



## **PROYECTO DE NORMA MEXICANA**

**PROY-NMX-AA-051/3-SCFI-2008**

### **ANÁLISIS DE AGUA.-DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA (ESTA PARTE CANCELA LO CORRESPONDIENTE AL Hg DE LA NMX-AA-051-SCFI- 2001)**

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

### **PARTE 3**

### **DETERMINACIÓN DEL MERCURIO**

DETERMINATION OF MERCURY



## **PREFACIO**

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

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.



- HACH COMPANY
- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.  
Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA  
CENICA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V
  
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
  
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
  
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
  
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
  
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS
  
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
  
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES
  
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
  
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL
  
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
  
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Química  
Instituto de Biología  
Instituto de Ingeniería



## ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo	Página
0 INTRODUCCIÓN _____	1
1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN _____	2
2 REFERENCIAS _____	2
3 INTERFERENCIAS GENÉRICAS _____	2
4 DETERMINACIÓN DE MERCURIO DESPUÉS DE REDUCCIÓN CON CLORURO DE ESTAÑO (II) SIN ENRIQUECIMIENTO _____	4
5 DETERMINACIÓN DE MERCURIO PREVIA REDUCCIÓN CON TETRAHIDROBORATO DE SODIO SIN ENRIQUECIMIENTO _____	14
6 PRECISIÓN _____	20
7 VIGENCIA _____	21
8 BIBLIOGRAFÍA _____	21
9 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES _____	21
10 APÉNDICE INFORMATIVO _____	22
ANEXO A _____	22
ANEXO B _____	23
ANEXO C _____	24



## **PROYECTO DE NORMA MEXICANA**

### **PROY-NMX-AA-051/3-SCFI-2008**

# **ANÁLISIS DE AGUA.-DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA (ESTA PARTE CANCELA LO CORRESPONDIENTE AL Hg DE LA NMX-AA-051-SCFI- 2001)**

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

## **PARTE 3**

### **DETERMINACIÓN DEL MERCURIO**

#### **DETERMINATION OF MERCURY**

#### **0 INTRODUCCIÓN**

En fuentes naturales de agua, los compuestos de mercurio se presentan solo en muy bajas concentraciones ( $< 0,1 \mu\text{g/L}$ ). Altas concentraciones pueden presentarse, por ejemplo, en aguas residuales. El mercurio puede acumularse en los sedimentos y lodo. Compuestos orgánicos e inorgánicos pueden estar presentes.

A fin de descomponer todos los compuestos de Mercurio, es necesaria una digestión previa. La digestión puede ser omitida solo si se tiene la certeza de que la concentración de mercurio puede ser medida sin este pre-tratamiento.

Para mediciones en los rangos bajos, reactivos de alta pureza, recipientes de reacción limpios, aire ambiente libre de mercurio y un sistema de medición estable



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

son esenciales. Deberá ser investigado, ya sea que y con la extensión necesaria sin problemas particulares pudieran requerir condiciones especiales al margen de las especificadas.

Es absolutamente esencial que esta prueba sea conducida de conformidad con este documento y aplicada por personal calificado.

La norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2008 está formada por varias partes.

## **1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN**

Esta norma mexicana especifica 2 métodos para la determinación de mercurio en agua, por ejemplo subterránea, superficial y residual.

En el método descrito en la sección 4, el Cloruro de Estaño (II) es empleado como agente reductor. En el método descrito en la sección 5, el Tetrahidrobórato de sodio es empleado como agente reductor. La selección del método depende del equipo disponible y la matriz (ver la sección 3). Ambos métodos son apropiados para la determinación de mercurio en concentraciones comprendidas en el rango de 0,1 a 10 µg/L. Altas concentraciones pueden ser determinadas si la muestra de agua es previamente diluida.

## **2 REFERENCIAS**

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas vigentes:

ISO 5667-1, Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-2, Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-3, Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples, o la NMX que la adopte.

## **3 INTERFERENCIAS GENÉRICAS**

El mercurio es susceptible a varias reacciones, tales como adsorción y desorción, las cuales pueden ocurrir sobre las paredes de los vasos de reacción (ver 4.4)



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

El vapor de Mercurio pueden adsorber a través de varios tipos de plástico; este fenómeno debe ser tomado en consideración especialmente en la tubería utilizada de plástico. Tubería de vidrio o plásticos especiales, e.g. perfluoro (polifluoroetileno) [PFE], puede ser usado. Tubería de silicón es inapropiada.

Sustancias orgánicas volátiles pueden ser absorbidas en el rango UV y ser confundidas con Mercurio. Estas son parcialmente eliminadas por adición, hasta permanencia del color rojo, de permanganato de potasio y aireación con un gas inerte por 10min. Con frecuencia tales interferencias por absorción no-específica pueden ser eliminadas empleando un sistema de corrección de fondo.

Todas las disoluciones deberán estar a la misma temperatura (< 25 °C) antes de la reducción y liberación del vapor de mercurio. La condensación de agua en las paredes de la celda puede prevenirse calentándola con, por ejemplo, una lámpara de luz infrarroja.

Las interferencias que pueden presentarse debido a la presencia de otros elementos en la matriz dependerán de un cambio en el agente reductor. Las concentraciones de elementos que en exceso pueden causar resultados muy bajos de mercurio, están listados en la Tabla 1

Algunas interferencias de metales pesados se presentan cuando se emplea el Cloruro de estaño (II) en lugar del Borohidruro de Sodio. Cuando se emplean sistemas de flujo, las interferencias debidas a los metales pesados pueden ser tan bajas como las indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1- Concentraciones aceptables de algunos elementos en la matriz de la disolución en estudio, en miligramos por litro

Agente Reductor (elemento)	NaBH <sub>4</sub> directo	NaBH <sub>4</sub> directo	SnCl <sub>2</sub> directo
Medio	0,5 mol/L HCl	5 mol/L HCl + 0,2 g/l Fe(III)	0,5 mol/L HCl
Cu(II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(II)	0,1	10	1
I <sup>-</sup>	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi(III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se(IV)	0,005	0,05	0,05



El Cloruro de Estaño (II) causa diversas contaminaciones de los equipos el cual es una considerable interferencia si se utiliza antes el Borohidruro de Sodio. Es necesario contar con sistemas separados para la reducción con ambos agentes.

PRECAUCION - El Mercurio y sus compuestos son muy tóxicos. Extremar precauciones al manejar las muestras y las disoluciones conteniendo mercurio

## **4 DETERMINACIÓN DE MERCURIO DESPUÉS DE REDUCCIÓN CON CLORURO DE ESTAÑO (II) SIN ENRIQUECIMIENTO**

### **4.1 FUNDAMENTO**

Mercurio mono- o divalente es reducido a su forma elemental empleando Cloruro de Estaño (II) en medio ácido. El mercurio elemental es entonces conducido desde la disolución con ayuda de una corriente de gas inerte o aire libre de mercurio y, en la forma de un gas atómico, transportado dentro de la celda. La absorbancia es medida a una longitud de onda de 253,7 nm en la línea de radiación de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica. La concentración es calculada empleando una curva de calibración.

### **4.2 INTERFERENCIAS**

Nota Ver capítulo 3

Yoduro en concentraciones  $> 0,1$  mg/L interfiere en la determinación ya que forma complejos con el mercurio. En este caso cualquier otro método de reducción tal como el método del Tetrahidrobórato de sodio (ver cláusula 5) es necesario.

Debido al potencial Redox de la disolución de Cloruro de Estaño (II), varios compuestos inorgánicos de mercurio, tales como el Sulfuro de Mercurio y compuestos orgánicos de mercurio, pueden no ser reducidos totalmente sin digestión.

### **4.3 REACTIVOS**

#### **4.3.1 REQUERIMIENTOS GENERALES**

Como mínimo, emplear reactivos "grado analítico" o especialmente con bajo contenido de mercurio. El agua deberá ser doblemente destilada o de pureza similar. El contenido de mercurio en el agua y reactivos deberá ser despreciables comparado con la concentración más baja del analito.



**4.3.2      ÁCIDO NÍTRICO P ( $\text{HNO}_3$ ) = 1,40 G/ML (CONCENTRADO)**

**4.3.3      ÁCIDO SULFÚRICO P ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 1,84 G/ML (CONCENTRADO)**

**4.3.4      ÁCIDO HIDROCLÓRICO P ( $\text{HCL}$ ) = 1,16 G/ML (CONCENTRADO)**

**4.3.5      DISOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO**

Disolver 50 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), en 1 000 mL de agua

**4.3.6      DISOLUCIÓN ESTABILIZADORA**

Disolver 5 g de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), en 500 mL de ácido nítrico (ver 4.3.2) y diluir a 1 000 mL con agua

PRECAUCION – El dicromato de potasio es tóxico. Se deberá tener precaución en el manejo del material sólido y sus disoluciones

**4.3.7      DISOLUCIÓN DE PERSULFATO DE POTASIO**

Disolver 40 g de persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) en 1 000mL de agua

**4.3.8      DISOLUCIÓN DE CLORURO DE HIDROXILAMONIO**

Disolver 10 g de cloruro de hidroxilamonio ( $\text{NH}_4\text{OCl}$ ) en 100 mL de agua

**4.3.9      DISOLUCIÓN DE CLORURO DE ESTAÑO (II)**

Disolver 5 g de cloruro de estaño (II) dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en 30 mL de ácido clórico (ver 4.3.4); diluir a 100 mL con agua. Con sistemas de flujo automatizado, emplear una disolución de menor concentración, e.g. 0,5 g en 100 mL. Preparar esta disolución el día de uso a partir de la disolución concentrada empleando agua para diluir.

Si el blanco presenta un valor alto (4.6), pasar Nitrógeno a través de la disolución por 30 min para remover las trazas de mercurio.

**4.3.10     DISOLUCIÓN INTERMEDIA I DE MERCURIO P (HG) = 100 MG/L**

Disolver 108,0 mg de oxido de mercurio (II),  $\text{HgO}$ , en 10mL de la disolución estabilizadora (4.3.6); diluir a 1 000 mL con agua.

1 mL de esta disolución equivale a 0,1 mg de mercurio

Es posible que la disolución preparada como stock I sea preparada a partir de una disolución de referencia certificada de mercurio.

**4.3.11 DISOLUCIÓN DE TRABAJO I DE MERCURIO P(HG) = 1 MG/L**

Añadir a 10 mL de disolución estabilizadora (4.3.6) 10 mL de la disolución intermedia y diluir a 1 000 mL con agua. 1 mL de esta disolución equivale a 1 µg de mercurio

La disolución es estable por alrededor de 1 semana

**4.3.12 DISOLUCIÓN DE TRABAJO II DE MERCURIO P(HG) = 100 µG /L**

A 10 mL de disolución estabilizadora añadir 100 mL de la disolución de trabajo I (4.3.11) y diluir a 1 000 mL. 1 mL de esta disolución equivale a 100 ng de mercurio

Prepare esta disolución el día de su uso

**4.3.13 DISOLUCIÓN II DE TRABAJO DE MERCURIO P (HG) = 50 µG /L**

A 10 mL de disolución estabilizadora añadir 50 mL de la disolución de trabajo I (4.3.11) y diluir a 1 000 mL con agua. 1 mL de esta disolución equivale a 50 ng de mercurio

Prepare esta disolución el día de su uso

**4.3.14 PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN.**

Prepare las disoluciones apropiadas para la concentración esperada de mercurio en las muestras:

Para un rango de concentración de 0,5 µg /L a 5 µg /L por ejemplo, proceder como sigue.

Pipetear a una serie de 6 matraces volumétricos de 100 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL y 10 mL respectivamente la disolución II de trabajo de mercurio (4.3.13)

Añadir 1 mL de disolución estabilizadora a cada matraz

Aforar cada matraz hasta la marca y mezclar vigorosamente

Estas disoluciones contienen 0,5 µg /L, 1 µg /L, 2 µg /L, 3 µg /L, 4 µg /L y 5 µg /L de mercurio respectivamente. Deberán ser preparadas al momento de su uso. Si las mediciones para la calibración deben efectuarse por duplicado preparar otra serie de disolución.



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

#### **4.3.15 BLANCO DE REACTIVOS**

Prepare una disolución blanco en un volumen correspondiente a la disolución de cuantificación por adición de 10mL de disolución estabilizadora a cada 1 000 mL de agua. Use el mismo sistema de digestión que el empleado con las muestras (4.6). Incluir el blanco de reactivos en cada lote analítico

#### **4.3.16 DISOLUCIÓN DE LAVADO DE MATERIAL**

Añadir a aproximadamente 500 mL de agua, 150 mL de ácido nítrico (4.3.2) y diluya con agua a 1 000 mL.

### **4.4 EQUIPO Y MATERIAL**

#### **REQUERIMIENTOS GENERALES**

Antes de su uso, todo el material de vidrio deberá ser lavado extensamente con ácido nítrico diluido (4.3.16) y enjuagado varias veces con abundante agua destilada.

#### **4.4.1 ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON SISTEMA DE MONITOREO. SE RECOMIENDA UN EQUIPO CON SISTEMA DE CORRECCIÓN DE SEÑAL DE FONDO**

#### **4.4.2 FUENTE DE RADIACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO, E.G. UNA LÁMPARA DE CÁTODO HUECO O UNA LÁMPARA DE DESCARGA ELÉCTRICA.**

#### **4.4.3 ACCESORIO PARA MERCURIO (VER FIG. 1), CONSISTENTE EN:**

- Una celda de absorción elaborada con vidrio borosilicato o una celda de cuarzo, con un diámetro interno de 2 cm, y de hasta 15 cm de largo (dependiendo el equipo de AA) con ventanas de cuarzo;
- bomba de circulación de aire (e.g. bomba de membrana, bomba peristáltica), con capacidad de 1 L/min a 2 L/min, con tubería de plástico (sistema cerrado) o un cilindro de gas inerte con válvula de presión reducida (sistema abierto);
- medidor de flujo con tubería de plástico (ver cláusula 3) (sistema abierto). Un sistema abierto es más conveniente para altas concentraciones de mercurio;



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

- recipiente de reacción , por ejemplo, 100 mL, 250 o 1 000 mL con fondo plano como se presenta en el diagrama, con un tapón de vidrio, botella de lavado con inserto de vidrio fritado de porosidad 1;
- una fuente de calentamiento para la celda de medición, suficiente para prevenir la condensación del agua

La temperatura de medición deberá mantenerse uniforme durante el desarrollo del análisis.

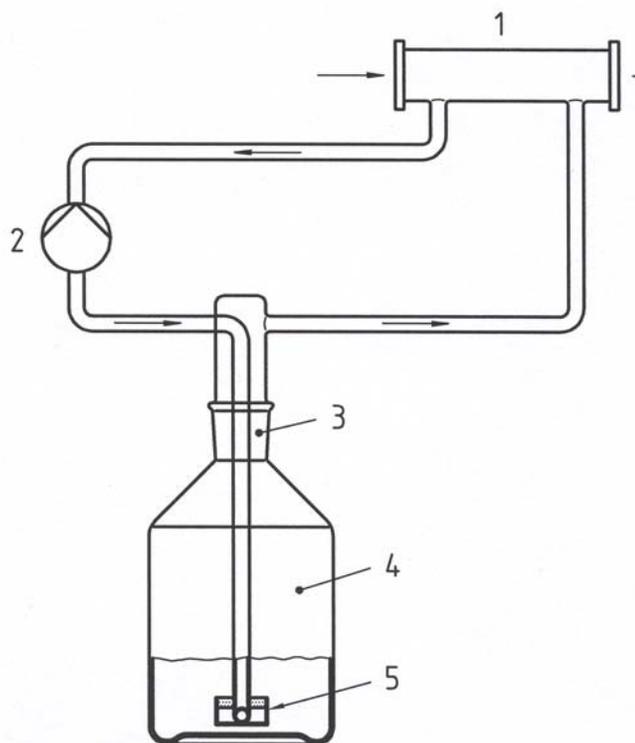
Un ejemplo de sistema cerrado se puede observar en la Figura 1.

Donde:

- 1 Celda de absorción, d.i. 2 cm, largo 15 cm
- 2 Bomba de circulación de aire, con capacidad de 1 – 2 L/min
- 3 Tapón de vidrio 29/32
- 4 Frasco de reacción, capacidad de 100 mL, 250 mL o 1 000 mL
- 5 Vidrio fritado

Nota 1 Tomar el debido cuidado para cambiar los materiales plásticos de la bomba y las tuberías (ver cláusula 3)

Nota 2 Un sistema de flujo continuo o un sistema con flujo por inyección es una posible alternativa. Las instrucciones de uso son proporcionadas por el fabricante



Clave:

- 1 Celda de absorción, D. I. 2 cm; longitud 15 cm
- 2 Bomba de circulación de aire, capacidad: de 1 L/min a 2 L/min
- 3 Tapón de vidrio molido
- 4 Matraz de reacción, capacidad de 100 mL o 1000 mL
- 5 Frit de vidrio

Figura 1 – Accesorios para la determinación de mercurio con Cloruro de Estaño (II) (sistema cerrado)

#### 4.4.4 MATRACES VOLUMÉTRICOS DE 100 ML, 200 ML Y 1 000 ML

#### 4.4.5 PIPETAS DE 1 ML, 5 ML Y 10 ML



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NOTA Sustituir estas pipetas por un sistema de dispensación avanzado, puede reducir significativamente el riesgo de introducir contaminantes.

#### **4.5 MUESTREO Y PRE-TRATAMIENTO DE LA MUESTRA.**

Llevar a cabo el muestreo de conformidad con lo establecido en el ISO 5667-1, ISO 5667-2 y 5667-3

Usar recipientes de muestreo de vidrio borosilicato, cuarzo, polisulfona (PSU) o polifluoroetileno (PEF)

Asegurarse de que los recipientes no contengan mercurio y que no ocasionen pérdidas por adsorción.

Para minimizar las pérdidas por adsorción sobre las paredes del recipiente, añada 10mL de disolución estabilizadora (4.3.6) y complete a 1 000 mL con muestra.

Verificar que el pH de la muestra sea de 1 aproximadamente, y que presente un color amarillo el cual indica un exceso de dicromato.

Si fuera necesario, añadir más disolución estabilizadora e incluir el factor de corrección apropiado por efecto de la dilución

#### **4.6 DIGESTIÓN EMPLEANDO PERMANGANATO DE POTASIO/PERSULFATO DE POTASIO**

Llevar a cabo la digestión húmeda como se indica a continuación. Alternativamente, emplear unos de los métodos de digestión indicados en las anexo A, B o C pero verifique la eficiencia esos métodos por comparación con la digestión húmeda

- Transferir 100 mL de la muestra de agua estabilizada (ver 4.5) o un volumen apropiado (máximo 1 000 mL) a un matraz hecho de los materiales indicados en el punto 4.5
- Cuidadosamente añadir 15 mL de la disolución de permanganato de potasio (4.3.5), 1 mL de ácido nítrico (4.3.2) y 1 mL de ácido sulfúrico (4.3.3)
- Mezclar bien después de cada adición
- Dejar reposar por 15 min, entonces añadir 10 mL de la disolución de persulfato de potasio (4.3.7)
- Tapar y colocar suavemente sobre una plancha de calentamiento a un baño de agua y digiera a 95 °C por 2 h



- Durante la digestión, asegúrese que se mantiene un exceso de permanganato de potasio. Si es necesario, añadir una cantidad adicional de permanganato de potasio o iniciar con un volumen menor de muestra
- Dejar reposar la disolución a temperatura ambiente
- Si diferentes volúmenes de muestra y, en concordancia, diferentes volúmenes de reactivos fueron empleados; diluir los digeridos a un volumen específico
- Analizar los digeridos tan pronto como sea posible
- Preparar un blanco de reactivo de la misma manera, empleando el correspondiente volumen de agua con disolución estabilizadora añadida previamente

NOTA El permanganato pudiera causar problemas con el blanco. En este caso la concentración del permanganato podría ser reducida, previendo que el contenido de materia orgánica es bajo, o bien emplear otro método de digestión (ver anexos A, B o C)

## **4.7 PROCEDIMIENTO**

### **4.7.1 REQUERIMIENTOS GENERALES**

Antes de iniciar con la cuantificación, acondicione el equipo (4.4.2) de conformidad con las instrucciones del fabricante y alinee la celda de absorción

Si el digerido fue preparado de conformidad con las especificaciones del punto 4.6, inmediatamente antes de la medición añada al digerido 5 mL (o más si se requiere) de la disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.3.8). Este volumen es generalmente suficiente para reducir el exceso de agentes oxidantes y para disolver el dióxido de manganeso precipitado. Si la disolución no ha aclarado después de 30 min, añadir otra porción de cloruro de hidroxilamonio

Si una alícuota de la muestra fue empleado para el análisis, llevar el digerido a un volumen específico; e.g. 200 mL

Transferir la disolución para cuantificar (disolución digerida o alícuota diluida) al recipiente de reacción y conectarlo al aparato analítico

Añadir 2 mL de la disolución de Cloruro de Estaño (II) (4.3.9) por cada 100 mL de disolución de cuantificación



Si el agente reductor ha sido añadido manualmente, conectar el recipiente de reacción al aparato inmediatamente después de la adición del cloruro de estaño (II)

Para grandes volúmenes de disolución para cuantificar (mayores a 1 000 mL), incrementar el volumen de agente reductor hasta un máximo de 5 mL

En un sistema cerrado con bomba de circulación de aire, pasar el aire con un flujo de 1 a 2 L/min a través del recipiente de reacción y la celda de absorción, hasta que se obtenga una absorbancia estable

Ajustar el flujo de acuerdo con las instrucciones del fabricante y mantener hasta el final de la medición

Medir las absorbancias de las disolución de calibración (4.3.14) y el blanco de reactivos (4.3.15) de la misma manera que se midió la de la muestra

#### **4.7.2 ANÁLISIS EMPLEANDO EL MÉTODO DE LA CALIBRACIÓN CON DISOLUCIONES DE REFERENCIA CERTIFICADAS.**

Preparar la curva de calibración como se describe a continuación

- a) Prepare la disolución de calibración para mercurio como se indica en 4.3.14
- b) Mida la absorbancia de cada disolución de calibración y el blanco de reactivos como se indica en 4.7.1
- c) Grafique la ecuación de la curva para una calibración lineal a partir de los resultados obtenidos

#### **4.7.3 ANÁLISIS EMPLEANDO EL MÉTODO DE LA ADICIÓN DE ESTÁNDAR.**

El uso del método de adición puede compensar los errores debidos al efecto de matriz, con la condición de que no ocurran errores aditivos y que las absorbancias de las disolución adicionadas caigan dentro del rango lineal de trabajo, i.e. los resultados están en la región lineal de la curva de calibración. Asegurarse de que las concentraciones añadidas correspondan al volumen y al contenido de mercurio esperado en la muestra. Por ejemplo, para un volumen de muestra de 50 mL y una concentración esperada de 1  $\mu\text{g/L}$  proceder como se indica a continuación:



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

- a) A 4 matraces de reacción de 100 mL, añadir 50 mL de la disolución de cuantificación (4.7.1)
- b) A tres de los matraces añada 0,5 mL, 1 mL y 1,5 mL respectivamente de la disolución de trabajo I de mercurio (4.3.12). Las adiciones corresponden a 1 µg/L, 2 µg/L y 3 µg/L de mercurio
- c) Medir la concentración de mercurio del contenido de los 4 matraces de acuerdo con las instrucciones indicadas en 4.7.1
- d) Seguir el mismo procedimiento aplicado a la cuantificación de la muestra, con el blanco de reactivos

## 4.8 CÁLCULOS

### 4.8.1 CÁLCULO EMPLEANDO LA CURVA DE CUANTIFICACIÓN

Calcular la concentración de mercurio usando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{(A - A_s) \cdot V_M}{b \cdot V_p}$$

donde

$\rho$  es la concentración de mercurio en la muestra, en microgramos por litro

A es la absorbancia o la integrada de la absorbancia de la muestra de agua

$A_s$  es la ordenada al origen.

b es la pendiente de la curva de calibración y una medición de la sensibilidad, en litros por microgramo

$V_p$  es el volumen de muestra empleado en la preparación del digerido, en mililitros

$V_M$  es el volumen de la disolución de cuantificación, en mililitros

### 4.8.2 CÁLCULO EMPLEANDO EL MÉTODO DE ADICIÓN DE DISOLUCIÓN CERTIFICADA



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

Grafique la curva de calibración empleando las mediciones de absorbancia de las disoluciones añadidas (4.7.3). Las disoluciones de referencia han sido preparadas por la adición a las muestras con las disoluciones de trabajo y contienen incrementos escalonados de concentración de mercurio

Obtener la concentración de mercurio de la disolución de la muestra por extrapolación de la curva de calibración a la absorbancia  $A = 0$ . De manera similar determine la concentración de mercurio de la disolución blanco y sustraer el resultado obtenido de la muestra. Alternativamente, llevar a cabo la evaluación de la regresión lineal

Compensar en el cálculo las diluciones, si se realizaron

#### **4.9 EXPRESIÓN DE RESULTADOS**

Reportar los resultados en microgramos por litro, por redondeo a un décima (0,1  $\mu\text{g/L}$ )

Ejemplos            Mercurio (Hg) 0,7  $\mu\text{g/L}$   
                          Mercurio (Hg) 2,0  $\mu\text{g/L}$

#### **4.10 REPORTE DE LA PRUEBA**

El reporte deberá hacer referencia a esta referencia internacional y contener los siguientes detalles:

- a) identificación de la muestra de agua;
- b) el resultado como se estableció en 4.9;
- c) pre-tratamiento de la muestra y método de digestión;
- d) todas las desviaciones a este método y los detalles de las circunstancias que pudieron haber afectado el resultado.

### **5 DETERMINACIÓN DE MERCURIO PREVIA REDUCCIÓN CON TETRAHIDROBORATO DE SODIO SIN ENRIQUECIMIENTO**



## **5.1 PRINCIPIO**

Mercurio mono- o divalente es reducido a su forma elemental empleando Tetrahidroborato de sodio en medio ácido. El mercurio elemental es entonces conducido desde la disolución con ayuda de una corriente de gas inerte, en la forma de un gas atómico y liberado con hidrógeno, transportado dentro de la celda. La absorbancia es medida a una longitud de onda de 253,7 nm en la línea de radiación de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica. La concentración es calculada empleando una curva de calibración.

## **5.2 INTERFERENCIAS**

NOTA Ver también el capítulo 3

Concentraciones de Níquel > 1mg/L y de Plata > 0,1mg/L en la disolución de cuantificación interfieren con la determinación de Mercurio. En presencia de ácido clorhídrico diluido 1:1 con agua y una disolución de Hierro (III), concentraciones de Níquel mayores a 500 mg/L y de Plata mayores a 10 mg/L no causan interferencias

## **5.3 REACTIVOS**

En adición a los reactivos indicados en el punto 4.3, excepto la disolución de Cloruro de Estaño (II), se requieren los siguientes reactivos:

### **5.3.1 DISOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO**

Disolver 3 g de Borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , y 1 g de hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , en una pequeña cantidad de agua. Diluir a 100 mL con agua y filtrar a través de papel filtro

La disolución es estable por unos pocos días

En sistemas de flujo continuo, una disolución de menor concentración puede ser usada, e.g. 0,02 g de Tetrahidroborato de sodio y 0,03 g de hidróxido de sodio en 100 mL de agua

Preparar esta disolución el día de su uso

### **5.3.2 DISOLUCIÓN BUFFER DE FIERRO**



Disolver 14 g de Nitrato de Hierro (III) noahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , en agua y diluir a 100 mL con agua

Prepare la disolución el día de su uso

## **5.4 EQUIPO**

### **5.4.1 SISTEMA DE EXTRACCIÓN**

Este método produce una gran cantidad de hidrógeno. Un sistema de extracción para remover el hidrógeno es esencial.

### **5.4.2 ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS) CON UN SISTEMA DE MONITOREO APROPIADO. ES RECOMENDABLE UN SISTEMA DE CORRECCIÓN DE FONDO.**

### **5.4.3 FUENTE DE RADIACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO, POR EJEMPLO LÁMPARA DE CÁTODO HUECO O UNA LÁMPARA DE DESCARGA ELÉCTRICA**

### **5.4.4 ACCESORIO PARA MERCURIO, CONSISTENTE EN:**

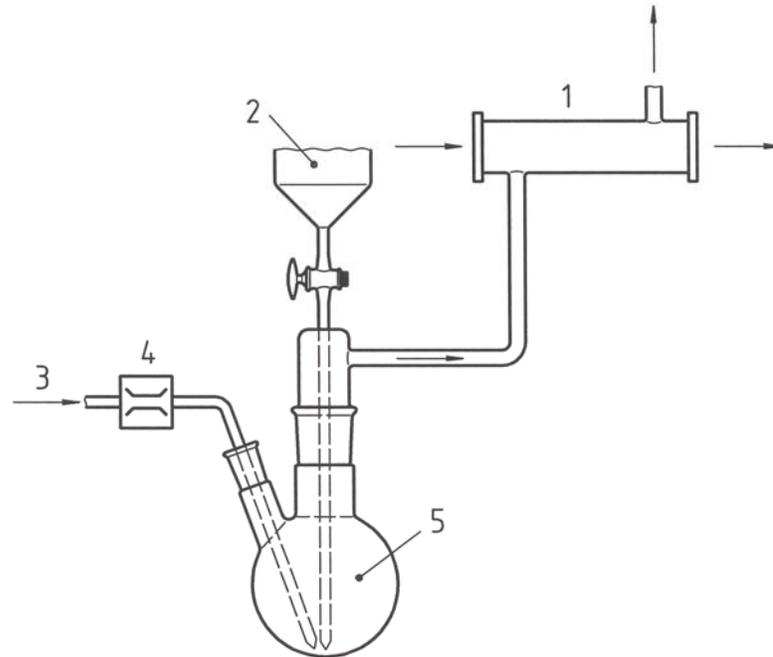
- una celda de absorción elaborada con vidrio borosilicato o una celda de cuarzo, con un diámetro interno de 2 cm, y de hasta 15 cm de largo (dependiendo el equipo de AA) con ventanas de cuarzo;
- cilindro de gas inerte (e.g. nitrógeno o argón) con válvula de presión reducida;
- medidor de flujo con tubería de plástico;
- recipiente de reacción de, por ejemplo, 100 mL ó 250 mL de doble cuello, con un tapón de vidrio unión 24/40, botella de lavado con tubería insertada para la introducción de gas;
- una fuente de calentamiento para la celda de medición, suficiente para prevenir la condensación del agua

La temperatura de la celda de medición deberá permanecer estable durante toda la prueba

Un ejemplo de un sistema abierto está dado en la Figura 2

NOTA 1 Tomar especial cuidado con el tipo de material plástico de las bombas y tuberías (ver cláusula 3)

NOTA 2 Es posible usar alternativamente un sistema de flujo continuo o un sistema de inyección. Las instrucciones dadas por el fabricante deberán ser seguidas



Donde

- 1 Celda de absorción, i.d. 2 cm; largo 15 cm
- 2 Disolución de  $\text{NaBH}_4$
- 3 Gas inerte
- 4 Medidor de flujo
- 5 Recipiente de reacción, de doble cuello, acoplado a un matraz de 100 o 200 mL

Figura 2 – Accesorio para la determinación de mercurio con Tetrahidrobórato de sodio (sistema abierto)

## 5.5 MUESTREO Y PRE-TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Seguir el procedimiento dado en 4.5

## 5.6 MÉTODO DE DIGESTIÓN

Seguir el procedimiento dado en 4.6



## **5.7 PROCEDIMIENTO**

### **5.7.1 PREPARACIÓN**

- a) Antes de iniciar con el procedimiento de cuantificación, acondicionar el equipo de conformidad con las instrucciones del fabricante y alinear la celda de absorción
- b) Si el digerido es preparado de acuerdo a la instrucción dada en 4.6, inmediatamente antes de la medición añadir al digerido 5 mL (o más, si se requiere) de la disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.3.8). Esta cantidad es generalmente suficiente para reducir el exceso de agentes oxidantes y para disolver el dióxido de manganeso precipitado. Si la disolución no ha aclarado después de 30min, añadir una porción adicional de cloruro de hidroxilamonio
- c) Si una alícuota de la muestra se tomo para el análisis, llevar la muestra a un volumen específico, e.g. 200 mL
- d) Añadir 0,5 mL de ácido clorhídrico (4.3.4) por cada 10 mL de digerido en el matraz de reacción
- e) Transferir el digerido (o una alícuota) a el matraz de reacción y conectar al aparato (ver Figura 2)
- f) Por cada 10 mL de digerido, añadir 2,5 mL de la disolución de Tetrahidroborato de sodio(5.3.1)  
Por cada 50 mL de digerido, añadir 7,5 mL de la disolución de Tetrahidroborato de sodio
- g) Con una corriente de gas inerte, transporte el mercurio a la celda de absorción. Ajuste el flujo de acuerdo con las instrucciones del fabricante y mantener hasta el final de la medición
- h) Si el digerido presenta concentraciones altas de Níquel o Plata (ver Tabla 1), añadir 25 mL de ácido clorhídrico (4.3.4) y 0,5 mL de la disolución buffer de hierro (5.3.2) al matraz de reacción antes de añadir 25 mL del digerido. Si se emplean alícuotas pequeñas del digerido, llevar éstas a una dilución de 25 mL con agua
- i) Cuantificar las disolución de calibración (4.3.14) y el blanco de reactivos (4.3.15) de la misma manera que la muestra de agua



**5.7.2 ANÁLISIS EMPLEANDO EL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN CON  
DISOLUCIÓN DE REFERENCIA CERTIFICADA**

Seguir el procedimiento indicado en 4.7.2

**5.7.3 ANÁLISIS EMPLEANDO EL MÉTODO DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR**

Seguir el procedimiento indicado en 4.7.3

**5.8 CÁLCULOS**

Seguir el procedimiento indicado en 4.8

**5.9 EXPRESIÓN DE RESULTADOS**

Seguir el procedimiento indicado en 4.9



## 6 PRECISIÓN

Una prueba interlaboratorios, llevada a cabo en Alemania en Enero de 1995, arroja los datos indicados en la Tabla 2:

Tabla 2 – Resultados de Precisión

Todos los laboratorios										
Muestra	L	n	NAP %	Valor verdadero µg/L	x µg/L	$\sigma_R$ µg/L	VC <sub>R</sub> %	$\sigma_r$ µg/L	VC <sub>r</sub> %	Recuperación %
A	21	62	9	0,819	0,831	0,2500	30,1	0,1310	15,8	101,5
B	20	59	13	1,474	1,459	0,3918	26,9	0,1855	12,7	99,0
C	21	68	0	5,732	5,799	1,3745	23,7	0,5746	9,9	101,2
Reducción con Cloruro de Estaño (II)										
Muestra	L	n	NAP %	Valor verdadero µg/L	x µg/L	$\sigma_R$ µg/L	VC <sub>R</sub> %	$\sigma_r$ µg/L	VC <sub>r</sub> %	Recuperación %
A	13	37	14	0,819	0,737	0,2165	29,4	0,0729	9,9	90,0
B	13	36	14	1,474	1,335	0,3800	28,5	0,1949	14,6	90,6
C	13	37	14	5,732	5,588	0,8359	15,0	0,2359	4,2	97,5
Reducción con tetrahidrobórato de Sodio										
Muestra	L	n	NAP %	Valor verdadero µg/L	x µg/L	$\sigma_R$ µg/L	VC <sub>R</sub> %	$\sigma_r$ µg/L	VC <sub>r</sub> %	Recuperación %
A	8	22	0	0,819	0,991	0,2424	24,5	0,1932	19,5	121,0
B	7	21	13	1,474	1,68	0,3339	19,9	0,1691	10,1	114,0
C	8	23	0	5,732	6,51	1,3047	20,0	0,2811	4,3	113,6
Muestra A: Agua para beber Muestra B: Agua superficial Muestra C: Agua residual L: número de laboratorios NAP: porcentaje de valores anómalos n: número de valores x: media total $\sigma_R$ : desviación estándar de la reproducibilidad VC <sub>R</sub> : coeficiente de variación de la reproducibilidad $\sigma_r$ : desviación estándar de la repetibilidad VC <sub>r</sub> : coeficiente de variación de la repetibilidad										



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

## **7 VIGENCIA**

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

## **8 BIBLIOGRAFÍA**

8.1 ISO 5666:1999.- Water quality. Determination of mercury.

## **9 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

Esta norma mexicana coincide totalmente con la norma internacional ISO 5666:1999.- Water quality. Determination of mercury

**México D.F., a**

**DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ  
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**



## 10 APÉNDICE INFORMATIVO

### Anexo A

#### Método de digestión por ultrasonido

##### A.1 Aparato adicional

A.1.1 Baño ultrasónico de temperatura regulada con un poder de densidad de hasta 240W/L y de un tamaño aproximado al número de recipientes de digestión

A.1.2 Recipientes de digestión de vidrio borosilicato o plástico (e.g. polisulfona) con tapa de rosca, para digestión ultrasónica

##### A.2 Digestión

Transferir 100 mL de la muestra de agua, estabilizada como se describe en 4.5 o un pequeño volumen de muestra al recipiente de digestión

Cuidadosamente añadir 1 mL de disolución de permanganato de potasio (4.3.5), 1 mL de ácido nítrico (4.3.2), 1 mL de ácido sulfúrico (4.3.3) y 2 mL de persulfato de potasio (4.3.7)

Mezclar bien después de cada adición

Cerrar firmemente el recipiente de digestión y colocar en el baño ultrasónico a 50 °C por 30 min

Dejar atemperar a temperatura ambiente

Si una cantidad diferente de muestra es empleada, y consecuentemente, diferentes volúmenes de muestra han sido usados, diluir los digeridos a un volumen específico

Analizar los digeridos tan pronto como sea posible

Preparar un blanco de reactivos de la misma manera que se preparó la muestra, empleando agua (4.3.1), adicionando la misma cantidad de disolución estabilizadora (4.3.6) que a la muestra



## **Anexo B**

### Método de digestión en autoclave

#### B.1 Aparatos adicionales

B.1.1 Frascos de digestión, de 100 mL, hecho de vidrio Pyrex incoloro con tapas de rosca de polipropileno. Tanto el recipiente como la tapa deberán ser capaces de resistir temperaturas de 120 °C y una presión de 200 kPa

#### B.1.2 Autoclave capaz de acomodar los recipientes de digestión

La resistencia a la presión y temperatura deberá ser similar a la de los recipientes de digestión. La autoclave requiere de válvula para liberar presión, una válvula de temperatura ajustable y un sistema para medir la presión. La autoclave también requiere de una fuente de calentamiento o una parrilla de calentamiento con regulador

#### B.2 Digestión

Transferir 40 mL de la muestra de agua, estabilizada como se describe en 4.5, al recipiente de digestión

Añadir 10 mL de ácido nítrico (4.3.2)

Cerrar herméticamente la botella y colocarla en la autoclave

Calentar a 120 °C por 30 min siguiendo las instrucciones del fabricante

Enfriar a temperatura ambiente, permitir que precipite el material insoluble y emplear el sobrenadante para el análisis. Filtrar a través de un filtro de membrana de 0,45 µm o centrifugar si es necesario después de la digestión

Si una cantidad diferente de muestra es empleada, y consecuentemente, diferentes volúmenes de muestra han sido usados, diluir los digeridos a un volumen específico

Analizar el digerido tan pronto como sea posible



Preparar un blanco de reactivos de la misma manera que se preparó la muestra, empleando agua (4.3.1), adicionando la misma cantidad de disolución estabilizadora (4.3.6) que a la muestra

## **Anexo C**

Método de digestión por microondas

C.1 Reactivos adicionales

C.1.1 Ácido clorhídrico,  $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/mL}$  (concentrado)

C.2 Aparatos adicionales

C.2.1 Horno de microondas, con poder programable en el cual la distribución de energía sea uniforme sobre las muestras

C.2.2 Recipientes plásticos, de 100 mL de capacidad, volumen total aproximado de 140 mL, hecho de politetrafluoroetileno (PTFE) o perfluoroalcoxi (PFA), equipado con una válvula de desfogue capaz de resistir una presión aproximada de 1 000 kPa.

NOTA Las instrucciones del fabricante deben ser estrictamente observadas

C.3 Procedimiento

Transferir 40 mL de la muestra de agua, estabilizado como se describe en 4.5, al vaso de digestión

Añadir 4 mL de ácido nítrico (4.3.2) y 1 mL de ácido hidroclicórico (C.1)

Mezclar y dejar reposar por aproximadamente 5 min

Cerrar firmemente el vaso y colocarlo en el horno de microondas

Calentar el horno de acuerdo a la especificación indicada en C.4

Remover el vaso del horno de microondas y dejar atemperar. Ventear para eliminar la sobre presión (humos de la cabeza del vaso)



Si una cantidad diferente de muestra es empleada, y consecuentemente, diferentes volúmenes de muestra han sido usados, diluir los digeridos a un volumen específico

Analizar el digerido tan pronto como sea posible

Preparar un blanco de reactivos de la misma manera que se preparó la muestra, empleando agua (4.3.1), adicionando la misma cantidad de disolución estabilizadora (4.3.6) que a la muestra

#### C.4 Ajuste del horno de microondas

El ajuste del equipo es un paso esencial previo a su uso. Este ajuste deberá asegurar que las condiciones de poder dentro del horno son adecuadas (energía efectiva)

El horno de microondas deberá ser periódicamente ajustado. La manera en que un horno de microondas se ajusta depende del sistema electrónico instalado por el fabricante. Si por el horno una relación lineal sostenida entre la fuente de poder y la escala ajustada, la calibración puede ser llevada a cabo a 2 puntos (por ejemplo a 40 % y 100 % de poder). Esto es recomendado, sin embargo, se pueden incluir más puntos para establecer la linealidad

Si el ajuste de la escala no es una función directa de la fuente de poder, un ajuste de varios puntos es requerido. Las instrucciones del fabricante deberán ser observadas.