



**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES POR  
ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES,  
RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE  
PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-051-1981)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF METALS BY ATOMIC  
ABSORPTION IN NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND  
WASTEWATERS TREATED - TEST METHOD**

**0 INTRODUCCIÓN**

Los efectos de los metales que se encuentran en las aguas naturales, potables y residuales sobre la salud humana, pueden ir desde el intervalo de benéficos, causantes de problemas hasta tóxicos, esto es dependiendo de su concentración, por lo que su cuantificación en cuerpos de agua es importante. Algunos metales son esenciales, otros pueden afectar adversamente a los consumidores de agua, sistemas de tratamiento de aguas residuales y cuerpos receptores de agua.

**1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN**

Esta norma mexicana establece el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de metales disueltos, totales, suspendidos y recuperables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

**2 REFERENCIAS**

Para la correcta aplicación de esta norma se debe consultar la siguiente norma mexicana vigente:



NMX-AA-003-1980

Aguas residuales.- Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación en 25 de marzo de 1980.

### **3 PRINCIPIO DEL MÉTODO**

El método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables y residuales se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada.

### **4 DEFINICIONES**

Para los efectos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

#### **4.1 Aguas naturales**

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

#### **4.2 Aguas residuales**

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

#### **4.3 Aguas potables**

Para uso y consumo humano: Aquella que no contiene contaminantes objetables ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos al ser humano.

#### **4.4 Análisis de blanco analítico**

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se debe realizar en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

#### 4.5 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

#### 4.6 Blanco

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

#### 4.7 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

#### 4.8 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

#### 4.9 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

#### 4.10 Desviación estándar experimental

Para una serie de  $n$  mediciones del mismo mensurando, es la magnitud  $s$  que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

donde:

$x_i$  es el resultado de la i-ésima medición, y  
 $\bar{x}$  es la media aritmética de los n resultados considerados.

#### 4.11 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

#### 4.12 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

#### 4.13 Exactitud

Mide la concordancia entre el valor medido y el valor verdadero. El valor verdadero nunca se alcanza, y por lo tanto se usa como valor verdadero el valor generado por un material de referencia (consultar el apéndice normativo A).

#### 4.14 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

#### 4.15 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

4.16 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

4.17 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

4.18 Metales disueltos

Aquellos metales en disolución en muestras no acidificadas o en estado coloidal que pasan a través de una membrana de poro de 0,45 micras.

4.19 Metales suspendidos

Aquellos metales en estado suspendido los cuales son retenidos por una membrana de poro de 0,45  $\mu$ .

4.20 Metales totales

Es la suma de las concentración de metales en ambas fracciones de una muestra, disueltos y suspendidos. Estos pueden ser determinados en una muestra sin filtrar que previamente ha sido digerida vigorosamente con ácido para solubilizar completamente a los metales a determinar.

4.21 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples debe ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

4.22 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

4.23 Límite de cuantificación del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

4.24 Límite de detección del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

4.25 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

4.26 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

4.27 Límite máximo permisible

Valor o intervalo expresado en unidades de concentración, cantidad de materia o unidades específicas, asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales. Estos valores están consignados en los criterios ecológicos para uso o aprovechamiento del agua.

4.28 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

4.29 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

4.30 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

4.31 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

4.32 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

4.33 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

4.34 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

4.35 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

|                |  |
|----------------|--|
| $\bar{x}$      | es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes; |
| $t_{\alpha/2}$ | es el valor de la $t$ de Student para un nivel de significancia del 95 %;      |
| $s$            | es la desviación estándar de la muestra;                                       |
| $n$            | es el número de réplicas, y  |
| $x$            | es el resultado que incluye el intervalo de confianza.                         |

#### 4.36 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

#### 4.37 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

## 5 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

### 5.1 Equipo

5.1.1 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.

5.1.2 Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA). Con haz sencillo o doble, monocromador, detector, fotomultiplicador ajustable al ancho de banda espectral, intervalo de longitud de onda que contenga las longitudes de los analitos a analizar y provisto de una interfase con registrador o un adecuado sistema de datos.

5.1.3 Generador de hidruros.

5.1.4 Vapor frío.



- 5.1.5 Horno de grafito. Equipo capaz de programar las temperaturas, tiempos y flujos de gas inerte y alterno en los pasos para atomizar la muestra, debe contar con un sistema de enfriamiento para controlar la temperatura del horno.
- 5.1.6 Lámparas de: Aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, bismuto, calcio, cadmio, cesio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, iridio, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, litio, níquel, oro, osmio, plata, platino, plomo, potasio, podio, rubidio, selenio, silicio, sodio, titanio, vanadio, zinc (además de otros elementos de interés en el análisis de aguas).
- 5.1.7 Horno de microondas, y/o autoclave, y/o placa de calentamiento.
- 5.1.8 Quemadores de 10 cm de 1 ranura, de 10 cm de 3 ranuras y para óxido nitroso de 5 cm o los recomendados por el fabricante del equipo.
- 5.1.9 Celda de cuarzo cilíndrica para el generador de hidruros o la recomendada por el fabricante del equipo.

## 5.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado y/o en su caso debe estar calibrado.

Limpieza del material.

- 5.2.1 Todo el material usado en esta determinación debe ser exclusivo para este procedimiento. Para el lavado del material remojar durante 1 h en una disolución de ácido nítrico al 10 % y enjuagar con agua. Los detergentes con base de amoníaco no deben usarse para la limpieza del material. Su uso debe restringirse dentro del laboratorio.
- 5.2.2 Los contenedores de las muestras deben lavarse con disolución de detergente no iónico, libre de metales, enjuagarse con agua, remojar en ácido toda la noche y volver a enjuagarse con agua libre de metales y dejar secar (con cuidado especial para el análisis de trazas).
- 5.2.3 En los casos de que se presenten adherencias en el material debe dejarse remojando de 12 h a 24 h con  $\text{HNO}_3$  (1:5),  $\text{HCl}$  (1:5) o con agua regia (3 partes de  $\text{HCl}$  concentrado + 1 parte de  $\text{HNO}_3$  concentrado) a  $70^\circ\text{C}$ , después debe ser enjuagado con agua libre de metales.
- 5.2.4 En los casos de que el material presente grasas, enjuagar con acetona y/o hexano.

- 5.2.5 Papel filtro número 40 (o equivalente).
- 5.2.6 Pipetas volumétricas tipo A o micropipetas calibradas.
- 5.2.7 Cajas de petri.
- 5.2.8 Tubos de grafito y accesorios (específicos para el horno de grafito utilizado).
- 5.2.9 Material de consumo que necesite el espectrofotómetro en flama y/o horno y/o generador de hidruros y/o vapor frío.
- 5.2.10 Membranas de filtración de 0,45 micras.

## 6 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, para las determinaciones que se realicen en horno de grafito deben ser grado suprapuro o equivalente (no se mencionan todos los reactivos utilizados para eliminar interferencias y para características específicas de cada técnica).

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

|  | Agua Tipo I | Agua Tipo II |
|--|-------------|--------------|
| Resistividad (megohm -cm a 25°C)                 | 18          | >10          |
| Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)  | $\leq 0,06$ | < 0,1        |
| <b>NOTA.-</b> Consultar el apéndice normativo B. |             |              |

- 6.1 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- 6.2 Ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>)
- 6.3 Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- 6.4 Disolución de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) en hidróxido de sodio (NaOH) a la concentración especificada por el fabricante del equipo. Esta disolución debe prepararse justo antes de realizar el análisis.

- 6.5 Aire comprimido libre de agua y aceite
- 6.6 Acetileno grado absorción atómica
- 6.7 Argón grado alta pureza o absorción atómica
- 6.8 Nitrógeno grado alta pureza o absorción atómica
- 6.9 Óxido nitroso grado alta pureza o absorción atómica
- 6.10 Disolución patrón (certificada y/o preparada en el laboratorio 1 g/L ó 1 g/Kg) de: aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, bismuto, calcio, cadmio, cesio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, iridio, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, litio, níquel, oro, osmio, plata, platino, plomo, potasio, rodio, rubidio, selenio, sílice, sodio, titanio, vanadio, zinc (además de otros elementos de interés en el análisis de aguas).

**NOTA.-** Consultar el apéndice normativo C.

- 6.11 Disolución patrón intermedia: Preparar las disoluciones patrón de acuerdo al método tomando una alícuota adecuada de la disolución patrón certificada.
- 6.12 Disoluciones patrón: Demostrar el intervalo lineal con un mínimo de 4 disoluciones y un blanco que estén dentro del intervalo de trabajo.
- 6.13 Disolución patrón para la matriz adicionada: La concentración depende del metal a analizar y de la técnica utilizada, se debe preparar a partir de la disolución patrón intermedia.

## **7 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

### **7.1 Recolección**

Debe tomarse un mínimo de 500 mL de muestra para metales genéricos en su mayoría, en un envase de polietileno o polipropileno. Para la determinación de mercurio, arsénico o selenio se necesitan 250 mL en envases separados llenando hasta el tope.

## 7.2 Tratamiento en campo y/o laboratorio

Para la determinación de metales disueltos y/o suspendidos, tanto la muestra como los blancos deben filtrarse a través de una membrana de poro de 0,45 micras, previamente lavada con una disolución de ácido nítrico (1 %) y enjuagando con agua tipo I antes de utilizarse.

## 7.3 Preservación de la muestra

Las muestras y los blancos de campo deben preservarse añadiendo ácido nítrico concentrado hasta obtener un pH < 2. Todas las muestras deben refrigerarse a 4°C hasta su análisis.

Para análisis de metales a nivel de trazas en aguas naturales deben preservarse con ácido nítrico grado suprapur o equivalente.

7.4 El tiempo máximo previo al análisis es de 6 meses. Para mercurio es de 28 días.

# 8 CONTROL DE CALIDAD

8.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.

8.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:

- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
- Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
  - a) Identificación de la muestra;
  - b) Fecha del análisis;
  - c) Procedimiento cronológico utilizado;
  - d) Cantidad de muestra utilizada;
  - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
  - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
  - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
  - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información,

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 8.3 Cada vez que se adquiriera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

## **9 CALIBRACIÓN**

- 9.1 Se debe de contar con la calibración del material volumétrico involucrado en el método.
- 9.2 Verificación de la calibración de la balanza analítica.
- 9.3 Verificación del espectrofotómetro de absorción atómica: La verificación debe realizarse cada vez que se utilice el espectrofotómetro.
- 9.3.1 Aspiración directa (aire-acetileno y/o óxido nitroso-acetileno):

Este método es aplicable para la determinación de antimonio, bismuto, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, cobre, estroncio, estaño, fierro, iridio, litio, magnesio, manganeso, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, potasio, rodio, sodio, talio, y zinc (además de otros elementos de interés en el análisis de aguas).

- 9.3.1.1 Encender el equipo y conectar la lámpara para el metal que se va a determinar.
- 9.3.1.2 Alinear la lámpara hasta obtener la máxima energía.
- 9.3.1.3 Seleccionar el ancho de banda espectral óptimo, el cual depende de cada elemento en particular.
- 9.3.1.4 Seleccionar la longitud de onda para el metal de interés de acuerdo al protocolo del laboratorio o del manual del fabricante.
- 9.3.1.5 Optimizar la longitud de onda ajustándola hasta obtener la máxima energía.
- 9.3.1.6 Esperar de 10 min a 20 min para que se estabilice el equipo, una vez encendida la lámpara.

- 9.3.1.7 Ajustar las condiciones de la flama aire-acetileno de acuerdo a las indicaciones del fabricante. Encender la flama. Permitir que el sistema alcance el equilibrio de temperatura.
- 9.3.1.8 Aspirar un blanco (matriz libre de analitos a la cual se le agregan todos los reactivos en los mismos volúmenes y proporciones usadas en el procesamiento de la muestra).
- 9.3.1.9 Aspirar una disolución estándar del metal a analizar, ajustar la velocidad de flujo del nebulizador hasta obtener la máxima sensibilidad, así como ajustar el quemador horizontal y verticalmente hasta obtener la máxima respuesta.
- 9.3.1.10 Realizar la curva de calibración con un mínimo de cuatro concentraciones y un blanco de reactivos en el intervalo lineal demostrado para cada elemento (ver inciso 6.12). El primer punto debe ser igual o mayor al límite de cuantificación, y el último debe estar dentro del intervalo lineal).

### 9.3.2 Generador de hidruros

Este método es aplicable para la determinación de antimonio, arsénico, mercurio, selenio, etc.

- 9.3.2.1 Instalar la lámpara adecuada, colocar la corriente de la lámpara dependiendo del metal a analizar.
- 9.3.2.2 Encender el espectrofotómetro y esperar a que se estabilice.
- 9.3.2.3 Seleccionar la longitud de onda y el ancho de banda espectral para el elemento que va a ser determinado de acuerdo al protocolo del laboratorio o del manual del fabricante.
- 9.3.2.4 Alinear la lámpara a su máxima energía.
- 9.3.2.5 Alinear el accesorio que se va a usar para atomizar la muestra.
- 9.3.2.6 Ajustar el rayo de luz de la lámpara de acuerdo con las especificaciones del fabricante del equipo.
- 9.3.2.7 Ajustar los flujos de gas de aire y acetileno. Este ajuste no se requiere para la determinación de mercurio.
- 9.3.2.8 Alinear la celda de cuarzo en el rayo de luz y esperar de 20 min a 30 min para su estabilización en la flama antes de iniciar el análisis; en este período, preparar las disoluciones estándar y los reactivos.

- 9.3.2.9 Colocar en el recipiente del reductor una disolución de borohidruro de sodio en hidróxido de sodio y conectar el recipiente al sistema según las especificaciones del fabricante del equipo.
- 9.3.2.10 Abrir el suministro de gas inerte y ajustar la presión de acuerdo a las especificaciones del fabricante del equipo.
- 9.3.2.11 Conectar el vaso de reacción al sistema generador y esperar el tiempo suficiente para que todo el aire se purgue del sistema, entonces registrar el cero en el espectrofotómetro (autocero).
- 9.3.2.12 Conectar el vaso de reacción que contiene el blanco de reactivos.
- 9.3.2.13 Purgar el sistema hasta eliminar completamente el aire, permitir la entrada de la disolución de borohidruro de sodio (ver inciso 6.4) hasta obtener la lectura del blanco.
- 9.3.2.14 Limpiar el sistema haciendo pasar agua o ácido clorhídrico diluido.
- 9.3.2.15 Realizar la curva de calibración con un mínimo de cuatro concentraciones y un blanco de reactivos en el intervalo lineal demostrado para cada elemento. El primer punto deberá ser igual o mayor al límite de cuantificación, y el último deberá estar dentro del intervalo lineal.

9.3.3 Horno de grafito.

Este método es aplicable para metales, donde se requiere límites de detección más bajos.

- 9.3.3.1 Establecer la corriente de la lámpara para cada metal y proceder de acuerdo a lo indicado en el inciso 9.3.1.6.
- 9.3.3.2 Seleccionar el ancho de banda espectral óptimo, el cual depende de cada elemento en particular.
- 9.3.3.3 Colocar la longitud de onda en el espectrofotómetro para cada metal de interés de acuerdo al protocolo del laboratorio o del manual del fabricante.
- 9.3.3.4 Alinear el tubo de grafito de acuerdo a las indicaciones del fabricante del equipo.
- 9.3.3.5 Programar el flujo de gas inerte, gas alterno y de agua de enfriamiento de acuerdo a lo especificado por el fabricante.
- 9.3.3.6 Seleccionar el programa para cada uno de los metales con las sugerencias recomendadas por el fabricante del equipo.

- 9.3.3.7 Inyectar la cantidad de muestra especificada por el fabricante en el tubo de grafito.
- 9.3.3.8 Realizar la curva de calibración con un mínimo de cuatro concentraciones y un blanco de reactivos en el intervalo lineal demostrado para cada elemento. El primer punto debe ser igual o mayor al límite de cuantificación, y el último debe estar dentro del intervalo lineal.

## 10 PROCEDIMIENTO

- 10.1 Realizar tres lecturas independientes (por lo menos) para cada muestra, blanco, patrón, etc.

Las muestras de aguas residuales, requieren en general, un tratamiento previo antes del análisis. Los metales totales incluyen las combinaciones de carácter orgánico e inorgánico, tanto disueltos como en partículas. Las muestras incoloras, transparentes con una turbiedad < 1 UNT, pueden analizarse directamente sin digestión. En caso de agua potable habrá que concentrar para algunos metales.

- 10.2 Preparación de la muestra para determinación de metales disueltos y suspendidos.
  - 10.2.1 Para la determinación de metales disueltos, la muestra debe filtrarse en el momento de su colección y/o en el laboratorio a través de una membrana de poro de 0,45 micras. Hacer un blanco utilizando una membrana similar, lavada con agua para asegurarse que está libre de contaminación. Preacondicionar la membrana\_ enjuagándola con ácido nítrico (1 %) y dándole un enjuague con agua tipo I antes de utilizarla.
  - 10.2.2 Para la muestra de metales suspendidos, registrar el volumen de muestra filtrada e incluir una membrana en la determinación del blanco. Antes de filtrar, centrifugar las muestras con un alto contenido de turbiedad en tubos de plástico de alta densidad o TFE lavados con ácido. Agitar y filtrar a una presión de 70 Kpa a 130 Kpa.
  - 10.2.3 Después de la filtración, acidificar el filtrado a un pH de 2 con ácido nítrico concentrado y analizar directamente.
  - 10.2.4 La membrana para análisis de metales suspendidos debe guardarse en una caja de petri lavada, enjuagada con disolución ácida y seca, si la filtración se realiza en campo.



- 10.2.5 Si durante el traslado de la muestra o durante el almacenamiento se forma un precipitado, éste debe redisolverse.
- 10.2.6 Para la digestión de la muestra en parrilla de calentamiento y en vaso abierto transferir la membrana a un vaso de precipitados de 150 mL y añadir 4 mL de ácido nítrico concentrado. Incluir un filtro para la determinación del blanco. Cubrir con vidrio de reloj y calentar. El ácido caliente disuelve la membrana rápidamente. Incrementar la temperatura para la digestión del material.
- 10.2.7 Calentar casi a sequedad evitando que hierva la muestra, enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua y añadir otros 3 mL de ácido nítrico concentrado. Cubrir y continuar calentando hasta digestión completa, generalmente es cuando adquiere una apariencia cristalina o no cambia con la adición del ácido.
- 10.2.8 Evaporar casi a sequedad (aproximadamente 2 mL), enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua, añadir 10 mL de ácido clorhídrico (1:1) y 15 mL de agua por cada 100 mL de dilución y calentar por otros 15 min para redissolver precipitados que se hallan formado. Los incisos 10.2.6, 10.2.7 y 10.2.8 pueden variar si se utilizan otras fuentes de energía (autoclaves u hornos de microondas).
- 10.2.9 Enfriar, lavar las paredes del vaso y vidrio reloj con agua y filtrar para remover el material insoluble que pueda tapar el nebulizador. Ajustar el volumen basado en la concentración esperada de los analitos. La muestra está lista para su análisis.
- 10.3 Preparación de la muestra para la determinación de metales totales por digestión en parrilla de calentamiento y en vaso abierto en aguas naturales, potables y residuales.
- 10.3.1 Homogeneizar perfectamente la muestra, verificando que no existan sólidos adheridos en el fondo del contenedor. Inmediatamente después tomar una alícuota de 50 mL a 100 mL dependiendo de la naturaleza de la muestra, y transferir a un vaso de precipitados para digestión.
- 10.3.2 Añadir 3 mL de ácido nítrico concentrado y calentar en una placa, evaporar, cuidando que no hierva, hasta aproximadamente de 2 mL a 5 mL de muestra y enfriar.
- 10.3.3 Adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, cubrir con un vidrio de reloj y pasar nuevamente la muestra a la placa de calentamiento. Incrementar la temperatura de calentamiento hasta que exista reflujo de vapores. Continuar calentando y en caso de ser necesario, agregar mayor cantidad de ácido nítrico concentrado y continuar la digestión.

Cuando la digestión es completa (cuando la muestra tenga apariencia cristalina constante) retirar la muestra y enfriar.

La digestión puede realizarse en placa térmica y en recipientes de teflón cerrados usando como fuente de energía autoclave u horno de microondas.

**NOTA.-** Consultar el apéndice normativo E.

10.3. 4 Por cada 100 mL de volumen de disolución final adicionar 10 mL de ácido clorhídrico (1:1) y 15 mL de agua, calentar la muestra sin llegar a ebullición por espacio de 15 min para disolver precipitados o residuos resultantes de la evaporación y llevar al aforo correspondiente (de 50 mL a 100 mL).

Enfriar, lavar las paredes del vaso y vidrio de reloj con agua y filtrar para remover el material insoluble que pueda tapan el nebulizador. Ajustar el volumen basado en la concentración esperada de los analitos. La muestra está lista para su análisis. Las concentraciones deben reportarse como metales totales.

Este procedimiento puede variar en la determinación de arsénico, antimonio, mercurio y selenio entre otros.

10.4 Análisis por aspiración directa.

10.4.1 Calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica de acuerdo a lo indicado en el inciso 9.3 o manual del fabricante.

10.4.2 Obtener una gráfica con los valores de la curva de calibración y realizar los cálculos cuantitativos. Analizar el lote de muestras.

10.4.3 Análisis de metales en aguas a nivel de trazas por aspiración directa puede hacerse por extracción con solvente (MIBK).

**NOTA.-** Consultar el apéndice normativo F.

10.5 Análisis por horno de grafito.

10.5.1 Calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica, con el aditamento horno de grafito de acuerdo a lo indicado en el inciso 9.3.3 o manual del fabricante.

Inyectar la cantidad recomendada por el fabricante en el tubo de grafito del blanco de reactivos y la disolución de trabajo más concentrada para optimizar el programa del horno.

- 10.5.2 Obtener una gráfica con los valores de la curva de calibración y realizar los cálculos cuantitativos.
- 10.5.3 Analizar el lote de muestras.
- 10.6 Análisis por generador de hidruros.

En forma directa para aguas naturales y potables (transparentes) y/o después de previa digestión para aguas residuales.

- 10.6.1 Calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica con el aditamento generador de hidruros de acuerdo a lo indicado en el inciso 9.3.2. o manual del fabricante.
- 10.6.2 Obtener una gráfica con los valores de la curva de calibración y realizar los cálculos cuantitativos.
- 10.6.3 Analizar el lote de muestras.
- 10.7 Análisis por vapor frío.

Para análisis con cloruro estañoso

- 10.7.1 Calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica con el aditamento para vapor frío (ver incisos 9.3.2.6 y 9.3.2.15).
- 10.7.2 Estándares, blanco y muestras deben ser tratados con ácido nítrico y ácido sulfúrico en presencia de permanganato de potasio para oxidar todo el mercurio presente a forma de  $Hg^{2+}$

El exceso de permanganato de potasio es reducido con cloruro de hidroxilamina.

El mercurio metálico se reduce con cloruro estanoso y el vapor atómico del mercurio es llevado por medio del sistema aerador a la celda de absorción para ser detectado.

Para el análisis con boro hidruro de sodio.

Los estándares, blanco y muestras, más un oxidante se conectan al sistema de vapor frío para ser detectados, ver manual de fabricante.

**NOTA.-** Consultar el apéndice normativo G.

- 10.7.3 Obtener una gráfica con los valores de la curva de calibración y realizar los cálculos cuantitativos.

10.7.4 Analizar el lote de muestras.

## 11 CÁLCULOS

11.1 Realizar las gráficas de las curvas de calibración de cada uno de los metales de acuerdo a las concentraciones esperadas de la muestra.

11.2 Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación de la recta que se obtiene de las curvas de calibración para cada metal empleando la siguiente ecuación:

Ecuación 1:

$$Y = mX + b$$

donde:

Y es la absorbancia de la muestra ya procesada;  
m es la pendiente (coeficiente de absortividad), y  
b es la ordenada al origen.

despejar X que debe ser la concentración de la muestra procesada y tomar en cuenta los factores de dilución que se realicen en cada uno de los metales según la técnica utilizada, y se debe obtener la concentración del metal en la muestra.

11.3 Si se trabaja con el método de adición de estándares, obtener la gráfica, el coeficiente de correlación y el valor de la muestra sin añadir.

11.4 Reporte de resultados:

11.4.1 No se deben reportar concentraciones de elementos por debajo del límite de detección.

11.4.2 Reportar los resultados del análisis en mg/L.

## 12 INTERFERENCIAS

Las que a continuación se informan son de las interferencias más comunes.

- 12.1 Aspiración directa
- 12.1.1 Interferencias químicas. Son causadas por la pérdida de absorción por saltos cuánticos de átomos en combinaciones moleculares en la flama. Este fenómeno puede ocurrir cuando la flama no está lo suficientemente caliente para disociar la molécula. La adición de lantano o estroncio a blancos, muestra y estándares disminuye esta interferencia así como la flama  $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  ayuda a la disociación efectiva de las moléculas.
- 12.1.2 Interferencia de absorción no específica (fondo). La absorción molecular y la dispersión de la luz causadas por partículas sólidas en la flama pueden causar errores positivos. Para evitar este problema se debe utilizar corrección de fondo. Estos sólidos además de presentar una barrera física al paso de la luz de la lámpara en la flama, forman depósitos en la cabeza del quemador, sin embargo esto se puede evitar aspirando continuamente agua acidulada.
- 12.1.3 Interferencias de ionización. Ocurren cuando la temperatura de la flama es lo suficientemente alta para generar la remoción de un electrón de su átomo neutral, generándose un ion con carga positiva. Este tipo de interferencias pueden controlarse generalmente con la adición de elementos fácilmente ionizables tales como Na, K y Cs en blancos, muestras y estándares.
- 12.1.4 Interferencia físicas. Están relacionadas con las diferentes propiedades existentes entre las muestras y los estándares. Las cuales pueden afectar a la aspiración y eficiencia de nebulización en el sistema de atomización. Si las soluciones presentan diferencias de viscosidad y/o tensión superficial, la eficiencia de nebulización no será igual y los resultados analíticos se ven afectados. La presencia de otros compuestos además del elemento de interés pueden afectar a los resultados analíticos. Estas interferencias pueden ser corregidas utilizando el método de adición interna (adición de estándares).
- 12.1.5 Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por flama se recomienda ver manual del fabricante.
- NOTA.-** Para los elementos que presenten interferencias significativas en ciertas matrices se recomienda el uso de la técnica de adición de estándares.
- 12.2 Atomización sin flama (horno de grafito)
- 12.2.1 Interferencias químicas (ver inciso 12.1.1). Este tipo de interferencias en horno de grafito por lo general se elimina con el adecuado desarrollo del programa de atomización, utilizando plataformas o adicionando modificadores de matriz tal como Pd, Ni, etc.

- 12.2.2 Interferencias de absorción no específica (fondo) (ver inciso 12.1.2). Este tipo de interferencias pueden ser corregidas en horno de grafito con el uso de corrector de fondo: lámpara de Deuterio (fuente continua); por efecto Zeeman o Smith-Hieftje.
- 12.2.3 Interferencias espectrales. Son causadas por algún elemento debido al traslape entre la longitud de onda de este elemento que está interfiriendo y la del analito de interés. También son causadas por la radiación, absorción, reflexión y emisión de cuerpos opacos producidos durante el ciclo de atomización. Este tipo de interferencias es poco comunes en la técnica de absorción atómica, pero en caso de presentarse, las formas de superarlas es utilizando lámparas de un solo elemento (no multielementales) y/o utilizando la técnica de adición de estándares.
- 12.2.4 Interferencias por incandescencia. Estas se presentan por saturación del detector de la señal de emisión proveniente de la incandescencia del tubo de grafito, especialmente a longitudes de onda alrededor de 500 nm y a temperaturas de atomización mayores de 2,500°C. Este tipo de interferencias se pueden corregir utilizando anchos de ranura (slit en inglés) con altura reducida.
- 12.2.5 Interferencias de memoria. Se presentan cuando se analizan muestras con concentraciones altas de un elemento, produciendo señales falsas en las lecturas siguientes por acumulación del mismo dentro del tubo de grafito. Este tipo de interferencias puede eliminarse asignando temperaturas de limpieza (100°C a 200°C después de la temperatura de atomización) o utilizando tubos con cubierta pirolítica.
- 12.2.6 Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por horno de grafito se recomienda ver manual del fabricante.

**NOTA.-** Para el adecuado uso de los modificadores, plataformas y corrector de fondo, es necesario consultar la información proporcionada por el proveedor del instrumento.

Para los elementos que presenten interferencias significativas se recomienda el uso de la técnica de adición de estándares.

### 12.3 Generador de hidruros

- 12.3.1 Las interferencias en generador de hidruros se presentan por presencia de otros elementos o moléculas presentes en la muestra. Los efectos se ven reflejados en una disminución de la cantidad de hidruro formado y por lo tanto en una disminución de la señal analítica. La forma de eliminar este tipo de interferencias es modificando la concentración del ácido y/o del borohidruro de sodio.

- 12.3.2 Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por generador de hidruros se recomienda ver manual del fabricante

### **13 SEGURIDAD**

- 13.1 Para el muestreo se necesita tener los cuidados que se establecen en la norma mexicana NMX-AA-003 (ver 2 Referencias).
- 13.2 No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión, por lo que cada sustancia química debe tratarse como potencialmente peligrosa para la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 13.3 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en éste método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.
- 13.4 El borohidruro de sodio es una sustancia tóxica, flamable y corrosiva.
- 13.5 Se requiere el uso de una campana de extracción, ropa de protección, lentes de seguridad y mascarilla cuando se preparan las soluciones donde las reacciones entre el disolvente y el soluto son exotérmicas, esto es, óxido de lantano en solución ácida. Se requieren iguales precauciones cuando se diluyen, ácidos fuertes, debe evitarse el contacto con la piel y vías respiratorias.
- 13.6 Se requiere de un sistema de ventilación permanente para eliminar una gran cantidad de gases calientes y algunas veces tóxicos producidos por el quemador durante la operación del instrumento. Como el acetileno es un gas flamable deberán tomarse las precauciones adecuadas cuando se use. Para evitar explosiones nunca pase el acetileno a través de instalaciones o tuberías de cobre o aleaciones con alto contenido de cobre (latón, bronce). Si el espectrofotómetro no está equipado con un escudo protector, el operador deberá usar lentes de seguridad para atenuar la luz ultravioleta emitida por la flama. El óxido nitroso es un gas que se usa como anestésico, por lo que el lugar debe estar bien ventilado.
- 13.7 Los gases oxidantes deben separarse de los gases reductores mediante una pared a prueba de fuego.

- 13.8 Seguir cuidadosamente las guías de operación del fabricante del equipo para optimizar la velocidad del flujo de gas. Si no se emplean las precauciones adecuadas, puede resultar una combustión peligrosa dentro de la cámara de mezcla de los gases.
- 13.9 Para evitar explosiones en la línea, no permitir que la presión de llegada del acetileno al instrumento exceda  $1,06 \text{ kg/cm}^2$  (15 psi).
- 13.10 Cuando se usa óxido nitroso como oxidante, debe utilizarse una cabeza de quemador de 50,8 mm de diámetro, ya que utilizando una cabeza de 101,6 mm (4-in) ocurre un regreso de la flama. La flama de óxido nitroso debe encenderse usando primero una combinación de aire-acetileno y luego cambiar a óxido nitroso-acetileno. El óxido nitroso nunca debe pasarse a través de líneas que contengan residuos de aceites o grasas, ya que puede causar una explosión.
- 13.11 Revisar que el tubo del desagüe de la cámara de mezcla de gas esté lleno con agua antes de comenzar cualquier análisis. Se recomienda el uso de una trampa de seguridad o de cualquier válvula. Siga las instrucciones del fabricante para mantener una presión positiva en el sello del líquido.
- 13.12 Dada la alta toxicidad del berilio, plomo, cadmio, níquel, mercurio, antimonio, plata, bario, cromo, así como todos los pasos de preparación y digestión de las muestras, extremar las precauciones de manejo de todas las disoluciones y utilizar un cuarto bien ventilado.
- 13.13 El arsénico, el selenio y sus correspondientes hidruros son tóxicos. Manéjese con cuidado.
- 13.14 Los compuestos del antimonio son irritantes para la piel y las membranas de las mucosas.
- 13.15 La inhalación de los vapores de manganeso han sido reportados como tóxicos para el ser humano.

#### **14 MANEJO DE RESIDUOS**

- 14.1 Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.



- 14.2 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 14.3 Confinamiento. El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las soluciones contaminadas con metales pesados.
- 14.4 Los desechos ácidos deben neutralizarse para poder transportarlos a su disposición final.
- 14.5 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga al alcantarillado pueden descargarse en el mismo.

## 15 APÉNDICES NORMATIVOS

### 15.1 Apéndice normativo A - Definiciones estadísticas

#### - Introducción

En la cuantificación de elementos en matrices de aguas naturales, potables y residuales, es de suma importancia que la curva de calibración sea confiable con respecto al intervalo que puede utilizar para cuantificar concentraciones desconocidas de patrones y muestras. El siguiente instructivo de trabajo tiene por finalidad determinar este intervalo con patrones y con muestras y patrones.

1. Según la definición del Límite de Detección del Instrumento (LDI) y Límite de Cuantificación del Instrumento (LCI).

$$Y_{LDI} = Y_B + 3S_B$$

$$Y_{LCI} = Y_B + 10S_B$$

2. Obtención de los valores de absorbancia  $Y_{i,n}$  de los puntos de la curva de calibración, donde el número de estándares (i), podrán estar en el intervalo ( $5 \leq i \leq 10$ ) y el número de réplicas (n) pueden estar entre ( $7 \leq n \leq 10$ ) para flama y ( $3 \leq n \leq 5$ ) para horno y generador de hidruros y vapores.

De cada serie de datos se obtiene la desviación estándar ( $S_i$ ) y el promedio de la absorbancia ( $\bar{Y}_i$ ), con éstos dos últimos se calcula el coeficiente de variación ( $CV_i$ ).

3. Comprobación visual de la linealidad entre las absorbancia promedio ( $Y_i$ ) y la concentración graficando  $\bar{Y}_i$  vs  $X_i$
4. Determinar el coeficiente de correlación lineal.

$$r = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

Si  $r \geq 0,99$  se acepta. Si no se rechaza y regresamos al punto 2.

5. Si se cumplen las condiciones (3) y (4), se calcula la pendiente (b) y el punto de intersección (a) de la recta en el eje Y, por medio del método de los mínimos cuadrados:

$$y = a + b x$$

6. Calculo de las desviaciones  $S_{y/x}$  entre los valores calculados por medio de la línea recta ( $\hat{Y}_i$ ) y los valores experimentales ( $\bar{Y}_i$ ).
- 6.1 Calcular los valores de la absorbancia ( $\hat{Y}_i$ ) sustituyendo en la línea recta las concentraciones ( $X_i$ ):

$$X_1 \rightarrow \hat{Y}_1, X_2 \rightarrow \hat{Y}_2, X_3 \rightarrow \hat{Y}_3, \dots, X_i \rightarrow \hat{Y}_i$$

- 6.2. Con los datos anteriores obtener  $S_{y/x}$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2}{(n-2)}}$$

- 6.3. Por definición  $S_{y/x}$  es igual a la desviación estándar del blanco ( $S_B$ ) y el término independiente de la línea recta ( $a$ ) es igual a la absorbancia del blanco ( $Y_B$ ).

7. Con los valores obtenidos calcular ( $Y_{LDI}$ ,  $Y_{LCI}$ ). Sustituyendo estos valores en la ecuación de la línea recta, calcular las concentraciones correspondientes:  $X_{LDI}$  y  $X_{LCI}$ . Con el valor  $X_{LCI}$  tenemos el primer punto confiable de la línea recta.

8. Obtención del Límite Superior de Linealidad (LSL) para esta serie de puntos. Comparar el coeficiente de variación ( $CV_i$ ), obtenido para cada punto aceptándolo si cumple con el criterio  $CV_i \leq 3\%$ . Si los puntos de concentraciones mas altas de la recta cumplen con este criterio se aceptan y tendremos el LSL de la curva.

Con el LCI y el LSL se obtiene el intervalo lineal confiable de la línea recta.

9. Disminución del Límite de Cuantificación del Instrumento (LCI).

En algunos casos se podrá hacer uso de la curva para cuantificar desde un valor inferior al obtenido, aplicando los puntos inferiores al LCI, el criterio de  $CV_i \leq 3\%$ , si se cumple con este criterio el punto LCI se podrá recorrer a concentraciones inferiores, ampliando el intervalo lineal hacia concentraciones más bajas.

10. Determinación de los Límites de Detección (LDM), Límites de Cuantificación (LCM) y límite superior de linealidad (LSLM) con la matriz de la muestra.

Se procede en forma similar a como se procedió en el punto 2, con la absorbancia de los patrones.

- a) Se elige una muestra con bajo contenido de metales < LCI.
  - b) Se añaden a la muestra de 5 a 10 concentraciones conocidas y se leen de 7 a 10 veces.
  - c) La absorbancia promedio de la muestra  $Y_{im}$  se obtiene restando a la lectura de la muestra adicionada la lectura de la muestra sin adicionar, para cada adición.
  - d) De cada serie de replicas se obtiene la desviación estándar ( $S_{im}$ ) el promedio de las réplicas  $\bar{Y}_{im}$  y con estos valores se calcula el coeficiente de variación.
  - e) Comprobar la linealidad analizando las muestras
11. El resto de los cálculos se realiza siguiendo la secuencia de los incisos: 3, 4, 5, 6, 7, 8, y 9. Con esto se deben obtener los valores correspondientes al método.
12. Media ( $\bar{X}$ ).  $\bar{X}$  es la media de un número finito de mediciones repetidas ( $n < 30$ ). Es la estimación de la media ( $\mu$ ) o el promedio, de la distribución de valores aleatorios y se calcula como:

$$\bar{X} = \frac{(\sum X_i)}{n - 1}$$

donde:

n es igual al número de mediciones.

13. Desviación estándar de la distribución normal, se define como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \mu)^2}{n}}$$

para un número infinito de determinaciones.

Para un número finito de determinaciones;  $\sigma$  se estima por medio de  $s$  y se calcula como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

14. Amplitud de la dispersión de la distribución normal ( $\mu \pm i s$ ) y su probabilidad:

Probabilidad de la fracción de los valores-Intervalo de Confianza. ( $\bar{X} \pm S$  con  $n$ )

|         |                   |
|---------|-------------------|
| 68,27 % | $\mu \pm \sigma$  |
| 95,45 % | $\mu \pm 2\sigma$ |
| 99,70 % | $\mu \pm 3\sigma$ |

15. Error estándar de la media ( $\sigma_\mu$ )

Es la desviación estándar ( $\sigma$ ) dividida por la raíz cuadrada del número de valores, ó

$$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Esto significa que otra muestra de la misma población tendrá una media dentro de algunos múltiplos de ésta. En la practica se dispone de un pequeño número de valores promedio, por lo tanto el intervalo de confianza de la media se expresa como

$$\bar{x} \pm \frac{t_{0,95\%} S}{\sqrt{n}}$$

el valor de  $t_{95\%}$  se consulta en tablas para  $n$  determinaciones, donde  $n \geq 2$

16. Desviación estándar relativa (DER) o coeficiente de variación (CV).

Este se expresa comúnmente en porcentaje como:

$$CV = 100 \frac{\sigma}{\mu}$$

y su estimación como:

$$CV = 100 \frac{S}{\bar{X}}$$

Esta magnitud normaliza la desviación estándar y facilita el hacer comparaciones directas entre análisis que incluyen un amplio intervalo de concentración.

17. Límite de Detección (LD) para el elemento de interés. Es la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco ( $Y_B$ ) mas tres veces la desviación estándar del blanco ( $S_B$ ).

$$Y_{LD} = Y_B + 3 S_B$$

18. Límite de Cuantificación o Límite de Determinación (LC). Es considerado como el límite más bajo para mediciones cuantitativamente precisas y se sugiere que sea una señal igual a la del blanco ( $Y_B$ ) mas diez veces la desviación estándar del blanco ( $S_B$ ).

$$Y_{LC} = Y_B + 10 S_B$$

## 15.2 Apéndice normativo B - Agua Tipo I y Tipo II

El agua que se utiliza en la preparación de muestras y patrones debe cumplir con las siguientes características:

|                                      | Agua tipo I                               | Agua tipo II                    |
|--------------------------------------|---|---------------------------------|
| Tipo de análisis                     | Concentración en trazas intermedia y alta | Concentración intermedia y alta |
| Resistividad (megohm-cm a 25°C)      | 18  | >10                             |
| Conductividad ( $\mu S / cm$ a 25°C) | $\leq 0,06$                               | <0,1                            |

- En el análisis de trazas de metales en agua por horno de grafito las soluciones patrón deben ser preparadas con Agua Tipo I.
- Para eliminar los iones de Hierro del agua se ajusta el pH entre 7 y 7,5 y se airea para pasar el hierro Fe II a Fe III y después filtrar por una membrana de 0,2 micras.

- Para eliminar el Silicio del agua se ajusta el pH entre 2 y 3 y se filtra por una membrana de 0,2 micras.

### 15.3 Apéndice normativo C - Preparación de soluciones patrón

Los patrones primarios pueden ser soluciones certificadas y/o preparadas en el laboratorio.

La preparación se podrá hacer a partir de trisoles, sales del elemento de interés o a partir de metales, siempre y cuando cumplan con las especificaciones de pureza.

Las sales deben ser certificadas por un organismo autorizado y tener una pureza del 99 % y los metales de 99,9 % como mínimo.

Deben ser conservados bajo condiciones controladas de humedad, temperatura y medio oxidante que garantice sus características de pureza.

- Reactivos
  - a. Agua libre de metales Tipo I.
  - b. Los ácidos grado reactivo, suprapuro o equivalente siempre y cuando la concentración del elemento de interés se encuentre a nivel de trazas.
  - c. Solución de calcio. Disolver 630 mg de  $\text{CaCO}_3$ , en 50 ml de 1 + 5 HCl. Si es necesario, hervir cuidadosamente para obtener una completa disolución. Enfriar y diluir a 1 000 ml con agua.
  - d. Ácido clorhídrico, al 1 %, 10 %, 20 % (v/v), 1 + 5, 1 + 1 y concentrado.
  - e. Ácido nítrico, al 2 % (v/v), 1+1 y concentrado.
  - f. Ácido sulfúrico, al 1 % (v/v).
  - g. Ácido fluorhídrico, IN.
  - h. Solución de lantano. Disolver 58,65 g de óxido de lantano,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en 250 ml de HCl concentrado. Adicionar lentamente el ácido, hasta la disolución total y diluir a 1 000 ml con agua.
  - i. Peróxido de hidrógeno, al 30%.
  - j. Agua regia. Adicionar tres volúmenes de HCl concentrado a un volumen de  $\text{HNO}_3$  concentrado.

- Soluciones patrón
  - Preparar una serie de soluciones patrón de metales, en la concentración y rango óptimos, por medio de la dilución adecuada de la siguiente solución stock de metales con agua conteniendo 1,5 ml de  $\text{HNO}_3/\text{L}$ .
  - Secar los reactivos antes de utilizarlos.
  - Para hidratos utilizar reactivos recientes.
- 1) Aluminio. Disolver 0,100 g de Aluminio metálico en una mezcla ácida de 4 mL de  $\text{HCl}$  1 + 1 y 1 mL de  $\text{HNO}_3$  en un vaso de precipitados. Transferir a un matraz de 1 L, adicionar 10 mL de  $\text{HCl}$  1 + 1 y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  Al.
  - 2) Antimonio. Disolver 0,266 9 g  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  en agua, adicionar 10 mL + 1  $\text{HCl}$  y diluir a 1 000 mL con agua, 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  Sb.
  - 3) Bario. Disolver 0,151 6 g de  $\text{BaCl}_2$  (secar a 250° por 2 horas), en aproximadamente 10 mL de agua con 1 mL de  $\text{HCl}$  1 + 1. Adicionar 10,0 mL de  $\text{HCl}$  1 + 1 y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Ba.
  - 4) Berilio. No secarlo. Disolver 1,966 g de  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agua, adicionar 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Be.
  - 5) Bismuto. Disolver 0,100 g de Bismuto metálico en un volumen mínimo de 1 + 1  $\text{HNO}_3$ . Diluir a 1 000 mL con  $\text{HNO}_3$  al 2% (v/v), 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Bi.
  - 6) Cadmio. Disolver 0,100 g de Cadmio metálico en 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, adicionar 8 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y diluir a 1 000 mL con agua, 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Cd.
  - 7) Calcio: Suspender 0,242 9 g de  $\text{CaCO}_3$  (secado a 180° por 1 h antes de pesarlo) en agua y disolver cuidadosamente con una mínima cantidad de 1 + 1  $\text{HNO}_3$ . Adicionar 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Ca.
  - 8) Cesio. Disolver 0,126 7 de cloruro de cesio,  $\text{CsCl}$ , en 1 000 mL de agua; 1,00 mL =  $\mu\text{g}$  Cs.
  - 9) Cromo. Disolver 0,192 3 g de  $\text{CrO}_3$  en agua. Cuando la disolución sea completa, acidificar con 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  Cr.



- 10) Cobalto. Disolver 0,100 0 g de cobalto metálico en una mínima cantidad de 1 + 1 HNO<sub>3</sub>. Adicionar 10 mL de 1 + 1 HCl y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Co.
- 11) Cobre. Disolver 0,100 g de cobre metálico en 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Cu.
- 12) Estaño. Disolver 1,000 g de estaño metálico en 100 mL de HCl concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 1,00 µg Sn.
- 13) Estroncio. Suspender 0,168 5 g SrCO<sub>3</sub> en agua y disolver cuidadosamente con una mínima cantidad de HNO<sub>3</sub> 1 + 1. Adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir con agua a 1 000 mL; 1 mL = 100 µg Sr.
- 14) Hierro. Disolver 0,100 g de alambre de hierro en una mezcla de 10 mL de HCl 1 + 1 y 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Adicionar 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Fe.
- 15) Iridio. Disolver 0,114 7 g de cloroiridiato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, en un volumen mínimo de HCl al 1% (v/v) y diluir a 100 mL con HCl al 1%; 1,00 mL = 500 µg Ir.
- 16) Litio. Disolver 0,532 3 g de carbonato de litio, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en un volumen mínimo de HNO<sub>3</sub> 1 + 1. Adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Li.
- 17) Magnesio. Disolver 0,165 8 g de MgO en un volumen mínimo de HNO<sub>3</sub> 1 + 1, adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Mg.
- 18) Manganeso. Disolver 0,100 0 g de manganeso metálico en 10 mL de HCl concentrado mezclado con 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Mn.
- 19) Molibdeno. Disolver 0,204 3 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> en 1 000 mL de agua; 1,00 mL = µg Mo.
- 20) Níquel. Disolver 0,100 0 g de níquel metálico en 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y caliente, enfriar y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Ni.
- 21) Oro. Disolver 0,100 g de oro metálico en un volumen mínimo de agua regia. Evaporar a sequedad, disolver el residuo en 5 mL de HCl concentrado, enfriar y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Au.

- 22) Osmio. Obtener el estándar 0,1 M de solución de tetróxido de osmio y guardarlo en frasco de vidrio; 1,00 mL = 19,02 mg Os. Hacer diluciones diariamente conforme se utilice usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% (v/v). PRECAUCIÓN: OsO<sub>4</sub> es extremadamente tóxico y volátil.
- 23) Paladio. Disolver 0,100 g de alambre de paladio en un volumen mínimo de agua regia y evaporar a sequedad. Adicionar 5 mL de HCl concentrado, 25 mL de agua y calentar a disolución completa. Disolver el residuo en 20 mL de HCl 1 + 1 y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Pt.
- 24) Plata. Disolver 0,157 5 g de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) en 100 mL de agua, adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Ag.
- 25) Platino. Disolver 0,100 0 g de platino metálico en un volumen mínimo de agua regia y evaporar a sequedad. Adicionar 5 mL de HCl concentrado y 0,1 g de nace y evaporar nuevamente a sequedad. Disolver el residuo en 20 mL de HCl 1 + 1 y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Pt.
- 26) Plomo. Disolver 0,159 8 g de nitrato de plomo, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, en una mínima cantidad de HNO<sub>3</sub> 1 + 1, adicionar 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Pb.
- 27) Potasio. Disolver 0,190 7 g de cloruro de potasio, Cl, (secado a 110°C) en agua y diluir a 1 000 mL. 1,00 mL = 100 µg K.
- 28) Renio. Disolver 0,155 4 g de perrenato de potasio, KReO<sub>4</sub>, en 200 mL de agua. Diluir a 1 000 mL con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% (v/v); 1,00 mL = 100 µg Re.
- 29) Rodio. Disolver 0,386 g de hexaclordato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>RhCl<sub>6</sub>·1,5H<sub>2</sub>O, en un volumen mínimo de HCl al 10% (v/v) y diluir a 1 000 mL con HCl al 10% (v/v); 1,00 mL = 100 µg Rh.
- 30) Rutenio. Disolver 0,205 g de cloruro de rutenio, RuCl<sub>3</sub>, en un mínimo volumen de HCl al 20% (v/v) y diluir a 1 000 mL con HCl al 20% (v/v); 1,00 mL = 100 µg Ru.
- 31) Silicio. No secar. Disolver 0,473 0 g de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O en agua. Adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100 µg Si. Guardar en polietileno.
- 32) Sodio. Disolver 0,254 2 g de cloruro de sodio, NaCl, secado a 140°C, en agua, adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y diluir a 1 000 mL; 1,00 mL = 100µg Na.

- 33) Talio. Disolver 0,130 3 g de nitrato de talio,  $TlNO_3$ , en agua. Adicionar 10 mL de  $HNO_3$  concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu g$  Tl.
- 34) Torio. Disolver 0,238 g de nitrato de torio,  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  en 1 000 mL de agua; 1,00 mL = 100  $\mu g$  Th.
- 35) Titanio. Disolver 0,396 0 g de cloruro de Titanio puro (99,8 ó 99,9%),  $TiCl_4$ , en una mezcla de volúmenes iguales de HCl 1N y HF 1N. Llevar con esta mezcla a 1 000 mL; 1,00 mL = 100  $\mu g$  Ti.
- 36) Vanadio. Disolver 0,229 7 g de metavanadato de amonio,  $NH_4VO_3$ , en una mínima cantidad de  $HNO_3$  concentrado. Calentar para disolver. Adicionar 10 mL de  $HNO_3$  concentrado y diluir a 1 000 mL con agua; 1,00 mL = 100  $\mu g$  V.
- 37) Zinc. Disolver 0,100 g de Zinc metálico en 20 mL de HCl 1 + 1 y diluir a 1 000 mL en agua; 1,00 mL = 100  $\mu g$  Zn.

#### 15.4 Apéndice normativo D - Control de calidad

##### - Generalidades

El control de calidad objeto de este procedimiento es el control de calidad interno del laboratorio ya que el control de calidad externo o evaluación de calidad es realizada por organismos externos (CENAM, CNA, INE, EMA, etc.)

El control de calidad consiste al menos de siete elementos:

1. Certificación de la competencia del analista.
2. Recuperación de las adiciones conocidas.
3. Análisis de los patrones suministrados externamente.
4. Análisis de blancos de reactivos.
5. Calibración con patrones.
6. Análisis de duplicados.
7. Mantenimiento de cartas de control.

##### - Procedimiento

- Competencia de analista: la competencia del analista debe ser por medio de capacitación continua, supervisión y evaluaciones.

- Calibración con patrones: las calibraciones del instrumento deben ser con patrones de concentración conocida que de preferencia sea trazable a un organismo de certificación.
- Análisis de patrones de suministro externo y/o patrones internos preparados de forma independiente a los patrones utilizados en la curva de calibración.
- Participación en evaluaciones externas: Participar en las evaluaciones hechas por los organismos competentes en la materia y aplicar las acciones preventivas y correctivas de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Curva de calibración

Formada por un blanco y tres a cinco patrones. La curva de calibración debe estar dentro del intervalo lineal de trabajo. Los puntos de la curva de calibración deben estar dentro del intervalo de concentraciones bajas (extremo inferior de la curva), intermedios (centro de la curva) y altas (extremo superior de la parte lineal de la curva).

- Verificación de línea base y curva de calibración. Analizar un blanco entre las lecturas de las muestras y una de las soluciones patrón de la curva cercana a la concentración de la muestra; la primera para comprobar la estabilidad de la línea base y la segunda para comprobar que el instrumento mantenga en forma aceptable las condiciones iniciales de calibración.

Emplear como guía el siguiente criterio: el valor obtenido del patrón de control fuera del 95 % a 105 % de la concentración esperada sugiere un problema potencial. Cuando el valor sobrepasa de 90 % a 110 % de la concentración esperada, la calibración se considera fuera de control por lo que es necesario hacer una corrección en el proceso. Las características de ejecución se tienen con la información de los gráficos de control, cuyos límites se calculan.

- Verificación de la respuesta del instrumento por medio de gráficos de control. Para verificar la respuesta de un instrumento en el tiempo a una concentración de un patrón, inicialmente optimizado el instrumento, se hacen de 10 a 20 lecturas de la concentración seleccionada y se gráfica en las coordenadas concentración contra tiempo. Con los datos se calcula la media del valor  $\bar{X}$  y la desviación estándar  $S$ . Utilizar los límites  $\bar{X} \pm 2S$  y  $\bar{X} \pm 3S$ . Construir un gráfico para cada instrumento de análisis e introducir los resultados sobre él.

- Verificación de la exactitud del método. Añadir a una muestra de cada diez (o de cada grupo si son menos), una cantidad conocida del metal que interesa analizar para confirmar la recuperación. La adición debe estar entre 5 y 50 veces el límite de detección del método de preferencia en el punto medio (25 veces el LDM). La recuperación del metal añadido debe ser entre 85 % y 115 %.
- Verificación de la exactitud del método o de la ausencia de interferencias. Al analizar una matriz nueva o de la que no se conoce el efecto de matriz sobre la recuperación del analito, se usa el método de adiciones conocidas. Añadir a cada una de las muestras una cantidad conocida de metal entre 5 y 50 veces el LDM (límite de detección del método) y analizar para confirmar su recuperación. Una recuperación del metal añadido entre 85 % y 115 % indican que los efectos de matriz no son significativos.
- Verificación de el ensayo. Después de cada diez muestras (o de cada grupo si son menos) analizar una solución patrón, con objeto de confirmar que el ensayo este bajo control.
- Verificación de la reproducibilidad del método. En cada grupo de diez muestras meter una muestra duplicada.
- Verificación de la limpieza del material de vidrio y/o plástico. Analizar un blanco de reactivos procesado igual que la muestra. Si los resultados con el blanco dan concentraciones por encima del límite de detección del método ( $Y_B > LDM$ ) repetir la preparación de las muestras empleando reactivos o materiales de vidrio y/o plástico mas limpios.  $LDM = Y_B + 3 S_B$ .
- Verificación de la calidad analítica del laboratorio. Se recomienda en forma semestral o anual por medio de pruebas inter-laboratorio organizadas en forma externa a nivel Nacional e Internacional por organismos públicos o privados.

## 15.5 Apéndice normativo E - Digestión de muestras por horno de microondas y/o autoclaves

### - Introducción

La digestión ácida de muestras de agua natural y/o potable es una etapa muy importante del proceso de análisis de la muestra.

La digestión en recipientes cerrados de teflón usando como fuente de energía un horno de microondas y/o autoclave es un proceso eficiente que se refleja en rapidez, ahorro de reactivos y disminución de emisiones a la atmósfera.

- Equipo y accesorios

1. Sistema de calentamiento por microondas capaz de liberar de 575 W a 1 000 W de potencia. La unidad debe ser capaz de ajustar la potencia a 1 % en un segundo de tiempo, contar con un sistema de control de presión dentro de uno de los vasos y un sistema de ventilación de 2,8 m<sup>3</sup>/min.
2. Sistema de calentamiento por autoclave debe tener una válvula de seguridad que se abra a 15 libras de presión de vapor y un manómetro para indicar la presión interna.
3. Vasos cerrados de teflón de 100 mL de capacidad. El vaso debe ser transparente a los microondas y capaz de soportar una presión interna de 100 o más psi y una temperatura de 200°C. El vaso debe tener válvula de seguridad con una membrana de ruptura para prevenir la posible ruptura del vaso o que salga disparada la tapa.
4. Los vasos usados para digestión en autoclave pueden ser los mismos u otros vasos que soporten 15 libras y 125° C por tiempos que pueden ser dos o tres veces mayores que los tiempos de digestión en microondas.
5. Los ácidos utilizados deben ser de alta pureza para el análisis de trazas.

- Procedimiento

En un vaso de teflón de 100 mL transfiera 50 mL de la muestra. Marque y pese los vasos con el contenido.

- a. Si la muestra se analiza por flama, añadir 3 mL de ácido nítrico y 2 mL de ácido clorhídrico.
- b. Si la muestra se analiza por horno de grafito añadir 5 mL de ácido nítrico suprapur.
- c. Tapar los recipientes herméticamente y programar el microondas según las instrucciones del fabricante.
- d. El periodo de digestión puede variar de 30 min a 50 min dependiendo de las características de la muestra y de la potencia aplicada.
- e. Sacar y enfriar a temperatura ambiente los vasos del horno de microondas y/o sumergir en agua fría.

- f. Agitar para mezclar la solución y ventilar a la atmósfera para evitar cualquier tipo de presión de gas dentro de los vasos y quitar los tubos de ventilación.
- g. Pesar cada vaso en frío y si hay una pérdida de presión mayor de 0,5 g, abrir el vaso y añadir una cantidad de agua tipo I para igualar el peso perdido. Tapar y agitar el vaso.
- h. Abrir y filtrar si se requiere para retener silicatos y otros materiales insolubles. No lave o diluya la muestra digerida. El volumen final de la muestra es de 55 mL.

**NOTA.-** Para usar el autoclave como fuente de energía en la digestión de la muestra, se sigue el mismo procedimiento, excepto que el tiempo de la digestión se duplica como mínimo.

#### **15.6 Apéndice normativo F - Determinación de metales en trazas por extracción con metil isobutil cetona (MIBK)**

Determinación cuantitativa de trazas de metales en aguas por espectroscopia de absorción atómica en flama.

Este método cubre la determinación de Al, Ag, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn entre otros.

A una cantidad representativa de la muestra homogeneizada hacer una quelación y extracción con solvente orgánico. Este método está basado en la quelación del metal con ligandos orgánicos y su subsecuente extracción con solvente orgánico metil isobutil cetona (MIBK).

Se utilizan como agentes quelantes: ditiocarbamato pirrolidin de amonio (APDC); dietil ditiocarbamato de sodio (NaDDC) y sal de amonio de nitrosufenilhidroxilamina (KUPFERRON).

Para evitar problemas asociados con la inestabilidad de los complejos de metal extraídos determine los metales inmediatamente después de la extracción.

Son usados otros quelantes y otros solventes orgánicos para otros elementos de interés en el análisis de aguas.

- Equipo

Espectrofotómetro de absorción atómica y el equipo asociado para leer en flama solventes orgánicos. Consultar el manual de operación del fabricante.

- Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados deben ser de alta pureza (grado espectrográfico).

1. Metil isobutil cetona (MIBK) grado reactivo.
2. APDC (amino pirrolidin ditiocarbamato) en solución al 1 % : Pesar 0,05 g de APDC por cada muestra incluyendo patrones (0,75 g de APDC + 75 mL MIBK + 75 mL agua) disolver agitando y recuperar la fase acuosa, purificar añadiendo un volumen igual de MIBK, agitar, separar en embudo de separación. Airear la fase acuosa para eliminar totalmente la MIBK y que la solución este transparente. La fase acuosa es la que se utiliza para añadir a las muestras y patrones.
3. NaDDC (dietil ditiocarbamato de sodio) al 5,2 %: Pesar 6,5 g de NaDDC + 125 mL de agua + 10 mL de MIBK agitar fuertemente. En embudo de separación separar fase acuosa y desechar la fase orgánica, repetir la operación con 10 mL de MIBK agitar de nuevo y desechar la MIBK. Airear la fase acuosa para eliminar totalmente la MIBK y que la solución este transparente. La fase acuosa es la que se utiliza para añadir a las muestras y patrones.
4. Solución de Ftalato de Potasio ( $C_8H_5KO_4$ ) al 20 %: Pesar 20,4 g de Ftalato de Potasio + 2,8 mL de Ácido Clorhídrico 1M aforar a 100 mL con agua. De esta solución añadir 2 mL a cada una de las muestras, patrones y blanco.
5. Sal de Amonio de Nitrosufenilhidroxilamina (Kupferron) en solución al 5%: Pesar 2,5 g de Kupferron + 50 mL de Ácido Clorhídrico 0,33 M + 50 mL MIBK, agitar fuertemente por 1 min. En embudo de separación dejar reposar para separar las fases descartar la fase acuosa añadir 50 mL de agua desionizada agitar y descartar la fase acuosa asegúrese que nada de la fase acuosa permanece en el tronco del embudo. La fase orgánica es la que se utiliza para añadir a las muestras y patrones.
6. Agua libre de metales: Suficiente cantidad de muestra de agua se somete al tratamiento de extracción de metales y para obtener mayor pureza posteriormente añadir MIBK y agitar; separar las fases y desechar la orgánica, repetir la operación y airear para eliminar totalmente la MIBK. Esta agua libre de metales se utiliza en la preparación de patrones.



- Preparación de la muestra

Las aguas residuales, requieren en general, un tratamiento previo antes del análisis de acuerdo a la normatividad aplicable, a continuación se presentan algunas alternativas.

Filtrar las muestras si es necesario.

Poner el volumen según el método elegido en un vaso de precipitado y ajustar al pH como se indica en la tabla 1.

Passar a botellas de polipropileno para añadir el quelante y el solvente con buretas graduadas como se indica en la tabla 1F.

La solución de kupferron agregarla directamente, es el reactivo ya preparado con la MIBK.

Método 1 agitar mecánicamente por 30 min y pasar a un embudo de separación. La fase acuosa agua libre de metales se utiliza para preparación de patrones y la fase orgánica es la muestra problema para su análisis en el equipo.

Método 2 agitar mecánicamente por 2 min y pasar a embudo de separación. La fase acuosa agua libre de metales se utiliza en la preparación de patrones y la fase orgánica es la muestra problema para su análisis en el equipo.

Método 3 agitar mecánicamente por 2 min y medio y pasar a embudo de separación. La fase acuosa agua libre de vanadio se utiliza en la preparación de patrones y la fase orgánica es la muestra problema para su análisis en el equipo.

Ejemplo de preparación de patrones para los diferentes métodos:

En la preparación de las soluciones patrón la eficiencia de la extracción para los complejos APDC, NaDDC, Kupferron se ve afectada por las diferentes matrices por lo que deben ser preparadas en igual matriz como se describe en el inciso 6 con el agua libre de metales.

**TABLA 1F.- Sistemas de extracción con metil isobutil cetona (MIBK)**

| Agente Quelante                      |  | <u>Método 1</u>  | <u>Método 2</u>           | <u>Método 3</u>                      |
|--------------------------------------|--|--|---------------------------|--------------------------------------|
|                                      |  | <u>APDC 1%</u><br>5 mL   | <u>NaDDC 5,2%</u><br>7 mL | <u>Solución de KUPFERRON</u><br>5 mL |
| Solvente                             |  | MIBK<br>25 mL  | <u>MIBK</u><br>15 mL      |                                      |
| <u>Volumen de muestra</u>            |  | <u>Ajustar el rango de pH para la extracción completa según método</u> |                           |                                      |
| Método 1                             | 500 mL   | 3 a 5  |                           |                                      |
| Al, Ag, Cd,<br>Cu, Fe, Ni,<br>Pb, Zn |  |  |                           |                                      |
| Método 2                             | 100 mL + 8 gotas de ácido clorhídrico concentrado + 2 mL sol. De phtalato de potasio al 20 % |  | 3,6                       |                                      |
| Co, Cu, Fe,<br>Mn, Ni, Pb, Zn        |  |  |                           |                                      |
| Método 3                             | 10 mL de patrón de 0,4 mg/L se afora a 100 mL con muestra                                    |  |                           | 1,0                                  |
| V (método adición de estándares)     |  |  |                           |                                      |

Método 1. En matraz de 500 mL preparar para la curva de calibración en el equipo los patrones como se indica en tabla 2 F, aforando con agua de mar libre de metales.

**TABLA 2 F.- Concentraciones de patrones**

| Elementos      | Patrón 1<br>mg/L | Patrón 2<br>mg/L | Patrón 3<br>mg/L | Patrón 4<br>mg/L | Blanco<br>mg/L |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Co, Cu, Ni, Pb | 0,005 0          | 0,010 0          | 0,020 0          | 0,040 0          | 0,000          |
| Ag, Cd         | 0,001 0          | 0,002 0          | 0,004 0          | 0,008 0          | 0,000          |
| Al, Fe         | 0,025 0          | 0,050 0          | 0,100 0          | 0,200 0          | 0,000          |
| Zn             | 0,000 5          | 0,001 0          | 0,002 0          | 0,004 0          | 0,000          |

Método 2. En matraz de 100 mL preparar a partir de patrón certificado del elemento las siguientes concentraciones como se indica en la tabla 3 F aforando con agua libre de metales.

**TABLA 3 F.- Concentraciones de Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn**

| Elemento                   | Concentraciones mg/L                      | Aforar a 100 mL<br>Con agua libre de metales |
|----------------------------|---|--|
| Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn | Bco. 0,00, 0,010, 0,025,<br>0,050 y 0,100 |  |

Método 3. Determinación de vanadio (método adición de estándares): en matraz de 100 mL preparar a partir de patrón certificado del elemento las siguientes concentraciones como se indica en la tabla 4 F.

**TABLA 4 F.- Concentraciones de vanadio**

| Elemento | Concentraciones mg/L | Aforar a 100 mL<br>Con agua libre de metales |
|----------|----------------------|--|
| V        | 0,02 , 0,04 y 0,08   |  |

Preparar patrón de vanadio de 0,4 mg/L y añadir 10 mL a cada una de las muestras y aforar con muestra en matraz de 100 mL (queda el patrón de 0,04 mg/L adicionado en cada muestra).

## 15.7 Apéndice normativo G - Digestión de muestras para la determinación de mercurio por generación de vapor frío en equipos por lote o continuos

### - Introducción

El mercurio en las muestras de aguas naturales, potables y residuales, puede estar presentar en forma inorgánica, orgánica y elemental. La generación de vapores a partir de cada una de las formas, por medio de la reducción con cloruro estannoso, no es igual, por lo que se requiere de una digestión para oxidar los diferentes mercurios y pasen a la forma de (Hg<sup>++</sup>).

- Reactivos

- Agua Tipo I.
- Solución patrón de mercurio.
- Ácido nítrico concentrado (  $\text{HNO}_3$  )
- Solución de permanganato de potasio (  $\text{KMnO}_4$  ) al 5 %.
- Solución de persulfato de potasio (  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ) al 5 %.
- Solución de cloruro de sodio con sulfato de hidroxilamina: disolver 12 g de  $\text{NaCl}$  y 12 g de  $(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua y aforar a 100 mL. Se puede sustituir por cloruro de hidroxilamina al 10 %.
- Solución de cloruro estannoso al 10 % en  $\text{HCl}$  al 20 % o como lo indique el fabricante del equipo.
- Ácido sulfúrico (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) concentrado.

- Procedimiento de digestión y estandarización

Preparar la solución de trabajo de 100  $\mu\text{/L}$  ( 0,1 mg/L) a partir de la solución patrón de 1 000 mg/L de mercurio.

Tomar la cantidad de muestra y patrones necesarios según las indicaciones del fabricante del equipo.

Preparar 100 mL de cada uno de los patrones de trabajo, del blanco y de la muestra, procediendo de acuerdo a la secuencia presentada en la tabla 1 G.

1. Paso 1. Cantidad en mL de blanco, patrones y muestra.
2. Paso 2. Concentración de mercurio en los patrones de trabajo y la concentración desconocida de la muestra(X).
3. Paso 3. Añadir 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
4. Paso 4. Añadir 1 mL de  $\text{HNO}_3$ .
5. Paso 5. Añadir la solución de permanganato de potasio hasta que permanezca el color (puede ser menos o mas de la indicada en la tabla 1 G) y reposar por 15 min para asegurar la oxidación total. Cuando la matriz de la muestra está baja en material orgánico se aumenta el tiempo de reposo de 15 min a mínimo 2 h y se continua en el paso 7 y 8.
6. Paso 6. Añadir la solución de persulfato de potasio y calentar en baño maría a 95°C por 2 h. Enfriar a temperatura ambiente.
7. Paso 7. Añadir la cantidad necesaria de la solución de hidroxilamina para reducir el exceso de permanganato (decoloración de la muestra).

**TABLA 1 G.- Procedimiento de digestión y estandarización**

| Paso 1                | Paso 2  | Paso 3  | Paso 4                          | Paso 5                        | Paso 6   | Paso 7  |
|-----------------------|---------|---|---------------------------------|-------------------------------|--|---|
| Poner en un frasco mL | Hg mg/L | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentrado mL | HNO <sub>3</sub> Concentrado ML | Solución KMnO <sub>4</sub> mL | Solución K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> mL | Solución Hidroxilamina a que desaparezca el color |
| 100 blanco            | 0,000 0 | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |
| 100 patrón 1          | 0,000 5 | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |
| 100 patrón 2          | 0,001 0 | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |
| 100 patrón 3          | 0,002 0 | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |
| 100 patrón 4          | 0,005 0 | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |
| 100 muestra           | X       | 2   | 1                               | 6                             | 3,2  | 0 - X   |

8. Paso 8: Añadir la solución de cloruro estanoso para liberar el mercurio en estado basal. El vapor atómico de mercurio es llevado a la celda de absorción para su detección.

Para el caso de mercurio utilizando el boro hidruro de sodio se realiza una digestión ácida.

## 16 BIBLIOGRAFÍA

- NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-008-SCFI-1993 Sistema general de unidades de medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.



NMX-AA-003-1980                      Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.

NMX-AA-014-1980                      Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el . Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.

NMX-AA-089/1-1986                      Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.

NMX-AA-115-SCFI-2001                      Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

NMX-AA-116-SCFI-2001                      Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

Standard Test Methods for Elements in Water by Metals Atomic Absorption Spectroscopy, American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, vol. 11.01 1994.

Method 200.9, "Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

Methods "Metals by atomic Absorption Spectrometry", Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, USA, American Public Health Association (APHA), Washington, DC 20005, 19<sup>th</sup> Edition 1995



**17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

**MÉXICO D.F., A  
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

**MIGUEL AGUILAR ROMO**

**NMX-AA-051-SCFI-2001**

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES POR  
ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES,  
RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE  
PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-051-1981)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF METALS BY ATOMIC  
ABSORPTION IN NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND  
WASTEWATERS TREATED - TEST METHOD**





## P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL  
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;  
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO



- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
  
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
  
- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES  
Campus Monterrey.
  
- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE  
POZOS
  
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE  
C.V.
  
- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.
  
- NOVAMANN, S.A. DE C.V.  
Laboratorio Control Químico.
  
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
  
- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.



- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Química;  
Instituto de Geofísica;  
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.



## ÍNDICE DEL CONTENIDO

| <b>Número del capítulo</b> |  | <b>Página</b> |
|----------------------------|--|---------------|
| 0                          | Introducción   | 1             |
| 1                          | Objetivo y campo de aplicación                         | 1             |
| 2                          | Referencias  | 1             |
| 3                          | Principio del método                                   | 2             |
| 4                          | Definiciones   | 2             |
| 5                          | Equipo y materiales                                    | 8             |
| 6                          | Reactivos y patrones                                   | 10            |
| 7                          | Recolección, preservación y almacenamiento de muestras | 11            |
| 8                          | Control de calidad                                     | 12            |
| 9                          | Calibración  | 13            |
| 10                         | Procedimiento  | 16            |
| 11                         | Cálculos   | 20            |
| 12                         | Interferencias   | 20            |
| 13                         | Seguridad  | 23            |
| 14                         | Manejo de residuos                                     | 24            |
| 15                         | Apéndices normativos                                   | 25            |
| 16                         | Bibliografía   | 45            |
| 17                         | Concordancia con normas internacionales                | 47            |