (3.2.6) es la señal de la existe de un desperfecto electrónico que impedirá la utilización del instrumento. Consultar con el encargado de turno.
- 3.2.7. Girar la perilla de encendido a la posición "ZERO". Esperar un minuto. La aguja indicará "0". En caso contrario girar el tornillo "ZERO" con un destornillador aislado hasta conseguir la lectura indicada.
- 3.2.8. Llevar la perilla de encendido a la posición "ON". Comenzará a funcionar la bomba del instrumento.
- 3.2.9. Ajustar el flujo de entrada de aire, girando el tornillo "FLOW ADJUST" hasta que la bolilla del flotámetro indique 1,5 S.C.F.H. (Standard Cubic Feet Hour).
- 3.2.10. Tomar la bolsita de plástico de calibración que acompaña al "Ecolyzer", expulsar el aire de la bolsa por plegado y llenarla con el contenido del cilindro de 25 µl/l de H₂S "Eco-Span".

3.2.11. Rápidamente conectar la bolsa al "INTAKE".

3.2.12. El contenido de la bolsa en general alcanza para estabilizar la lectura del instrumento. Si esto no ocurriese, llenar nuevamente la bolsa y volver a conectar al "INTAKE". Si la aguja se desplazase del ámbito de medición (sobrepasase los 25 $\mu\text{l/l}$) llevar la llave "RANGE" a la posición "HIGH". En cuanto la lectura de la aguja sea estable, tomar un destornillador aislado y girar el tornillo "SPAN" hasta que el valor indicado por la aguja sea igual a la concentración de sulfuro de hidrógeno del cilindro "Eco-Span".

La calibración se debe realizar una vez al día, siempre y cuando vaya a utilizarse el instrumento.

Si se comprueba que la calibración del instrumento se mantiene estable por varios días, será posible espaciar el proceso de calibración a una o dos veces por semana.

3.2.13. Conectar "INTAKE" a la salida superior lateral de la columna de extracción.

3.2.14. Llevar a "OFF" la perilla de encendido.

En el detector "Ecolyzer" la escala está graduada en ppm equivalentes a $\mu\text{l/l}$ expresados en v/v.

PROCEDIMIENTO DE ANALISIS

- 4.1. Nivelar adecuadamente la columna de extracción con una plomada o nivel de burbuja u otro instrumento similar.
- 4.2. Aproximadamente una vez al mes se recomienda inundar la columna de extracción con agua destilada y dejar escurrir antes de proseguir. De esta manera se evitan canalizaciones del líquido que suceden cuando las bolitas de vidrio están secas y disminuyen la eficiencia de la columna.
- 4.3. Ya fijado el flujo de la bomba peristáltica se obtiene el valor del flujo de aire por medio de la siguiente fórmula:
$$F.G. = F.L. \times 72$$
donde:
F.G. = flujo de gas en ml/min
F.L. = flujo de líquido en ml/min
- 4.4. Se conecta el caudalímetro a la salida del manómetro del cilindro de aire y a la salida lateral inferior de la columna de extracción. Se abre el cilindro de aire y se ajusta el caudal hasta obtenerse el valor F.G. calculado anteriormente.
- 4.5. Se conecta la salida inferior de la columna (desagote) a un recipiente adecuado o a una conexión de desagüe.
- 4.6. La salida superior de la columna se llena hasta una campana.
- 4.7. Conectar las dos entradas de líquidos de la bomba peristáltica a un recipiente con agua destilada.

- 4.8. Conectar la bomba peristáltica y verificar que el líquido conducido por ambos canales se contacte adecuadamente al llegar a la cámara de mezclado de la columna. Ver figs. 2 y 4.
- 4.9. Llevar a "ON" la perilla de encendido del "Ecolyzer".
- 4.10. Verificar que el flujo de entrada al "Ecolyzer" sea 1,5 S.C.F.H. Si es necesario, ajustar.
- 4.11. Verificar que el desagote de la columna se efectúa libremente y que todas las uniones se realizaron correctamente.
- 4.12. Conectar uno de los canales de entrada a la bomba peristáltica al frasco donde se encuentra la solución de H_2SO_4 0,05 %.
- 4.13. Al otro canal se conecta la muestra incógnita (utilizar 50 ml como mínimo de muestra).
- 4.14. Verificar que la llave de "RANGE" se encuentre en posición "LOW".
- 4.15. Esperar 3 minutos. Si la aguja del detector se encuentra dentro de la escala de medición, anotar el valor indicado. El valor estará comprendido entre 0 y 25 $\mu l/l$.
Si la aguja se encuentra por encima del ámbito de medición, llevar "RANGE" a posición "HIGH".
Esperar 30 segundos y anotar el valor indicado por la aguja del detector. El valor hallado estará comprendido entre 25 y 100 $\mu l/l$.
- 4.16. Para las condiciones de análisis indicadas en este Manual, el resultado final de la determinación se obtiene de la siguiente fórmula:

$$Xmg/l = V.I. / 10$$

donde:

X mg/l = concentración de sulfuro de hidrógeno en la muestra incógnita expresada en mg/l.

V.I. = valor indicado por el "Ecolyzer" en $\mu\text{l/l}$.

- 4.17. Si se ha de realizar nuevas determinaciones sólo será necesario cambiar la muestra incógnita ya utilizada por una muestra incógnita nueva. Proceder desde (4.14) hasta (4.16).
- 4.18. Si no se deben realizar nuevas determinaciones, proceder al apagado del instrumento según sección (6).

5. PROCEDIMIENTO OPTATIVO DE CALIBRACION

En este capítulo se describirán los pasos a seguir para efectuar la calibración del detector "Ecolyzer" en caso de no disponerse de un cilindro "Eco-Span" de concentración conocida de sulfuro de hidrógeno.

- 5.1. Preparar un litro de solución de Na_2S en agua aproximadamente 1000 mg/l expresados como H_2S . Identificar la solución obtenida y almacenarla en un frasco color caramelo.

Valorar esta solución según la correspondiente técnica proporcionada en Manual aparte Q/AQ/AQ/M-11.

- 5.2. Ajustar el caudal de la bomba peristáltica a (1,2-1,5) ml/min. Anotar el valor obtenido.
- 5.3. Ajustar el caudal de aire al valor obtenido mediante la siguiente fórmula:

$$\text{F.G.} = \text{F.L.} \times 720$$

donde:

F.G. = flujo de gas en ml/min.

F.L. = flujo de líquido en ml/min (obtenido en 5.2.).

- 5.4. Tomar 2 ml de la solución valqrada obtenida en (5.1) y llevar a 100 ml con agua levemente alcalinizada en matraz aforado. La concentración de esta solución será de aproximadamente 20 mg/l. El valor exacto se obtendrá mediante la siguiente fórmula:

$$C \text{ mg/l} = \frac{\text{Conc. de A}}{50}$$

donde:

C mg/l = concentración de sulfuro de hidrógeno obtenida por dilución de la solución obtenida en (5.1).

Conc. de A = concentración de sulfuro de hidrógeno expresada en mg/l de la solución obtenida en (5.1).

- 5.5. Proceder desde (4.3) hasta (4.15) pero en este caso se sustituye la muestra por la solución recién obtenida en (5.4).

- 5.6. Esperar aproximadamente 3 minutos para que se estabilice la medición en el instrumento; si fuese necesario girar el tornillo "Span" hasta que el valor indicado por el medidor "Ecolyzer" coincida con "C mg/l".

- 5.7. Proceder según sección (4) para efectuar las correspondientes mediciones.

PRECAUCIONES

- 5.8. El agua con que se realizan las soluciones indicadas en (5.1) y (5.4) deberá estar ligeramente alcalinizada.

El método de obtener agua ligeramente alcalinizada es el siguiente: Se vierte unas gotas de fenolftaleína en el agua destinada a las diluciones y se agrega NaOH 0,1 N hasta obtener el viraje.

5.9. La solución de 1000 mg/l de Na_2S debe ser valorada una vez por semana.

5.10. La solución de 20 mg/l debe ser preparada inmediatamente antes de su utilización.

6. APAGADO DEL INSTRUMENTO

6.1. Sustituir la muestra y la solución de H_2SO_4 0,05 % por agua destilada y dejar circular durante 3 min.

6.2. Cerrar el cilindro de aire desde su válvula superior.

6.3. Desconectar la alimentación eléctrica de la bomba peristáltica.

6.4. Llevar la perilla de encendido del "Ecolyzer" a la posición "OFF".

NO DESCONECTAR DE LA RED DE 220 VOLTS EL "ECOLYZER", YA QUE, DE ESTA FORMA SE CONSERVAN A PLENA CARGA SUS BATERIAS. NO EXISTE EL RIESGO DE SOBRECARGA.

De esta forma todo el equipo de determinación de sulfuro de hidrógeno puede permanecer tiempo indefinido.

MODIFICACIONES DEL METODO

En el caso de no disponerse de un medidor "Ecolyzer" puede sustituirse por un detector "General Monitor" serie 2170 u otro detector apropiado. Con los dos detectores citados ("Ecolyzer" y "General Monitor") es conveniente al instalar el equipo, verificar la linealidad de respuesta del detector, empleando una serie de soluciones patrón de Na_2S . En el caso de emplearse un detector diferente a los indicados, esta verificación será indispensable. Este control se realizará según el método indicado en el capítulo 5.

Otra modificación que puede ensayarse es la acidificación por agregado de CO_2 al aire, en una concentración del 10 %. En este caso se emplea una bomba de un solo canal para la muestra.

No describiremos estas modificaciones ya que se encuentran detalladas en los dos informes indicados en las referencias bibliográficas.

El ámbito de medición puede extenderse a 100 mg/l empleando las siguientes modificaciones:

- Conectar a la bomba peristáltica cabezales 7013.
- Fijar caudales de muestra y solución de acidificación a (1,1-1,5) ml/min.
- Obtener el flujo de gas necesario multiplicando el valor obtenido en el paso anterior por 720.
- La lectura del instrumento en ppM corresponderá en forma directa a la concentración de sulfuro de hidrógeno en la muestra líquida expresada en mg/l.

8. BIBLIOGRAFIA

1. A.D. Zonis y E.A. Rojo; Determinación de sulfuro de hidrógeno en efluentes líquidos de la PMEAP con detector en fase gaseosa; PQ/Q/FQ-45, mayo 1979.
2. A.D. Zonis y E.A. Rojo; Determinación de sulfuro de hidrógeno en efluentes líquidos de la PMEAP con detector en fase gaseosa, Parte II, PQ/Q/FQ-62, octubre de 1981.

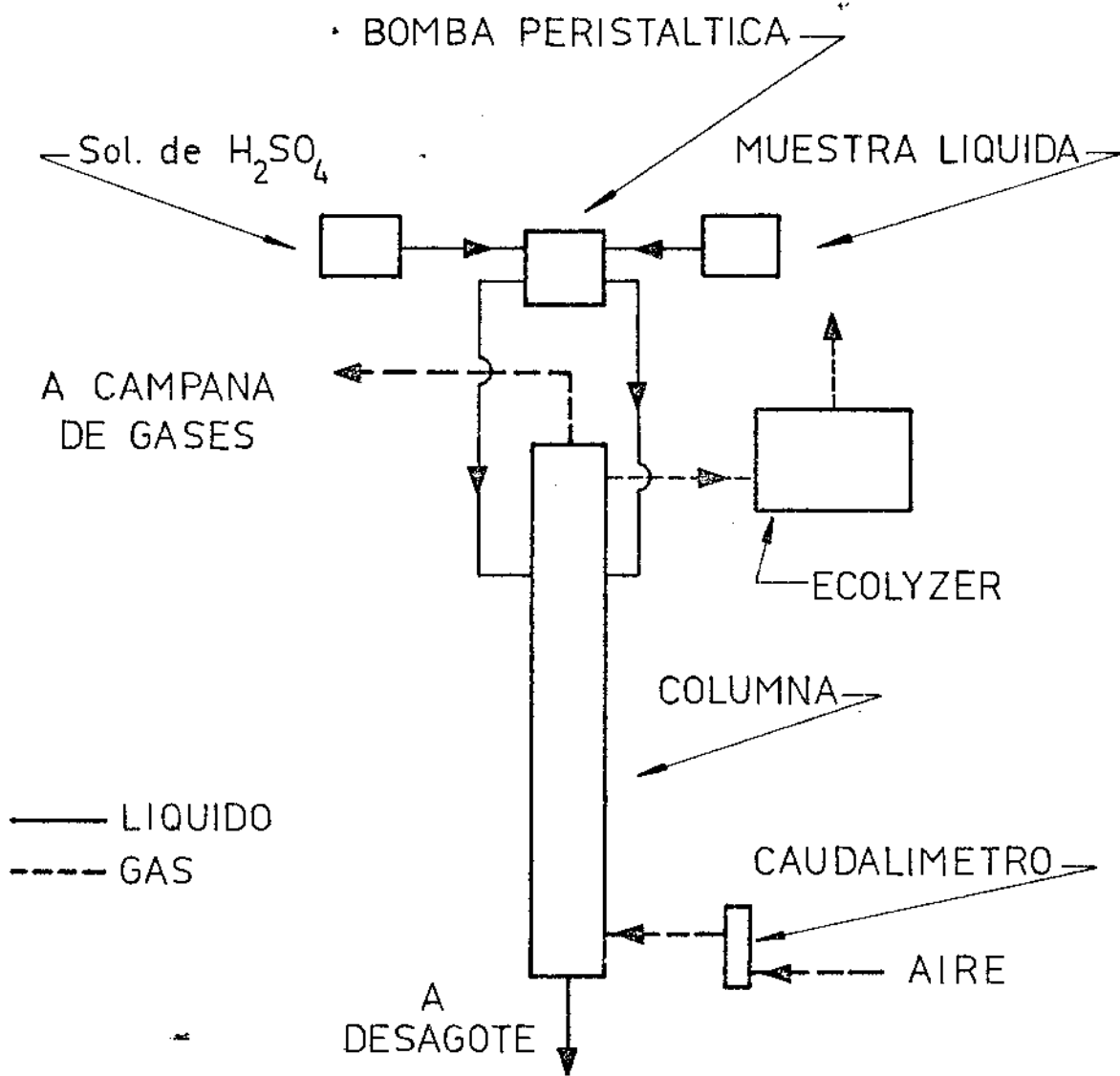


Figura 1: Esquema de conexión y circulación de flúidos

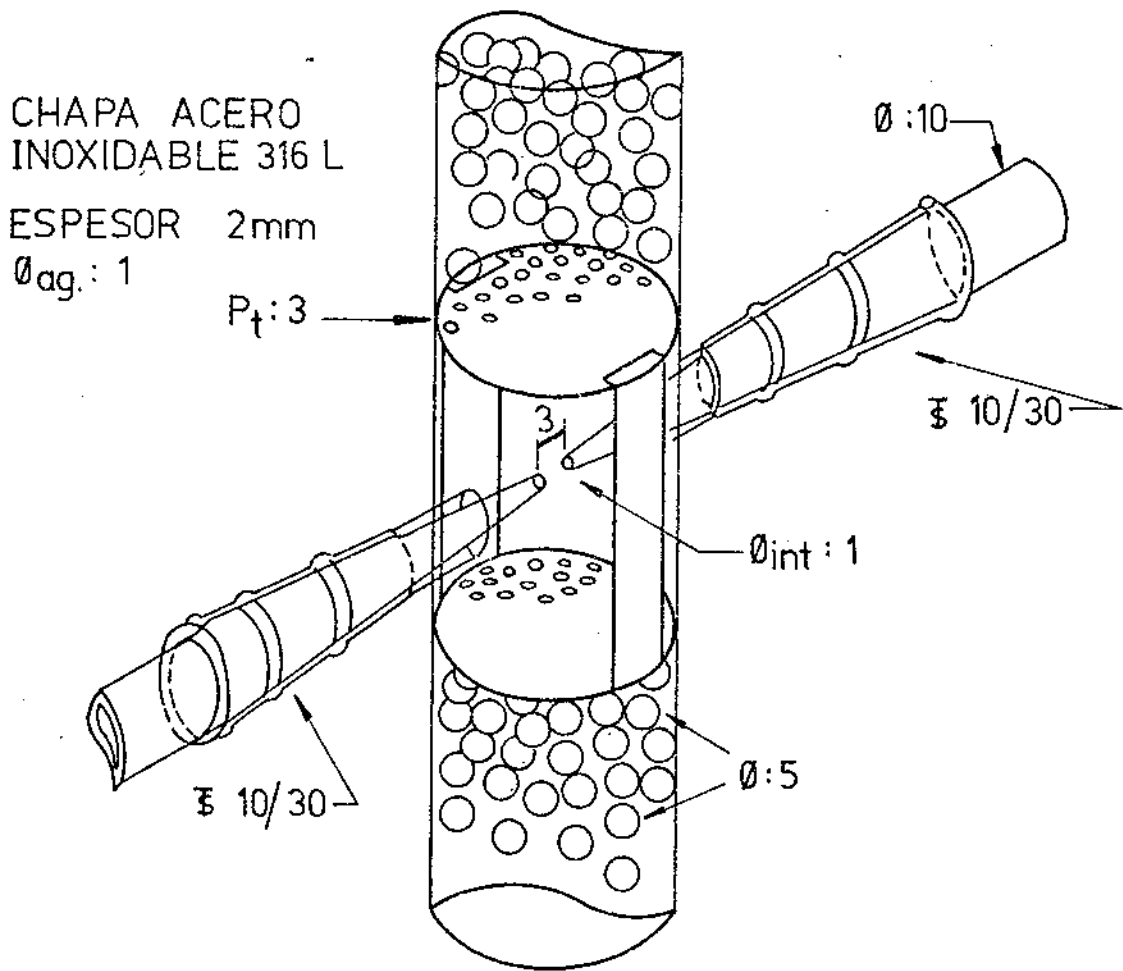


Figura 4: Detalle de la cámara de mezclado, medidas en mm