



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**VALIDACIÓN DE LA NORMA COVENIN PARA DETERMINAR H<sub>2</sub>S EN LA  
ATMOSFERA POR FORMACIÓN DE AZUL DE METILENO**

**Línea de investigación:  
Ecotoxicología y Química Ambiental**

Suficiencia Profesional para optar el Título profesional de Licenciado en  
Química

**Autora**

Pinedo Gonzales, Cynthia Melissa

**Asesor**

Lezama Vigo, Helmer Helí

ORCID: 0000-0003-0663-4752

**Jurado**

Castañeda Perez, Luz Genara

Barreto Yaya, Danilo Arturo

Yllanes Velarde Julia

**Lima - Perú**

**2025**



**OFICINA DE REPOSITORIO CIENTIFICO**

---

*“Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia”*

Lima, 19 de enero del 2021

**OFICIO N.° 0047-2021- ORC -BC-UNFV**

**Señor Magister**

**JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ MEJIA**

**Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática**

**Presente. -**

ASUNTO : PINEDO GONZALES CYNTHIA  
REFERENCIA : OFICIO N°0153-2021-FCNM-UNFV  
NT : 0644

Me dirijo a usted a fin de saludarlo cordialmente y en atención al documento de la referencia, se remite a su despacho el resultado del primer análisis de similitud URKUND correspondiente al trabajo presentado por la autora PINEDO GONZALES CYNTHIA, titulado: “VALIDACIÓN DE LA NORMA COVENIN PARA DETERMINAR H<sub>2</sub>S EN LA ATMÓSFERA POR FORMACIÓN DE AZÚL DE METILENO”.

La Oficina del Repositorio Científico informa a usted que el trabajo antes mencionado cumple con el porcentaje de similitud permitido, por lo que la **graduanda puede continuar con el trámite correspondiente**; posterior a la sustentación de la tesis, dicho documento debe ser remitido a esta dependencia adjuntando los formatos para su publicación, de acuerdo a lo establecido en el artículo 30º del Reglamento que norma el Repositorio Científico y uso del Software antiplagio de la UNFV.

Por otro lado, se recomienda comunicar a la autora de la tesis que debe revisar la estructura del trabajo de investigación en el Reglamento de Grados y Títulos de la UNFV aprobado con Resolución R. N° 2900-2018-CU-UNFV de fecha 25.06.18, y/o la Resolución N° 4211-2018-CU-UNFV de fecha 19.12.2018 según corresponda, al momento de remitir la tesis final para su publicación en Repositorio Institucional.

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente,



**VºBº DRA. ROSALVINA CAMPOS PÈREZ**  
**Jefa de la Biblioteca Central**



**DRA. YSABEL T. BEDON SORIA**  
**Jefa de la Oficina de Repositorio Científico**

YTBS/JOC



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**  
**VALIDACIÓN DE LA NORMA COVENIN PARA DETERMINAR H<sub>2</sub>S EN LA**  
**ATMOSFERA POR FORMACIÓN DE AZUL DE METILENO**

**Línea de investigación**

Ecotoxicología y Química Ambiental

Suficiencia Profesional para optar el Título profesional de Licenciado en Química

**Autora:**

Pinedo Gonzales, Cynthia Melissa

**Asesor:**

Lezama Vigo, Helmer Helí

ORCID: 0000-0003-0663-4752

**Jurado:**

Castañeda Perez, Luz Genara

Barreto Yaya, Danilo Arturo

Yllanes Velarde Julia

**Lima – Perú**

**2021**

## INDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>6</b>
1.1 Trayectoria del autor.....	7
1.2 Descripción de la empresa.....	8
1.3 Organigrama general de la empresa.....	9
1.4 Áreas y funciones desempeñadas.....	10
<b>II. DESCRIPCIÓN DE UNA ACTIVIDAD ESPECÍFICA.....</b>	<b>14</b>
2.1 Objetivos.....	14
2.2 Justificación.....	14
2.3 Bases teóricas sobre el tema de investigación.....	15
2.4 Tipo de trabajo de investigación.....	16
2.5 Variables.....	16
2.6 Población y muestra.....	16
2.7 Instrumentos.....	17
2.8 Reactivos.....	19
2.9 Procedimiento.....	27
2.10 Análisis de datos.....	28
2.11 Resultados.....	33
<b>III. APORTES MÁS DESTACABLES A LA EMPRESA / INSTITUCIÓN.....</b>	<b>42</b>
<b>IV. CONCLUSIONES.....</b>	<b>43</b>
<b>V. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>44</b>
<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>45</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1 Organigrama General.....</b>	<b>9</b>
<b>Figura 2 Espectrofotómetro SPECORD 200 - Analytic Jena .....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 3 Dilutor de gases SABIO 4010 .....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 4 Balón de gas de H<sub>2</sub>S.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 5 Reactivos para la preparación de la solución captadora de H<sub>2</sub>S .....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 6 Solución de trabajo de amina .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 7 Solución de Cloruro férrico .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 8 Solución madre de sulfuro sódico .....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 9 Solución de yodo .....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 10 Solución de tiosulfato de sodio .....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 11 Desarrollo de curva de calibración por formación de azul de metileno.....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 12 Gráfica de línea ajustada en Minitab .....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 13 Gráfica de Análisis de residuales en Minitab .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 14 Gráfica de Homogeneidad de varianzas en Minitab .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 15 Punto de muestreo. Vista por GPS .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 16 Tren de muestreo .....</b>	<b>41</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	<b>Diseño del ensayo para determinar linealidad del método .....</b>	<b>28</b>
<b>Tabla 2</b>	<b>Resultados para evaluación de la Robustez del método .....</b>	<b>31</b>
<b>Tabla 3</b>	<b>Diseño para determinar sensibilidad del método.....</b>	<b>31</b>
<b>Tabla 4</b>	<b>Concentraciones de H<sub>2</sub>S y sus absorbancias .....</b>	<b>33</b>
<b>Tabla 5</b>	<b>Parámetros del análisis de varianza obtenidos del programa MINITAB .....</b>	<b>35</b>
<b>Tabla 6</b>	<b>Parámetros de Robustez, obtenidos del programa MINITAB .....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 7</b>	<b>Resultados de sensibilidad del método.....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 8</b>	<b>Resultados de los límites en ug/muestra y ug/m<sup>3</sup> .....</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 9</b>	<b>Resultados de la muestra control con sal de sulfuro de sodio.....</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 10</b>	<b>Resultados de la muestra control con gas patrón .....</b>	<b>39</b>
<b>Tabla 11</b>	<b>Resultados del muestreo .....</b>	<b>40</b>

## RESUMEN

**Objetivo:** Evaluar la validez del método analítico para la determinación de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en aire mediante su reacción con N,N-dimetil-fenilendiamina dihidrocloruro y cloruro férrico, optimizando el procedimiento con la eliminación del arabinogalactano y su sustitución por N,N-dimetil-fenilendiamina oxalato. **Método:** El procedimiento consta de dos etapas: la reacción del  $\text{H}_2\text{S}$  con los reactivos mencionados durante 30 minutos y la medición de la coloración del azul de metileno a 660 nm. La linealidad se evaluó mediante el coeficiente de correlación ( $r$ ), y la veracidad se verificó comparando los resultados con muestras patrón de  $\text{H}_2\text{S}$  a tres concentraciones (2.32  $\mu\text{g}$ , 5.70  $\mu\text{g}$  y 9.28  $\mu\text{g}$ ), preparadas a partir de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Se aplicó la prueba  $t$  de una muestra y se realizaron ensayos de robustez evaluando el flujo y tiempo de captación, así como la presencia de arabinogalactano. **Resultados:** El coeficiente de correlación ( $r = 0.99988$ ) confirmó la linealidad. Los valores de  $p$  obtenidos fueron mayores a 0.05 para ambos analistas en los tres niveles de concentración, indicando que los resultados no difieren estadísticamente de los valores de referencia. En la evaluación de robustez, las variables analizadas no generaron un impacto significativo ( $p = 0.226$ ), confirmando la estabilidad del método. **Conclusiones:** El método basado en la formación de azul de metileno en solución absorbente de sulfato de cadmio es confiable, lineal y preciso. La eliminación del arabinogalactano y el uso de N,N-dimetil-fenilendiamina oxalato no afectan la precisión ni exactitud, optimizando el procedimiento sin comprometer su desempeño.

*Palabras clave:* N,N-dimetil-fenilendiamina dihidrocloruro, cloruro férrico, sulfuro de cadmio

## ABSTRACT

**Objective:** To evaluate the validity of an analytical method for determining hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in air through its reaction with N,N-dimethyl-phenylenediamine dihydrochloride and ferric chloride, optimizing the procedure by eliminating arabinogalactan and replacing it with N,N-dimethyl-phenylenediamine oxalate. **Method:** The procedure involves two stages: the reaction of  $\text{H}_2\text{S}$  with the reagents for 30 minutes and measurement of the resulting methylene blue coloration at 660 nm. Linearity was assessed using the correlation coefficient ( $r$ ), and accuracy was verified by comparing results with  $\text{H}_2\text{S}$  standards at three concentration levels (2.32  $\mu\text{g}$ , 5.70  $\mu\text{g}$ , and 9.28  $\mu\text{g}$ ), prepared from  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A one-sample t-test was applied, and robustness was evaluated by varying capture flow rate, capture time, and presence of arabinogalactan. **Results:** The correlation coefficient ( $r = 0.99988$ ) confirmed excellent linearity. P-values from the t-test were greater than 0.05 across all levels and both analysts, indicating no significant difference from reference values. Robustness tests showed no significant effect of the evaluated variables ( $p = 0.226$ ), confirming method stability under varying conditions. **Conclusions:** The analytical method based on methylene blue formation in cadmium sulfate absorbing solution is reliable, linear, and accurate. Removing arabinogalactan and using N,N-dimethyl-phenylenediamine oxalate as the coloring reagent does not compromise precision or accuracy, allowing methodological optimization without affecting performance.

*Keywords:* N,N-dimethyl-phenylenediamine dihydrochloride, ferric chloride, cadmium sulfide



## I. INTRODUCCIÓN

Se reconoce el sulfuro de hidrógeno como un gas, más denso que el aire, es inflamable, incoloro, tóxico, odorífero: su olor es el de materia orgánica en descomposición, similar al olor de los huevos podridos. Presenta propiedades fisicoquímicas que hacen que este gas sea altamente peligroso principalmente para nuestra salud. A partir de 0.13 ppm el H<sub>2</sub>S se puede comenzar a oler, pero a 100 ppm sobresatura el olfato y ya no se huele, debido a esto lo encontramos formando una mezcla homogénea con el aire, dificultando determinar su presencia cuando está presente en la baja atmosfera. Se encuentra de forma natural en petróleo, gas natural, gases emitidos en procesos asociados a fenómenos volcánicos y manantiales de aguas termales. Se puede generar por descomposición de la materia orgánica existente en condiciones anaerobias y por la acción de bacterias. Es extremadamente nocivo para la salud. Bastan 20-50 partes por millón (ppm) en el aire para causar un malestar agudo que conlleva a la asfixia y a la muerte por sobreexposición.

En este sentido, el Gobierno Peruano ha adoptado medidas de carácter normativo y político para minimizar y controlar los efectos negativos de las emisiones gaseosas y garantizar el cumplimiento de las normas sobre calidad ambiental. El estado peruano publicó el 24-06-2001 el decreto supremo N° 074-2001-PCM Reglamento de estándares nacionales de calidad ambiental del aire con la finalidad de proteger la salud de las personas, en la misma menciona al sulfuro de hidrógeno como un estándar primario de calidad de aire que debe ser monitoreado con cierta frecuencia y el cual ha sido derogado para dar validez al nuevo Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM - Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire y establecen Disposiciones Complementarias con fecha 2017-06-07.

Partiendo de esta problemática se procedió a evaluar una técnica analítica cuantitativa para determinar sulfuro de hidrógeno en aire, con la finalidad de cumplir con la exigencia del DS 003-

2017-MINAM (Tiempo de Muestreo  $\text{H}_2\text{S}$ : 24 horas), y demostrar que el método presentado es veraz para determinar sulfuro de hidrógeno en el aire.

El presente trabajo describe la evaluación y validación de un método ensayo para la determinación de sulfuro de hidrógeno en la atmosfera que sea preciso, confiable y representativo del entorno a evaluar, adecuando el procedimiento analítico a las exigencias de la legislación peruana actual. Dicho Trabajo fue realizado para la empresa Servicios Generales Analíticos S.A., empresa donde actualmente estoy laborando y en la que he formado una experiencia de analista químico por cerca de 6 años siendo parte del equipo encargado del diseño y desarrollo de la investigación que se expone en este trabajo.

## **1.1 Trayectoria del autor**

**02/09/2019 – 16/04/2021**

SERVICIOS ANALÍTICOS GENERALES S.A.C, Lima

Área: Soporte Estadístico

Puesto: Analista de Soporte Estadístico

**16/07/2016 – 31/08/2019**

SERVICIOS ANALÍTICOS GENERALES S.A.C, Lima

Área: Laboratorio Químico

Puesto: Supervisor de Laboratorio Fisicoquímico

**16/01/2016 – 15/07/2016**

SERVICIOS ANALÍTICOS GENERALES S.A.C, Lima

Área: Laboratorio Químico

Puesto: Asistente de Laboratorio Químico

**01/05/2011 – 15/01/2016**

SERVICIOS ANALÍTICOS GENERALES S.A.C, Lima

Área: Laboratorio Químico

Puesto: Analista de Laboratorio Fisicoquímico

## **1.2 Descripción de la empresa**

Servicios Analíticos Generales S.A.C. (SAG) es una entidad privada dedicada a la prestación de servicios de análisis y monitoreos ambientales, consolidándose como uno de los laboratorios de referencia en la zona metropolitana de Lima. Su sede principal se ubica en la urbanización Chacra Ríos Norte, desde donde brinda soporte técnico a diversos sectores productivos y entidades públicas que requieren resultados precisos. La empresa atiende necesidades analíticas relacionadas con calidad ambiental, control sanitario, industria alimentaria, minería, construcción, salud ocupacional y otros campos.

La organización ofrece una atención integral que abarca múltiples áreas de ensayo, entre ellas análisis químico, microbiológico, parasitológico, hidrobiológico, toxicología y evaluación de materiales. SAG cuenta con acreditación bajo la norma ISO/IEC 17025:2017, lo cual garantiza la competencia técnica de sus laboratorios y el cumplimiento de estándares internacionales en los métodos de ensayos, equipos, procedimientos y aseguramiento de la validez de los resultados aplicado.

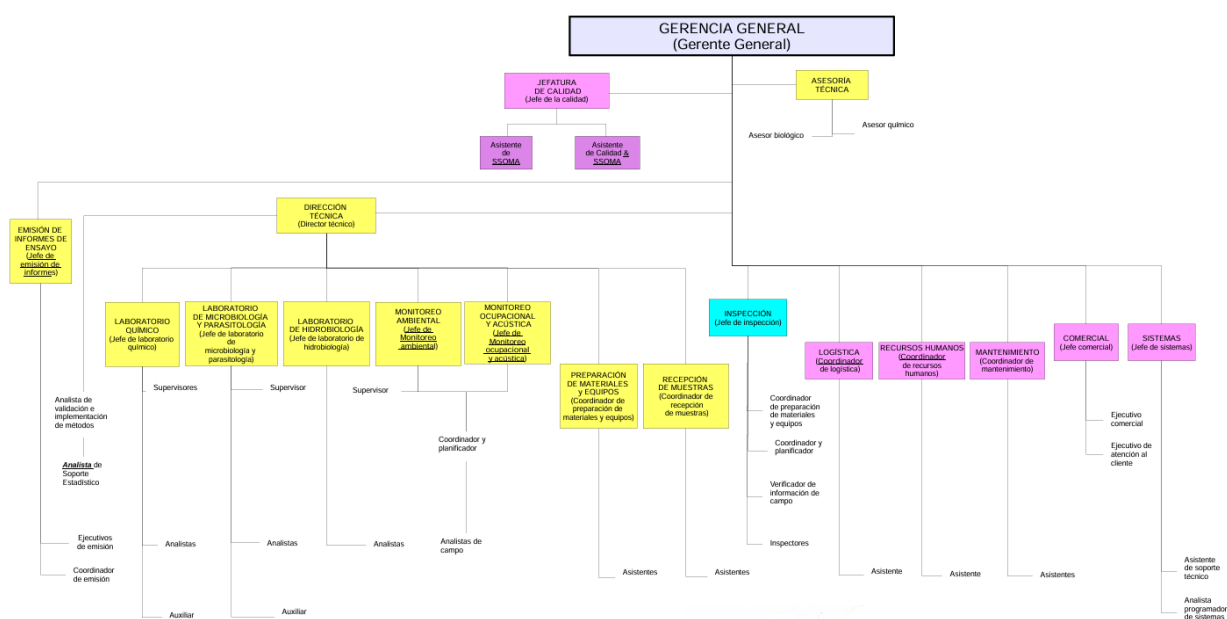
Se desarrollan análisis de matrices como agua, suelo, aire, superficies, materiales de construcción y materiales de interés sanitario. Cada área del laboratorio participa en las etapas del proceso pre-analítico, analítico y post-analítico, asegurando la trazabilidad y confiabilidad de los resultados. Estos estudios comprenden determinaciones bioquímicas, microbiológicas, fisicoquímicas y de caracterización especializada, orientadas al diagnóstico ambiental, la vigilancia sanitaria y el cumplimiento regulatorio peruano.

El funcionamiento de la empresa se sustenta en una estructura organizacional conformada por profesionales capacitados, infraestructura adecuada y equipamiento técnico moderno. Todo ello se articula mediante un sistema de gestión basado en la mejora continua, lo que ha permitido a Servicios Analíticos Generales S.A.C. consolidarse como una institución sólida y confiable en el ámbito de los servicios de análisis y muestreo ambiental en el país.

### 1.3 Organigrama general de la empresa

**Figura 1**

*Organigrama General*



## **1.4 Áreas y funciones desempeñadas**

### **Área de Soporte Estadístico**

#### **Funciones:**

- Realizar las evaluaciones estadísticas y elaboración de informes de las competencias técnicas de los analistas químicos para los ensayos químicos.
- Realizar la estimación de incertidumbre de la medición para los ensayos fisicoquímicos con su respectivo informe.
- Calcular y realizar los informes de los límites de detección y cuantificación de los métodos de ensayos fisicoquímicos.
- Realizar el cálculo de límites de control de las cartas de veracidad y precisión de los métodos de ensayos que apliquen.
- Realizar el cálculo de los parámetros de desempeño y elaboración de informes de validación de los métodos fisicoquímicos ya implementados.
- Responsable de gestionar las pruebas de aptitud y su evaluación de resultados.

### **Área de Laboratorio Químico - Supervisor de Laboratorio Fisicoquímico**

#### **Funciones**

- Supervisar la ejecución de los ensayos fisicoquímicos, así como registrar las actividades de supervisión por analista.
- Velar que las muestras que ingresan al laboratorio se manipulen correctamente, se almacenen y conserven correctamente hasta su disposición final.
- Verificar que los reactivos y soluciones preparadas se encuentren vigentes y lleven rotulado la concentración, condiciones y demás ítems que indique la etiqueta de reactivos.

- Hacer que se cumpla los procedimientos aplicados a su área y las funciones por parte del personal bajo su cargo.
- Realizar capacitaciones de los procedimientos e instructivos que están inmersos dentro de sus funciones.
- Realizar la actualización y difusión de los documentos del SGC concerniente a las actividades del laboratorio químico.
- Dar conformidad a la desviación de métodos que no representen peligro para la confiabilidad de resultados en ensayos fisicoquímicos.
- Verificar que se proporcione tanto al personal analista como al auxiliar de su área: reactivos, equipos y materiales.
- Verificar el cumplimiento de las Buenas Prácticas de Laboratorio por parte de los analistas de laboratorio químico.
- Velar por el adecuado funcionamiento de los equipos y materiales empleados para la realización de los ensayos químicos, así como también de la infraestructura de las áreas.
- Analizar los datos de gráficos de control como primer nivel de supervisión.
- Revisar los resultados emitidos por los analistas de fisicoquímica como tercer nivel de supervisión.
- Elaborar el resumen de autorización de analistas en ejecución de ensayos y manejo de equipos.
- Coordinar la implementación y/o validaciones de métodos de ensayo.
- Establecer los criterios de aseguramiento de la calidad para los ensayos fisicoquímicos.

### **Área de Laboratorio Químico - Asistente de Laboratorio Químico**

## **Funciones**

- Preparar materiales, reactivos y soluciones necesarias para los análisis fisicoquímicos, siguiendo procedimientos normalizados y cumpliendo con las normas de seguridad.
- Apoyar en la calibración y verificación básica de equipos de medición bajo supervisión, de acuerdo con los procedimientos establecidos.
- Clasificar, almacenar y rotular adecuadamente los reactivos químicos, respetando las hojas de seguridad y condiciones de almacenamiento.
- Apoyar en el control de inventarios de reactivos, materiales y equipos, informando oportunamente sobre necesidades de adquisición.
- Colaborar en la segregación, neutralización y disposición de residuos peligrosos, según los procedimientos internos del laboratorio.
- Apoyar en auditorías, inspecciones y procesos de mejora, proporcionando información técnica cuando se requiera.
- Informar inmediatamente al Jefe de Laboratorio sobre cualquier anomalía, falla de equipos, resultados atípicos o riesgos identificados.
- Apoyar en la elaboración y actualización de procedimientos técnicos, instructivos y registros del laboratorio.

## **Área de Laboratorio Químico - Analista de Laboratorio Fisicoquímico**

### **Funciones**

- Ejecutar los métodos de ensayos fisicoquímicos en las matrices de agua, suelos, aires y emisiones gaseosas.

- Realizar los ensayos necesarios para el aseguramiento de la calidad de resultados, los ensayos destinados para evaluar su competencia técnica, así como los ensayos para establecer los criterios de aseguramiento de la calidad.
- Realizar sus cálculos de resultados como primer nivel de supervisión verificando que sus resultados se encuentren dentro de los criterios de aceptación de aseguramiento de la calidad establecidos para cada ensayo.
- Operar, verificar y controlar el correcto funcionamiento de los equipos e instrumentos de medición asignados, reportando cualquier desviación o anomalía.
- Registrar de manera clara, completa y oportuna todos los datos de ensayo en los formatos físicos y/o digitales establecidas por el laboratorio.
- Participar en la validación, verificación y estandarización de métodos de ensayo fisicoquímicos.
- Ejecutar controles de calidad internos como blancos, duplicados, estándares de control, curvas de calibración y reproducibilidad.
- Custodiar las muestras durante todo el proceso analítico, asegurando su correcta identificación, conservación y trazabilidad.
- Participar en programas de ensayos de aptitud, intercomparaciones y evaluaciones de desempeño técnico.
- Apoyar en auditorías internas, externas y procesos de acreditación del laboratorio.
- Proponer mejoras técnicas a los métodos de ensayo y procesos analíticos del laboratorio.



## **II. DESCRIPCIÓN DE UNA ACTIVIDAD ESPECÍFICA**

Este capítulo tiene como finalidad presentar el trabajo titulado: **VALIDACIÓN DE LA NORMA COVENIN PARA DETERMINAR H<sub>2</sub>S EN LA ATMÓSFERA POR FORMACIÓN DE AZUL DE METILENO**

El desarrollo de esta implementación Teórico experimental se desarrolló entre los meses de febrero a junio del 2016 y fue realizada en las locaciones de un laboratorio acreditado bajo la norma internacional ISO 17025, ubicada en el área metropolitana de Lima, Departamento de Lima, Perú. La toma de muestra se realizó en un local contiguo a una empresa de curtiembres ubicada en el distrito de San Juan de Miraflores, Departamento de Lima.

### **2.1 Objetivos**

#### **2.1.1 *Objetivos generales***

**2.1.1.1** Evaluar un método espectroscópico UV-VIS para cuantificar H<sub>2</sub>S en el aire.

#### **2.1.2 *Objetivos específicos***

**2.1.2.1** Analizar estadísticamente los datos para establecer la eficacia y fiabilidad de los resultados obtenidos.

**2.1.2.2** Evaluar la factibilidad de usar patrones gaseosos para la comprobación de la curva de calibrado comparándola con la sal de sulfuro de sodio nonahidratado.

**2.1.2.3** Analizar el mecanismo de reacción, en la formación del complejo de azul de metileno.

### **2.2 Justificación**

Debido a la alta toxicidad del H<sub>2</sub>S que puede provocar, principalmente dificultades respiratorias en las personas, los gobiernos han adoptado medidas de carácter normativo y político para minimizar y controlar los efectos negativos de las emisiones gaseosas y garantizar el

cumplimiento de las normas sobre calidad ambiental. En ese sentido, el estado peruano promulgó el Reglamento de estándares nacionales de calidad ambiental del aire bajo el Decreto Supremo N° DS 003-2017-MINAM, donde lista diferentes gases contaminantes, en la cual se incluye al  $H_2S$ , que deben ser monitoreados periódicamente. Por ello, se ha visto por conveniente desarrollar una técnica analítica para determinar sulfuro de hidrógeno en aire (Tiempo de muestreo  $H_2S$ : 24 horas) con la finalidad de cumplir con la exigencia del DS 003-2017-MINAM.

### **2.3 Bases teóricas sobre el tema de investigación**

El método se lleva a cabo en dos pasos. Reacción por 30 minutos del N, N-dimetil-fenilendiamina dihidrocloruro y cloruro férrico con el sulfuro de cadmio y la lectura a 660 nm de la coloración del azul de metileno producida.

La aplicación de la química cuantitativa en los laboratorios de análisis medioambientales tiene alta relevancia. Si bien el método a exponer en este trabajo se clasifica dentro de la espectrofotometría visible, previamente se han aplicado técnicas de disolución en la preparación de los diferentes reactivos, por lo que se refuerzan los conceptos de solvente y soluto, la determinación de su concentración, y en algunos casos, su valoración (tiosulfato de sodio, solución de yodo, etc).

La lectura a 660 nm de la coloración del azul de metileno producida es el punto máximo de la absorbancia obtenido en un barrido espectral de absorción, se utiliza este punto por la alta sensibilidad de este compuesto a esta longitud de onda.

El método se lleva a cabo en dos pasos. Reacción por 30 minutos del N, N-dimetil-fenilendiamina dihidrocloruro y cloruro férrico con el sulfuro de cadmio.

#### ***2.3.1 Reacción de toma de muestra de $H_2S(g)$ de la atmósfera***

La formación de sulfuro de cadmio se da a través de una reacción heterogénea de precipitación ( $\text{CdS}_{(s)}$ ).

### ***2.3.2 Reducción de Fe (III) a Fe (II) en medio ácido acuoso en presencia el ion sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ )***

Una reacción de reducción-oxidación presenta un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

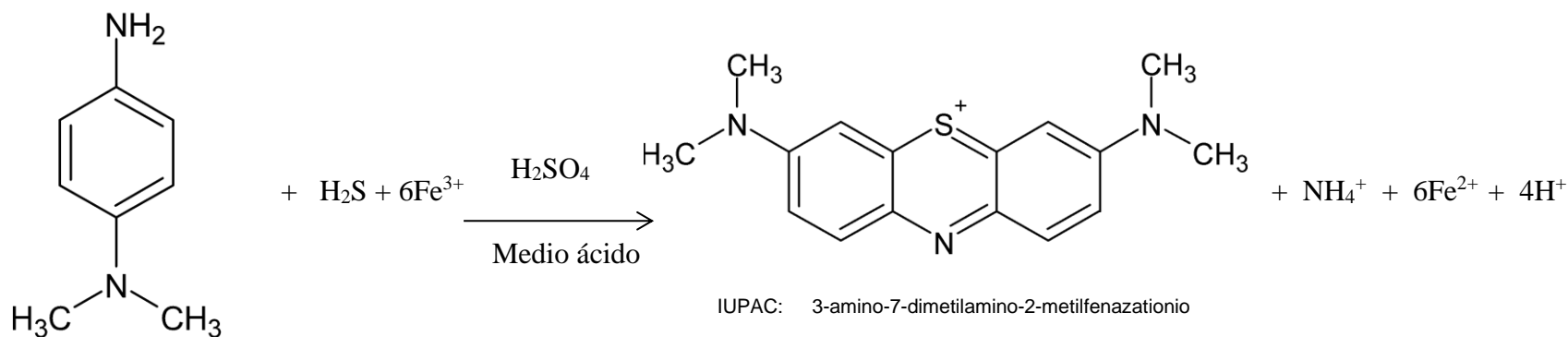
- El agente reductor es aquel elemento químico que provee electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, se oxida.
- El agente oxidante es el elemento químico que obtiene esos electrones, resultando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, se reduce.

### ***2.3.3 Reacción de condensación de dos moléculas de p- aminodimetilanilina, mediante el ión sulfito proveniente de la muestra.***

En química orgánica, las reacciones de condensación son aquellas que se llevan a cabo entre dos compuestos, o el mismo compuesto si tiene lugar la reacción de forma intramolecular; se combinan para dar un único producto acompañado de la eliminación de una molécula sencilla (por lo general una molécula de agua). Las reacciones de condensación presentan un mecanismo de adición-eliminación para la obtención final del producto deseado.

### 2.3.4 Mecanismo de Reacción de formación del Azul de metileno

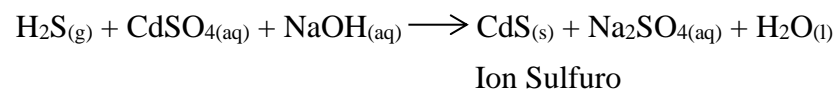
Sea la reacción general de formación del azul de metileno:



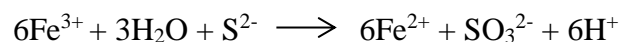
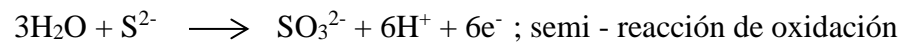
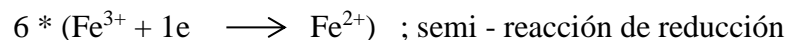
La reacción se basa en la utilización del Fe (III) y la p- aminodimetilanilina. En este método está involucrada, por una parte, una reacción de reducción del Fe (III) y, por otra, una reacción de condensación de dos moléculas del reactivo a través de un grupo azufre (que proviene del analito), para formar el colorante azul de metileno.

A continuación, se desarrolla las reacciones pertinentes para la identificación del ión Sulfuro ( $S^{2-}$ ), desde la toma de la muestra hasta la formación del azul de metileno, forma final antes de su lectura en el espectrofotómetro.

#### 2.3.4.1 Reacción de toma de muestra de $H_2S_{(g)}$ de la atmósfera



### 2.3.4.2 Reducción de Fe (III) a Fe (II) en medio ácido acuoso, en presencia el ión sulfuro ( S<sup>2-</sup>)

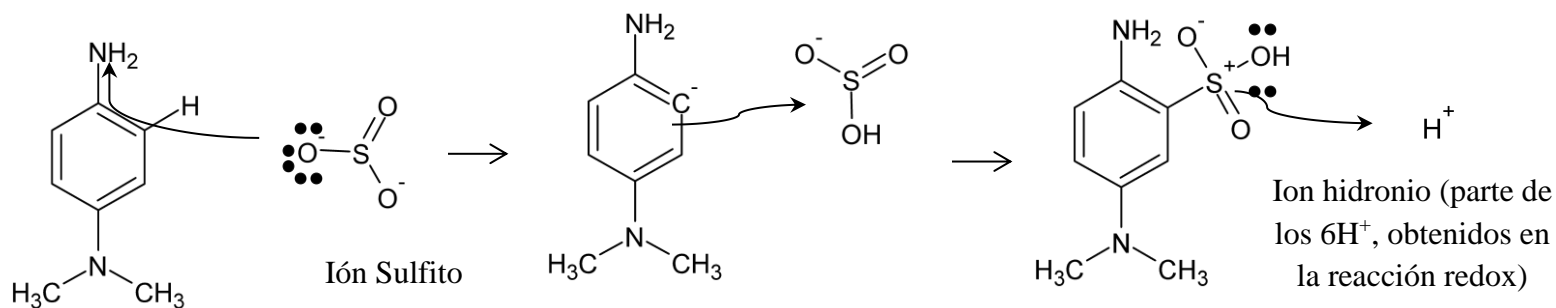


Ión Sulfito

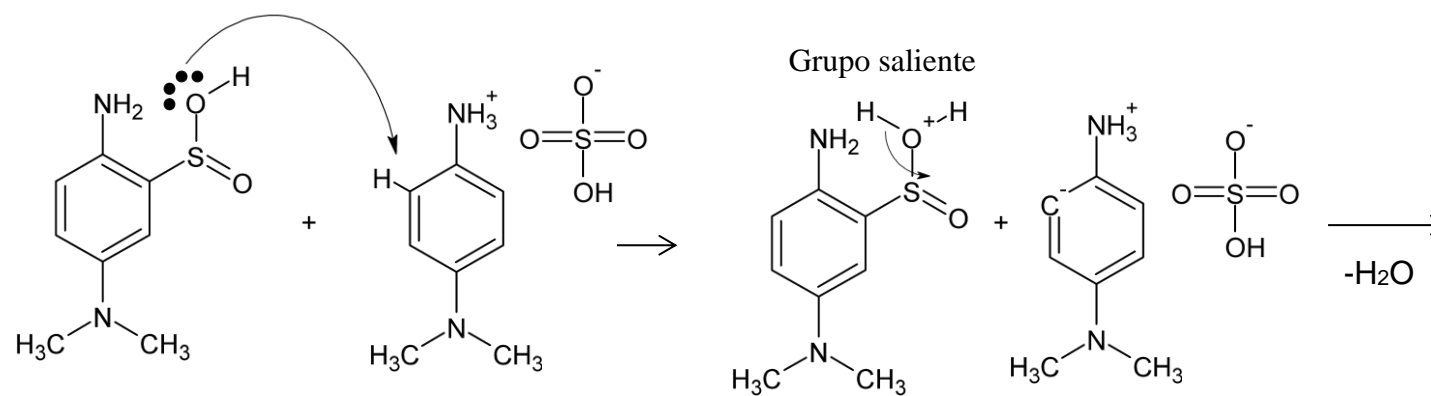
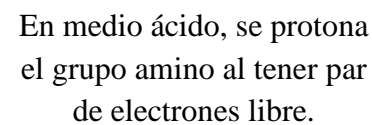
La oxidación del ión sulfuro proveniente de la muestra tomada y precipitada en forma de sulfuro de cadmio es ionizada en medio ácido y se oxida hasta su forma de ión sulfito en presencia de un agente oxidante como el Fe (III).

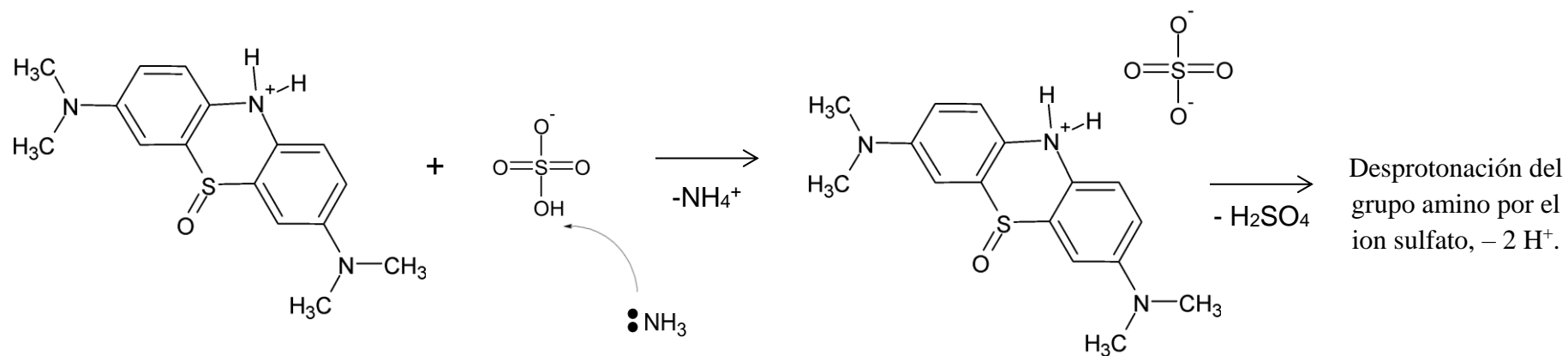
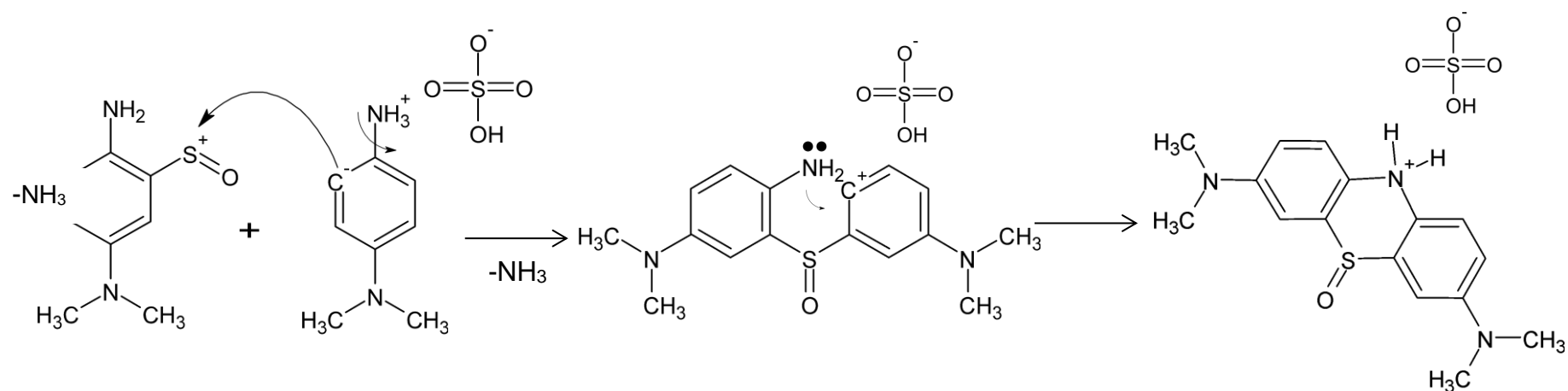
### 2.3.4.3 Reacción de condensación de dos moléculas de p - aminodimetilanilina, mediante el ión sulfito proveniente de la muestra.

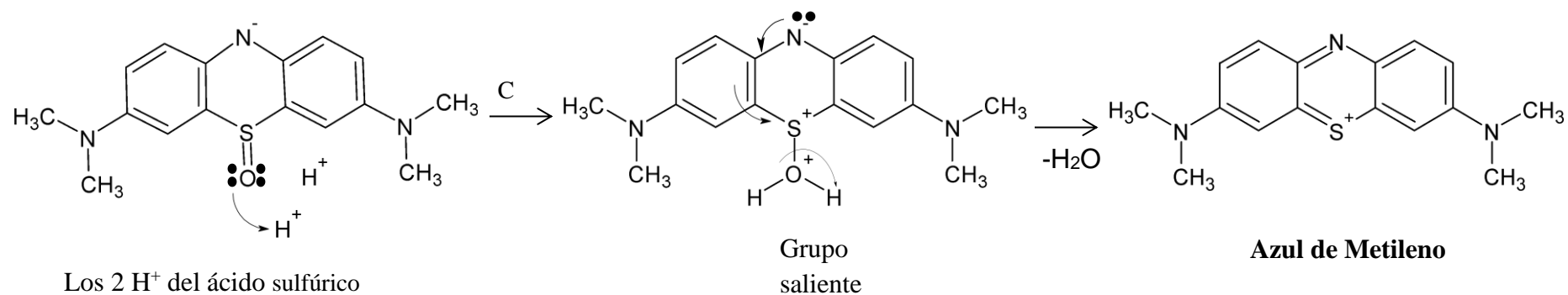
Secuencia de reacciones para la coloración del H<sub>2</sub>S con azul de metileno



Molécula I de p - aminodimetilanilina







En la reacción de formación del azul de metileno se producen 3 moléculas de agua, un ión amonio y quedan 4 iones hidrógeno, esto debido al uso de 2 iones de hidrógeno que fueron utilizados para la formación de una molécula de agua según se describe en el mecanismo, de la reacción inicial de óxido reducción. Lo cual coincide con la reacción general planteada.



## **2.4 Tipo de trabajo de investigación**

El trabajo de investigación es de tipo Teórico-experimental, se sustenta en el análisis cuantitativo mediante una metodología experimental, con observación sistemática. Donde se obtendrá la correlación entre las variables, de esta forma poder determinar si el método cumple con los parámetros de validación.

## **2.5 Variables**

### **2.5.1 *Variables Independientes***

**2.5.1.1** Concentración de las muestras

**2.5.1.2** Errores sistemáticos (Instrumentos, destreza del analista)

**2.5.1.3** Errores aleatorios (Cantidad de muestras preparadas, etc.

### **2.5.2 *Variables dependientes***

**2.5.2.1** Linealidad de la curva de calibración

**2.5.2.2** Coeficiente de correlación

**2.5.2.3** Análisis de varianzas

**2.5.2.4** Análisis de residuales

**2.5.2.5** Límite de detección y cuantificación

**2.5.2.6** Robustez

## **2.6 Población y muestra**

El universo de la investigación experimental está conformado por las diferentes concentraciones preparadas a partir de un standard de aproximadamente 100ppm que se encuentran en el mercado peruano con el nombre de sulfuro de sodio nonahidratado, asegurando el resultado mediante diluciones gaseosas de gas industrial sulfuro de hidrógeno y las muestras

fueron tomadas en una empresa de curtiembres en el área de Lima Metropolitana, mediante protocolo de muestreo interno del laboratorio acreditado.

## **2.7 Instrumentos**

### **2.7.1 *Materiales y equipos***

**2.7.1.1** Balones aforados de 1000; 500; 250; 200; 100 y 50 ml.

**2.7.1.2** Cilindros graduados de 50 y 100 mL.

**2.7.1.3** Pipetas volumétricas de 1; 2; 5; 10; 25 y 100 ml.

**2.7.1.4** Espectrofotómetro con celdas espectrofotométricas de 1 cm.

**2.7.1.5** Espectrofotómetro SPECORD 200 - Analytic Jena, espectrofotómetro UV-Vis de haz doble. Con rango de 190-1.100 nm, monocromador con red de difracción. Ancho de banda de 1,4 nm, con óptica sellada.

**2.7.1.6** Bureta de 25 mL.

**2.7.1.7** Matraces Erlenmeyer de 100 mL.

**2.7.1.8** Balanza analítica con apreciación 0,1 mg.

**2.7.1.9** Dilutor de gases

**2.7.1.10** Balón industrial de H<sub>2</sub>S

**Figura 2***Espectrofotómetro SPECORD 200 - Analytic Jena***Figura 3***Dilutor de gases SABIO 4010*

**Figura 4**

*Balón de gas de  $H_2S$*



## 2.8 Reactivos

### 2.8.1 Solución absorbente:

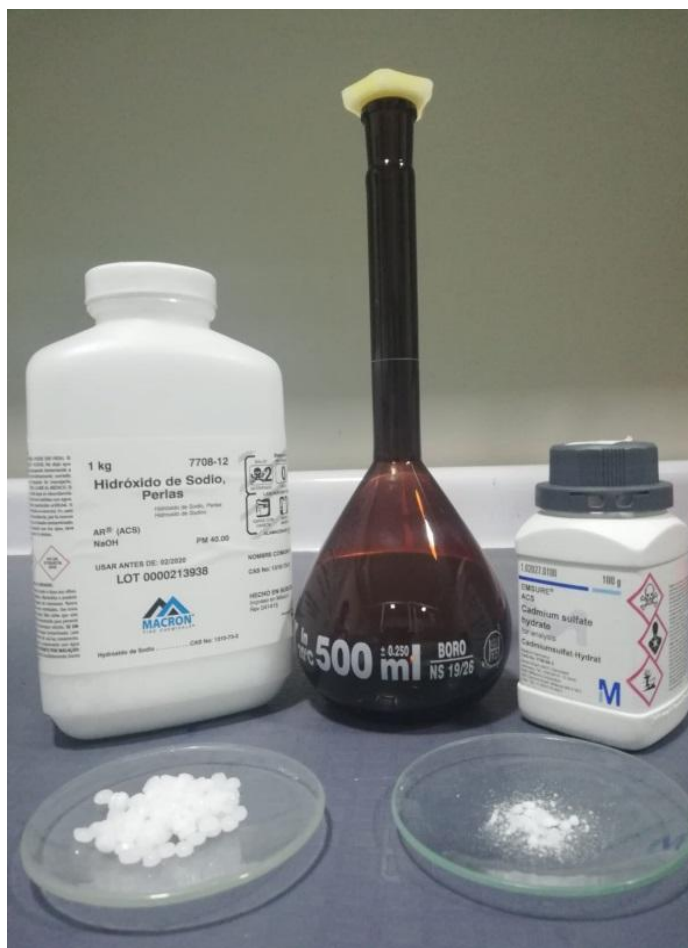
**2.8.1.1** 4,3g de sulfato de cadmio en aproximadamente 400 ml de agua desionizada.

**2.8.1.2** 0,3 g de hidróxido de sodio en aprox. 400 ml de agua recientemente desionizada.

**2.8.1.3** Mezclamos ambas soluciones, y llevamos a 1 litro Conservamos en sitio fresco o refrigerado y en la oscuridad por un máximo de 5 días. Agitamos bien y tomamos alícuotas de 50 ml para cada muestreo.

**Figura 5**

*Reactivos para la preparación de la solución captadora de  $H_2S$*



*Nota.* Las sales de cadmio son tóxicas.

### **2.8.2 Solución madre de amina:**

**2.8.2.1** Mezclamos cuidadosamente 25 ml de ácido sulfúrico al 98% con 15 ml de agua desionizada. Dejamos enfriar y disolvemos en ella 9.2 g de N, N Dimetilfenilendiamina dihidrocloruro.

**2.8.2.2** Solución de trabajo de amina: Preparamos inicialmente 60 ml solución de ácido sulfúrico 1: 1 con agua desionizada y ácido sulfúrico al 98%, luego añadimos a esta solución 1 ml de solución madre de amina.

**Figura 6**

*Solución de trabajo de amina*



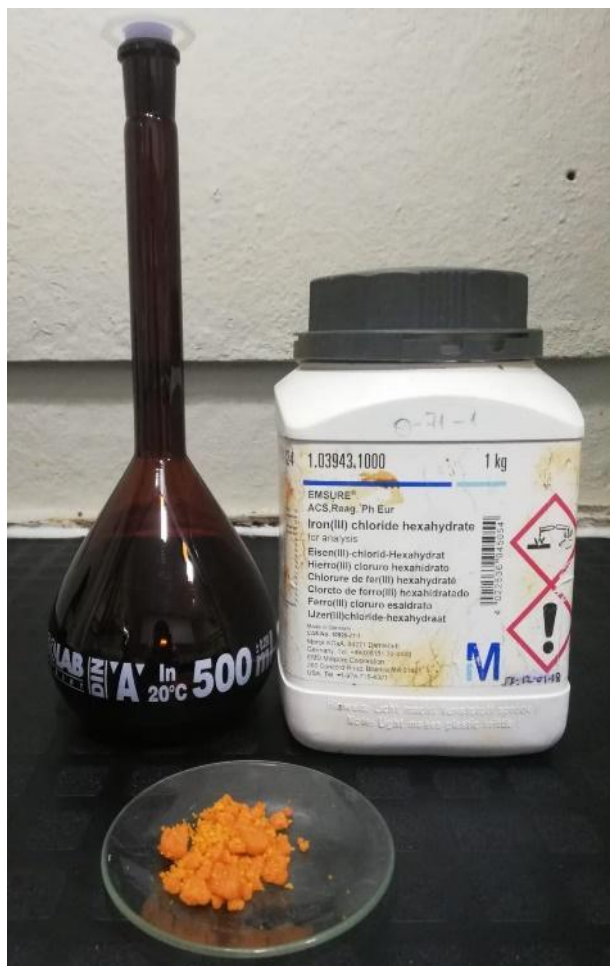
*Nota.* La solución madres es estable bajo refrigeración durante 2 semanas y la solución de trabajo es estable bajo refrigeración durante 4 días.

### **2.8.3 Solución de cloruro férrico:**

**2.8.3.1** Disolvemos 2 g de cloruro férrico en 25 ml de agua desionizada y trasvasamos a un envase que disponga de un gotero.

**Figura 7**

*Solución de Cloruro férrico*



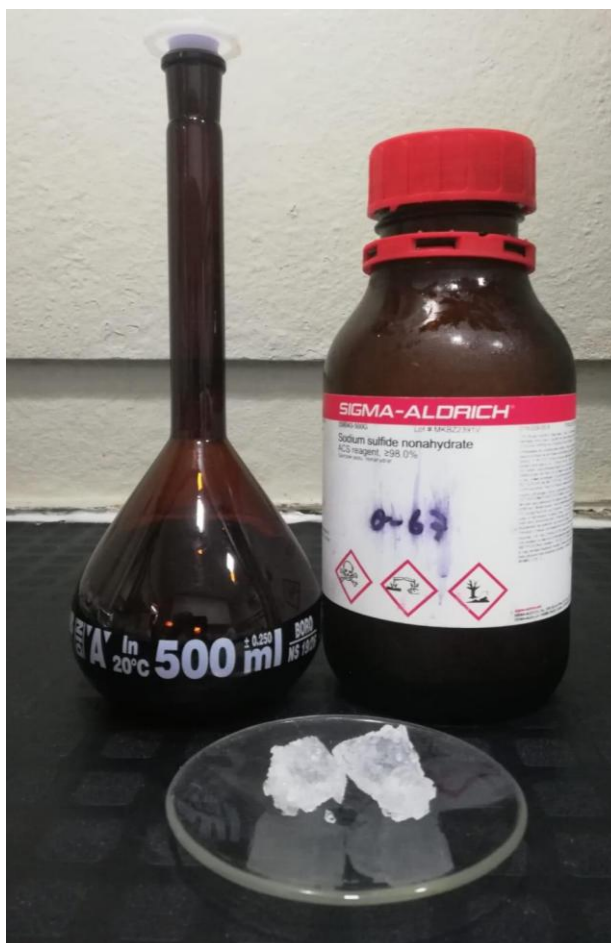
#### 2.8.4 Solución madre de sulfuro sódico:

**2.8.4.1** Lavamos superficialmente un cristal de sulfuro sódico nonahidratado ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) que pese en seco aproximadamente 0,8 g, secamos rápida y totalmente con papel de filtro y pesamos, tal peso debe estar en el orden de 0,70 a 0,75 g.

**2.8.4.2** Disolvemos y llevamos a 1 litro con agua desionizada. Esta solución se tituló inmediatamente antes de su uso para la preparación de patrones de calibración. La concentración aproximada de sulfuro de aproximadamente  $100 \mu\text{g/ml}$ .

### Figura 8

*Solución madre de sulfuro sódico*



*Nota.* La solución madre de sulfuro sódico es inestable por lo que debe ser estandarizado por el método de Iodo tiosulfato para preparar patrones al inicio de cada serie de análisis de muestras.

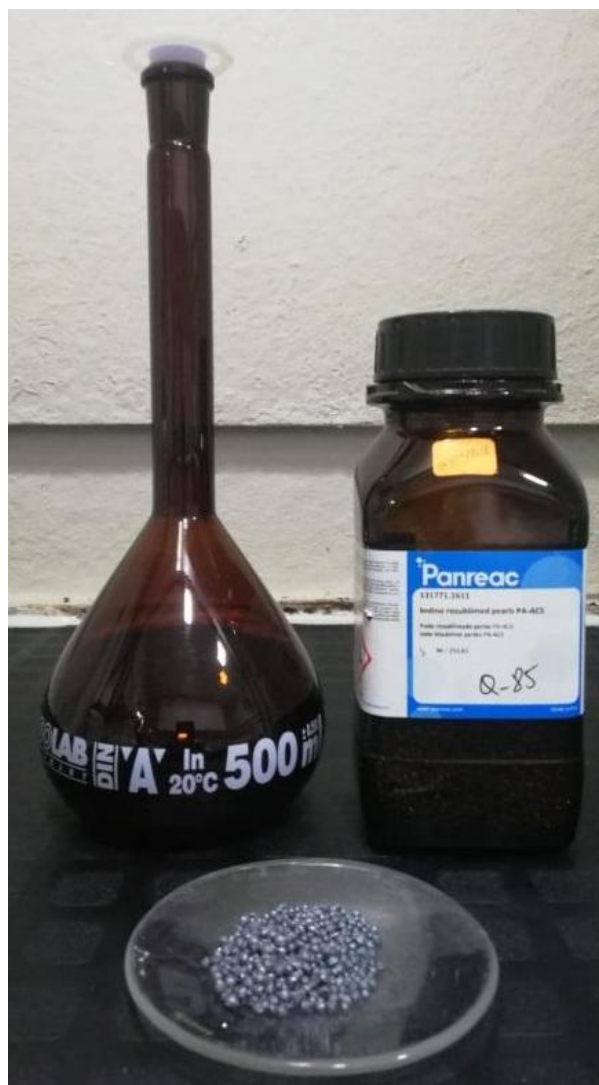
### **2.8.5 Solución de iodo 0,1 N:**

**2.8.5.1** Disolvemos aproximadamente 12-13 g de iodo resublimado en un balón aforado de 1 litro que contenga de 12 a 15 g de solución de yoduro potásico, agitamos hasta solución total, enrasamos y valoramos con tiosulfato sódico utilizando como indicador solución de almidón.

## **Figura 9**

*Solución de yodo*



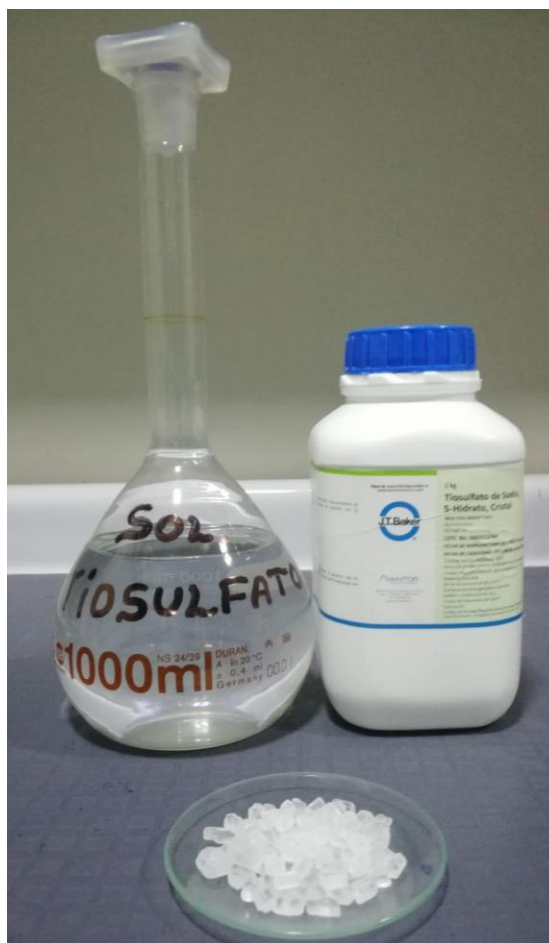


### **2.8.6 Solución de tiosulfato sódico 0,1N:**

**2.8.6.1** Disolvemos  $15,8110 \pm 0,0001$  g de tiosulfato de sodio anhidro en aproximadamente 300 ml de agua desionizada, que se lleva finalmente a 1000ml. Esta solución la valoramos con solución patrón de ioduro de potasio – dicromato de potasio, utilizando como indicador solución de almidón hasta obtener el viraje azul intenso a verde azulado tenue.

### **Figura 10**

*Solución de tiosulfato de sodio*



*Nota.* Opcionalmente, puede utilizarse solución comercial pretitulada.

### **2.8.7 Titulación de tiosulfato sódico 0,1 N:**

**2.8.7.1** Pesamos exactamente alrededor de 0,2 g de dicromato potásico, previamente desecado durante 2 horas a 150°C y guardado en desecador, disolvemos en aproximadamente 80 ml de agua desionizada que contenga 2 g de ioduro potásico.

**2.8.7.2** Adicionamos 10 ml de ácido clorhídrico 1 M y dejamos reposar en la oscuridad durante 10 min. Valoramos el tiosulfato sódico hasta viraje a amarillo, inmediatamente añadimos 5 ml de solución de almidón, y continuamos con la titulación hasta un viraje azul tenue. La molaridad del tiosulfato se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$M_{\text{tiosulfato}} = \frac{Ax100}{Bx49.037}$$

Dónde:

A: Masa de dicromato potásico, en gramos.

B: Volumen de tiosulfato sódico gastado en la titulación (mL).

### 2.8.8 *Solución de almidón:*

**2.8.8.1** Disolvemos 2 g de almidón en 500 ml de agua en ebullición agitando constantemente.

### 2.8.9 *Valoración de la solución madre de Sulfuro de Sodio:*

**2.8.9.1** Tomamos una alícuota de 25 ml de la solución iodo 0,1 N y vertimos en un matraz Erlenmeyer, adicionamos 100 ml de la solución de sulfuro de sodio por valorar. Adicionamos 5 ml de ácido clorhídrico (HCl 1M), agitamos y dejamos reposar durante 10 min.

**2.8.9.2** Titulamos el exceso de iodo mediante la solución valorada de tiosulfato 0,1 N hasta obtener el color amarillo de iodo disuelto.

**2.8.9.3** Agregamos 2 ml de solución de almidón y continuamos la titulación hasta desaparición de la coloración azul.

**2.8.9.4** Calculamos la concentración de sulfuro de hidrógeno hallada a partir de la solución madre de sulfuro de sodio expresada en microgramos por mililitros (µg/ml) mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(N1 \times V1) - (N2 \times V2) \times 17 \times 10^3}{V3}$$

Dónde:

C: Concentración de sulfuro de hidrógeno (ug/mL)

$N_1$ : Normalidad de la solución de iodo.

$V_1$ : Volumen de alícuota de la solución de iodo utilizada (mL)

$N_2$ : Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

$V_2$ : Volumen de la solución de tiosulfato de sodio gastado durante la titulación del iodo en exceso (mL).

$V_3$ : Volumen de alícuota de la solución madre de sulfuro de sodio (mL).

**2.8.9.5** Preparamos la solución de trabajo de Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ) para obtener la curva de calibración del equipo de espectrofotometría. Calculamos el número de ml de solución madre de  $H_2S$  que deben diluirse a 1000 ml con agua para obtener una concentración de  $1,0 \mu g$  de  $H_2S/ml$ .

## **2.9 Procedimiento**

### **2.9.1 *Análisis de muestra***

Para el análisis, agitamos los burbujeadores de la muestra y el blanco, ajustamos a 50 ml y añadimos 1 ml de solución de trabajo de amina y dos gotas de cloruro férrico. Agitamos y dejamos reposar por 30 min y leemos la absorbancia a la longitud de onda de 660nm.

### **2.9.2 *Curva de calibración***

Seleccionamos la longitud de onda del espectrofotómetro a 660 nm. Disponemos de 5 balones aforados de 50 ml, colocamos 40 ml de solución absorbente y añadimos respectivamente, 0; 2; 4; 6 y 8 ml de solución de trabajo de  $1 \mu g$  de  $H_2S/ml$ . Enrasamos con solución absorbente y añadimos a cada balón 1 ml de solución de trabajo de amina y dos gotas de solución de cloruro férrico. Dejamos reposar durante 30 min para el desarrollo de color. Ajustamos el cero de

absorbancia con agua y continuamos con el blanco y con los patrones de 2; 4; 6 y 8 µg.

Construimos la curva de calibración con los resultados de la siguiente forma:

$$\text{Cantidad de } \mu\text{g de H}_2\text{S en 50mL} = \frac{Abs-b}{a}$$

Dónde:

Abs: Absorbancia de los patrones

b: Punto de corte de la curva de calibración

a: Pendiente de la curva de calibración

Conocida la cantidad en ug de H<sub>2</sub>S contenidos en la muestra, a partir de la recta de regresión, la concentración en el aire es:

$$\frac{(\mu\text{g H}_2\text{S.muestra} - \mu\text{g H}_2\text{S.Blanco})}{\text{Volumen estándar (mL)}} \times 1000 = \mu\text{g} \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{m}^3} \text{ estándar}$$

## 2.10 Análisis de datos

### 2.10.1 Linealidad

Para la determinación de la linealidad se escogió cuatro niveles de concentración para la elaboración de tres curvas de calibrado en diferentes días. El rango de ensayo se ha escogido en función del intervalo propuesto por el método COVENIN 3571: 2000 (2.1- 83 ug de H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>).

#### Tabla 1

*Diseño del ensayo para determinar linealidad del método*

Concentración (ug)	Repeticiones (n)
2 ug H <sub>2</sub> S	3
4 ug H <sub>2</sub> S	3
6 ug H <sub>2</sub> S	3
8 ug H <sub>2</sub> S	3

**Evaluación Estadística.** Se empleó el paquete estadístico MINITAB para evaluar el modelo de regresión.

**a)** La evaluación estadística comprendió en hallar la ecuación de regresión, el coeficiente de correlación y los intervalos de confianza para el intercepto y la pendiente.

**b)** Se verificó con test de Normalidad, la aproximación a la distribución normal (Test de Anderson, Pvalue > 0,05) y homogeneidad de varianzas de los residuales. El residual, se define como la diferencia entre la respuesta medida en cada punto de la curva y la calculada a partir de la ecuación de la curva. Se establecieron Pruebas de Hipótesis para verificar si el Modelo de regresión era aceptable (Pvalue <0,05) y si el modelo era lineal (Pvalue >0,05).

**c)** Coeficiente de correlación (r). Se empleó el estadístico t - student para su evaluación.

**d)** Criterio de decisión:

Hipótesis Nula (H<sub>0</sub>): No existe correlacion entre X e Y

Hipótesis Alternativa (H<sub>A</sub>): Sí existe correlacion entre X e Y Hipótesis

Si t calculado es mayor que el t ( $\alpha = 0,05$ ; n-2 g.l.), entonces se rechaza la Hipótesis nula de no correlación, siendo la correlación significativa a un nivel de significación del 5%.

La fórmula de cálculo para el estadístico t es la siguiente:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|r|}{\sqrt{(1 - r^2)}} \sqrt{n - 2}$$

Donde:

r= Coeficiente de correlación

n= Número de datos

r<sup>2</sup>= Coeficiente de determinación

**Análisis variantes.** Se empleó el estadístico P value para su evaluación.

Criterio de decisión:

Hipótesis Nula (H<sub>0</sub>): No existe relación lineal entre X e Y

Hipótesis Alternativa (H<sub>A</sub>): Sí existe relación lineal entre X e Y

Si el Pvalue < 0.05, se rechaza la hipótesis nula H<sub>0</sub>, por lo que existiría relación lineal entre la concentración y la respuesta en el rango de estudio. Por medio del software MINITAB se evaluó en el análisis de varianza de regresión que los coeficientes lineales fueran significativos.

**Análisis de residuales.** Evaluación a través de la Normalidad de Residuales

Criterio de decisión: Pvalue > 0,05

Hipótesis Nula (H<sub>0</sub>): Los residuales siguen una distribución normal

Hipótesis Alternativa (H<sub>A</sub>): Los residuales siguen una distribución normal

Si el Pvalue > 0.05, se acepta la hipótesis nula H<sub>0</sub>, por lo que existirá una distribución de residuos aleatorios.

### 2.10.2 Robustez

**Tabla 2**

*Resultados para evaluación de la Robustez del método*

<b>Repeticiones</b>	<b>H<sub>2</sub>S T1/CAG (ug)</b>	<b>H<sub>2</sub>S T2/SAG (ug)</b>
<b>1</b>	89,458	87,048
<b>2</b>	91,265	86,446
<b>3</b>	87,651	91,265
<b>4</b>	88,855	85,241
<b>5</b>	91,867	90,060

Dónde:

**H<sub>2</sub>S T1/CAG:** Resultado de Sulfuro de Hidrógeno (ug) a un flujo de 0,2 L /min en un tiempo de captación de 30 minutos y con el Reactivo Arabino galactano.

**H<sub>2</sub>S T2/SAG:** Resultado de Sulfuro de Hidrógeno (ug) a un flujo de 0,3 L /min en un tiempo de captación de 20 minutos y sin el Reactivo Arabino galactano.

### 2.10.3 Sensibilidad

La Evaluación estadística se da a partir de una concentración tan baja de Analito en la que su recuperación está entre 50% y 150 %. Se analizará la Concentración elegida (0,5 ug H<sub>2</sub>S) por 7 réplicas durante 3 días.

**Tabla 3**

*Diseño para determinar sensibilidad del método*



Concentración de Analito (ug H <sub>2</sub> S)	Repetición (n)
0,5	n=7- Día 01
	n=7- Día 02
	n=7- Día 03

### 2.10.3.1 El límite de detección (LDM)

Se calcula de la siguiente manera:

$$\text{LDM} = 3,14 \text{ s}$$

Criterio de Aceptación: Si la Desviación estándar relativa (RSD) del análisis de las siete Replicas es menor que 10%, entonces la concentración de la solución empleada para determinar el límite de detección del método para el analito en estudio puede ser inapropiadamente alto para dicha determinación, lo que podría originar, luego de los cálculos; un valor de LDM irreal y muy bajo (EPA 200.7).

Dónde:

S= Desviación estándar promedio de los tres días

### 2.10.3.2 El límite de cuantificación (LDC)

Se calcula de la siguiente manera

$$\text{LCM} = \text{LDM} \times 10/3$$

## 2.11 Resultados

### 2.11.1 Análisis estadístico

#### 2.11.1.1 Resultados de linealidad

Los resultados de absorbancias para las muestras preparadas, se muestran en el siguiente cuadro.

La ecuación de regresión es

$$\text{ABSORBANCIA} = - 0.00350 + 0.0166 \text{ Conc. (ug)}$$

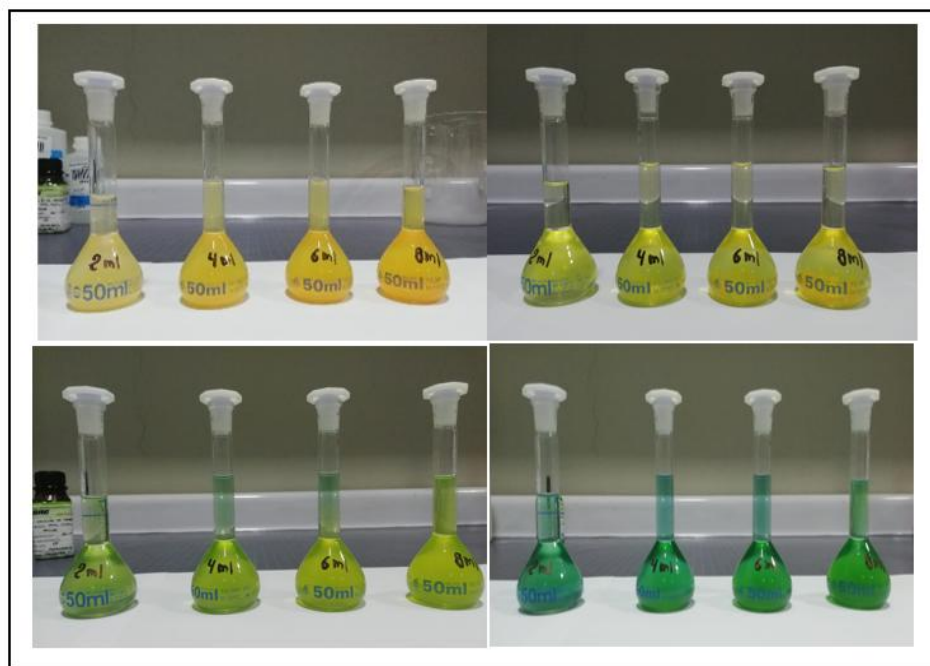
**Tabla 4**

*Concentraciones de H<sub>2</sub>S y sus absorbancias*

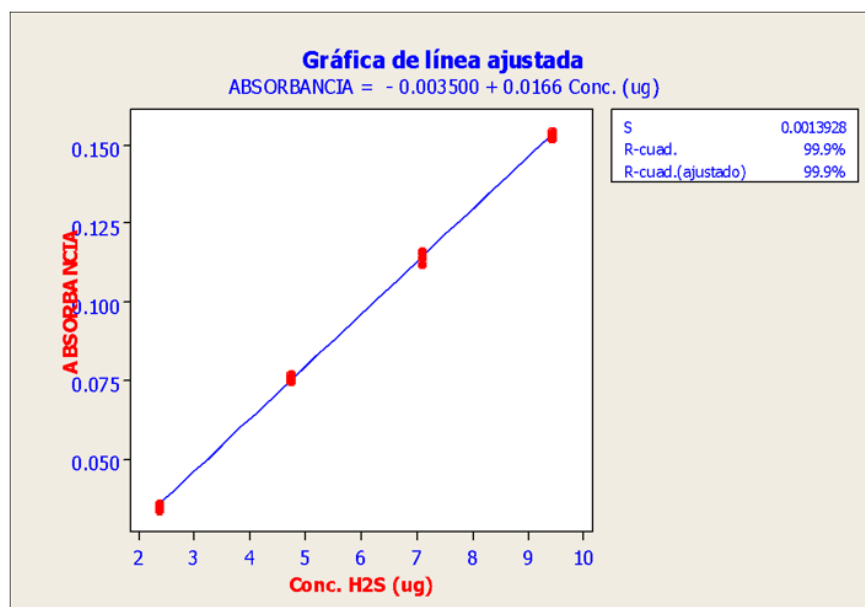
Conc. H <sub>2</sub> S (ug)	ABSORBANCIA (A)
2,36	0,035
2,36	0,036
2,36	0,034
4,72	0,075
4,72	0,076
4,72	0,077
7,08	0,114
7,08	0,116
7,08	0,112
9,44	0,153
9,44	0,154
9,44	0,152

**Figura 11**

*Desarrollo de curva de calibración por formación de azul de metileno*

**Figura 12**

*Gráfica de línea ajustada en Minitab*



### 2.11.1.2 Análisis del coeficiente de correlación con t - student

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|r|}{\sqrt{(1 - r^2)}} \sqrt{n - 2}$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|0,9996|}{\sqrt{(1 - 0,9996^2)}} \sqrt{12 - 2}$$

t. calculado = 111,77

t.tabla ( $\alpha = 0,05$ ; n-2 g.l.), = 2,228; G.L.= n-2 =10

### 2.11.1.3 Análisis de varianza

Los resultados del análisis de varianza, se muestran en el siguiente cuadro.

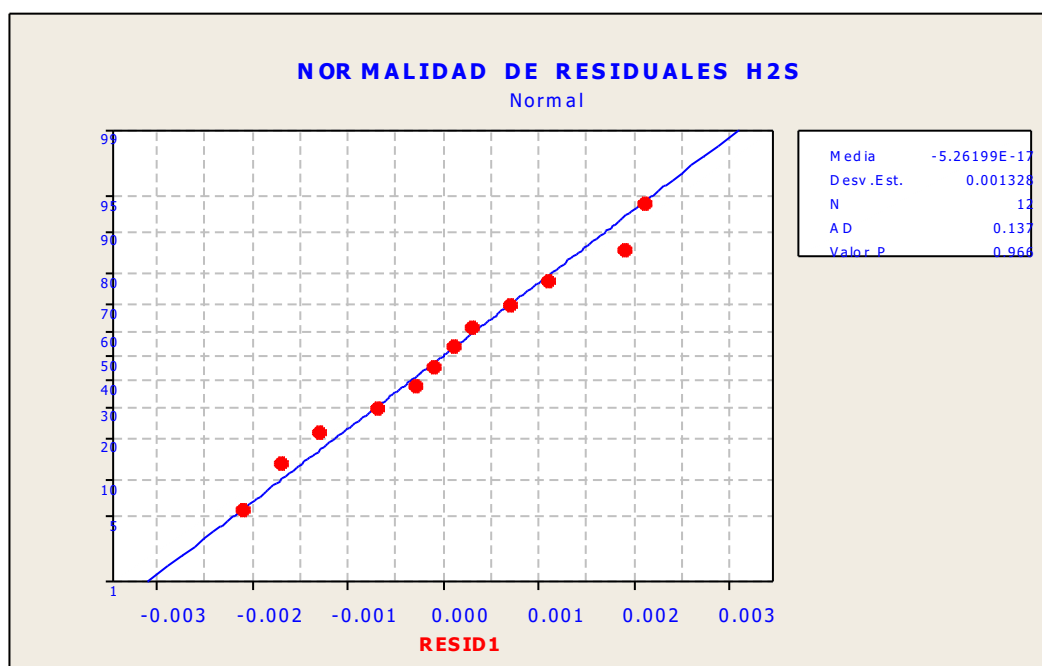
**Tabla 5**

*Parámetros del análisis de varianza obtenidos del programa MINITAB*

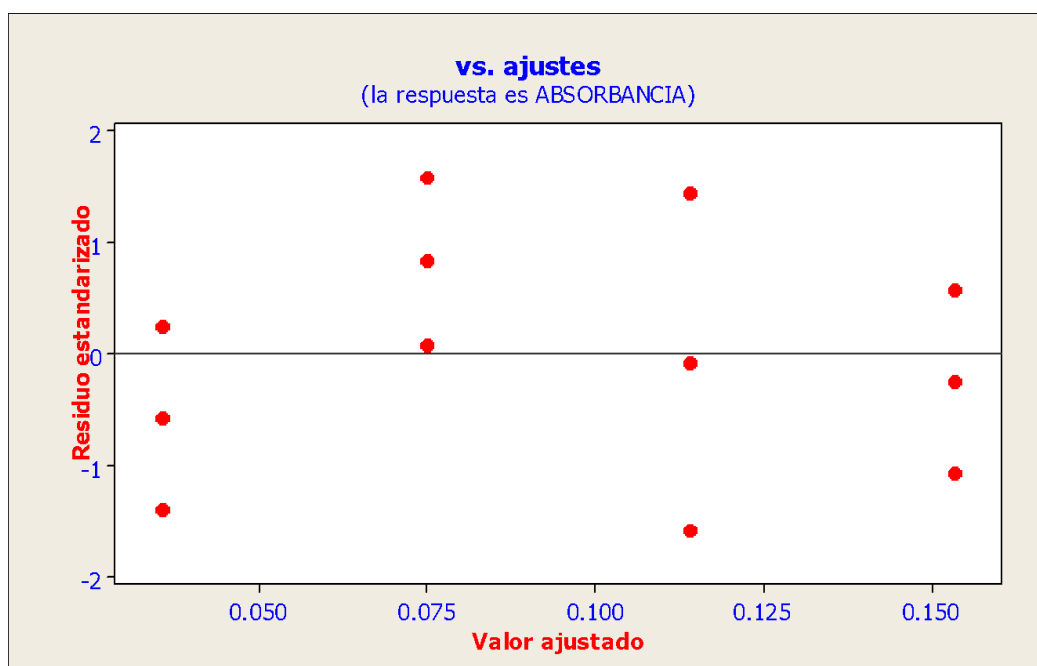
Fuente	GL	SC	CM	F	P
<b>Regresión</b>	1	0,023050	0,023050	1881,24	0,000
<b>Error Residual</b>	10	0,000019	0,000002	,	,
<b>Falta de ajuste</b>	2	0,000005	0,000003	1,54	0,271
<b>Error puro</b>	8	0,000014	0,000002	-	-
<b>Total</b>	11	0,023069	-	-	-

**Figura 13**

*Gráfica de Análisis de residuales en Minitab*

**Figura 14**

*Gráfica de Homogeneidad de varianzas en Minitab*



#### 2.11.1.4 Resultados de Robustez

A continuación, se muestra la Prueba T e IC de dos muestras: H2S T1/CAG, H2S T2/SAG, en el siguiente cuadro.

**Tabla 6**

*Parámetros de Robustez, obtenidos del programa MINITAB*

<b>T de dos muestras para H2S T1/CAG vs. H2S T2/SAG</b>			
	<b>N Media</b>	<b>Desv. Est</b>	<b>Error estándar de la media</b>
<b>H2S T1/CAG 5</b>	89,82	1,74	0,78
<b>H2S T2/SAG 5</b>	88,01	2,54	1,1

Diferencia =  $\mu$  (H2S T1/CAG) -  $\mu$  (H2S T2/SAG)

**Estimado de la diferencia: 1,81**, IC de 95% para la diferencia: **(-1,37; 4,98)**

Prueba T de diferencia = 0 (vs, no =): Valor T = 1,31 Valor **P = 0,226**, GL = 8

Ambos utilizan Desv.Est, Agrupada = **2,1760**

#### 2.11.1.5 Resultados de la Sensibilidad

A continuación, los resultados en la siguiente tabla.

**Tabla 7**

*Resultados de sensibilidad del método*

<b>2020-04-09</b>		<b>2020-04-10</b>		<b>2020-04-11</b>	
<b>ABS (A)</b>	<b>CONCENTRACIÓN N (ug/Muestra)</b>	<b>ABS (A)</b>	<b>CONCENTRACIÓN (ug/Muestra)</b>	<b>ABS (A)</b>	<b>CONCENTRACIÓN (ug/Muestra)</b>
0,001	0,2108	0,001	0,2108	0,001	0,2108
0,000	0,1506	0,002	0,2711	0,001	0,2108

0,001	0,2108	0,001	0,2108	0,000	0,1506
0,001	0,2108	0,001	0,2108	0,000	0,1506
0,000	0,1506	0,002	0,2711	0,001	0,2108
0,000	0,1506	0,001	0,2108	0,002	0,2711
0,001	0,2108	0,000	0,1506	0,000	0,1506
<b>DS</b>	0,0322	DS	0,0416	DS	0,0455
<b>PROMEDIO</b>	<b>0,1850</b>	<b>PROMEDIO</b>	<b>0,2194</b>	<b>PROMEDIO</b>	<b>0,1936</b>

**Tabla 8**

*Resultados de los límites en ug/muestra y ug/m<sup>3</sup>*

<b>Promedio de las desviaciones estándar</b>	0,040	
<b>Promedio de los blancos</b>	0,199	
<b>Límite de detección del método</b>	0,304	ug/muestra
<b>Límite de cuantificación</b>	0,583	ug/muestra
<b>Flujo</b>	0,200	L/min
<b>Tiempo</b>	1440	min
<b>Volumen de muestreo</b>	0,288	m <sup>3</sup>
<b>límite de detección del método</b>	1,057	ug/m <sup>3</sup>
<b>límite de cuantificación</b>	2,023	ug/m <sup>3</sup>

### **2.11.2 Comprobación con disolución de sulfuro de sodio (Muestra control con sal)**

Se preparó una solución de sulfuro de sodio de aproximadamente 5ug en una fiola de 50ml con una solución certificada de sulfuro de diferente lote (100ppm). Para obtener la muestra control, se diluyó hasta 1ppm, de la cual se tomaron 5ml y se enrasaron con solución captadora en una fiola de 50ml.

**Tabla 9**

*Resultados de la muestra control con sal de sulfuro de sodio*

ml agregados	Abs (A)	Resultado (ug)	Recuperación (%)
5,00	0,086	5,39	107,83
5,00	0,082	5,15	103,01
5,00	0,075	4,73	94,58

### 2.11.3 Comprobación con gas patrón de Sulfuro de Hidrógeno (Muestra control con gas)

Con uso del equipo dilutor Sabio, se burbujeó directamente a las fioas de 50ml previamente aforadas con solución captadora por los tiempos que se indican en la tabla 10. Se realizaron tres repeticiones.

$$Conc. gas diluido \frac{ug}{m^3} = \frac{ppm \times peso molecular \times 10^3}{k}$$

$$Vol. gas burbujeado m^3 = \frac{flujo(L/min) \times tiempo(min)}{1000}$$

$$Cant. gas burbujeado (ug) = Vol. de gas burbuj. (m^3) \times Conc. gas diluido (\frac{ug}{m^3})$$

K= 24,467 condiciones estándar 25°C y una atmósfera

**Tabla 10**

*Resultados de la muestra control con gas patrón*

Flujo (l/min)	Tiempo (min)	Volumen (m <sup>3</sup> )	Concentración burbujeada de gas (ppm H <sub>2</sub> S)	Concentración burbujeada de gas (ug/m <sup>3</sup> )	Gas diluído (ug)	Abs (A)	Resultado (ug)	Recuperación (%)
2,58	1,50	0,003870	1,002	1392,41	5,39	0,076	4,79	88,88
2,53	1,50	0,003795	1,002	1392,41	5,28	0,072	4,55	86,07
2,57	1,50	0,003855	1,002	1392,41	5,37	0,075	4,73	88,10



### 2.11.4 Análisis de la muestra de empresa de curtiembres

Se realizaron la toma de muestra según protocolo de muestreo de aires por 2 horas a un flujo de 1,5ml/L en un tren de muestreo en un local contiguo a la empresa Curtiembre La Pisqueña en el distrito de San Juan de Miraflores, departamento de Lima. Coordenadas UTM del local: 284484,59 E y 8655253,07 N.

**Tabla 11**

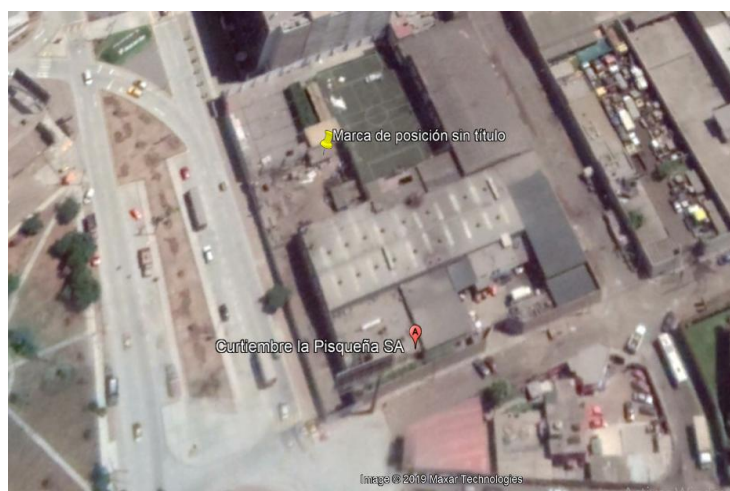
*Resultados del muestreo*

Fecha	Hora	Flujo corregido (l/min)	Tiempo de monitoreo (h)	Vol. (m <sup>3</sup> )	Abs (A)	Resultado (ug)	Resultado (ug/m <sup>3</sup> )
2016-05-23	10:00-12:00	1,54	2	0,1848	0,023	1,54	8,31
2016-05-23	14:00-16:00	1,48	2	0,1776	0,031	2,02	11,36
2016-05-23	18:00-20:00	1,56	2	0,1872	0,015	1,05	5,63

*Nota.* Abs blanco: 0,001

**Figura 15**

*Punto de muestreo. Vista por GPS*



**Figura 16***Tren de muestreo*

### **III. APORTES MÁS DESTACABLES A LA EMPRESA / INSTITUCIÓN**

➤ Se confirmó la relación cuantitativa entre la formación del azul de metileno y la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ , con un coeficiente de correlación de 0,9996, garantizando alta linealidad, confiabilidad y trazabilidad, fortaleciendo la emisión de resultados válidos debido a la validación metrológica aplicada.

➤ Las pruebas con y sin arabinogalactano mostraron resultados equivalentes, permitiendo eliminar un reactivo innecesario en matriz aire, reduciendo costos, tiempo de preparación e interferencias analíticas.

➤ El análisis estadístico ( $p\text{-value} = 0,226 > 0,05$ ) demostró que el tiempo de captación, el flujo y el uso de arabinogalactano no influyen significativamente en el resultado, confirmando la robustez del método y permitiendo reducir el tiempo de muestreo en beneficio de la productividad del laboratorio.

➤ Se confirmó que el proceso ocurre en dos etapas: reducción del Fe (III) y condensación con el azufre, fortaleciendo la base teórica del método y la correcta formación del analito coloreado aportando al entendimiento del mecanismo de formación del azul de metileno.

➤ Los resultados estadísticos afirman que la formación de azul de metileno (medición de absorbancia) es proporcional a la concentración de sulfuro de hidrógeno. El coeficiente de correlación es 0,9996, evidenciando la linealidad que es reforzada por la presencia de residuales normales.

#### IV. CONCLUSIONES

- El análisis de los datos estadísticos nos muestra que el método es veraz y por lo tanto los datos obtenidos son confiables.
- El uso de patrones gaseosos con dilución de aire es confiable.
- Se obtuvo el mecanismo de reacción más probable para la formación del azul de metileno a partir de ion sulfuro ( $S^{2-}$ ). Durante la reacción de formación del azul de metileno se producen 3 moléculas de agua, un ión amonio y quedan 4 iones hidrogeno, esto debido al uso de 2 iones de hidrogeno que fueron utilizados para la formación de una molécula de agua según se describe en el mecanismo, de la reacción inicial de óxido reducción. Lo cual coincide con la reacción general planteada
- El método espectroscópico UV- VIS, para cuantificar  $H_2S$ , fue exitosamente comprobado.

## V. RECOMENDACIONES

- En la reacción debe de tenerse muy en cuenta el tiempo de formación del azul de metileno, el tiempo de reposo es importante, que está especificado en el método de ensayo y su lectura.
- Siempre procurar que el agua desionizada a utilizar debe estar tapada. Esto para evitar la rápida oxidación del sulfuro. También se puede burbujear con gas inerte como el nitrógeno por unos minutos.
- Tener sumo cuidado con el manejo de los patrones gaseosos. Para obtener mejores resultados siempre usar un corrector de flujo (rotámetro) pues el flujo interno del equipo difiere con el flujo externo al final de la manguera que ingresa a la solución captadora.
- Leer las muestras en el tiempo indicado por el método.
- Usar los EPP, equipo de protección personal, para la lectura de las muestras.

## VI. REFERENCIAS

Analytik Jena Spectrophotometers. (2018). Specord 200 Plus Manual.

Comisión Venezolana de Normas Industriales - COVENIN 3571. (2000). Calidad de Aire. Determinación de la concentración de Sulfuro de hidrogeno ( $H_2S$ ). Método Colorimétrico, empleando la Técnica Analítica de UV-Visible.

Flores Mariños, Betty Mercedes. (2011). Diseño y validación de un método de análisis por espectrofotometría uv-vis para cinc (II) y mercurio (II) en muestras acuosas. Pontificia universidad católica del Perú. Lima, Perú.

<https://tesis.pucp.edu.pe/items/4654a696-1a92-49f8-af30-f885e2d0ba34>

Malone Rubright, Samantha L. (2017). Environmental toxicology of hydrogen sulfide, University of Pittsburgh Graduate School of Public Health.

<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5777517/>

Morris B. Jacobs. (1965). Recommended Standard Method for Continuing Air Monitoring for Hydrogen Sulfide Ultramicrodetermination of Sulfides in the Air, Journal of the Air Pollution Control Association, pp 314-315.

Rodríguez Y., Klever Armando. (2019). Desarrollo e implementación de un método para determinar sulfuros en aguas residuales en el l3c-epmaps (Tesis de pregrado). Universidad central del Ecuador.

<https://www.dspace.uce.edu.ec/entities/publication/5caa8be0-1e55-476e-91f5-ded1ee87a5fb>

Sanz Asencio, J., Cabredo Pinillos, S., De Marcos Ruiz, S., Galban Bernal, J. (febrero 1993). Determinación de sulfuros en aguas mineromedicinales del rioja. Universidad de la Rioja. Zaragoza, España, pp 161-168.

Solís A., Juana. (2012). Validación y cuantificación de sulfuros de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) en agua intersticial de sedimentos marinos recientes. Instituto del mar del Perú, 39, pp 1 -2, 77-81.

U.S. Environmental Protection Agency (1991). Hydrogen sulfide corrosion in wastewater collection and treatment system.

<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/000000L69.PDF?Dockey=000000L69.PDF>

U.S. Environmental Protection Agency (1993). Toxicological review of hydrogen sulfide.

<https://iris.epa.gov/static/pdfs/0061tr.pdf>