SECRETARÍA DE ECONOMÍA

NORMA MEXICANA

NMX-AA-044-SCFI-2014

ANÁLISIS DE AGUA.- MEDICIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS NATURALES, SALINAS, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS- MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-044-SCFI-2001).

WATER ANALYSIS - MEASUREMENT OF HEXAVALENT CHROMIUM IN NATURAL WATERS, SALINE WATERS, WASTEWATERS AND TREATED WASTEWATERS - TEST METHOD

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.
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- CESAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA
- 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.
- HACH COMPANY
- IDECA, S.A. DE C.V.
- INDEX-LAB
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C. Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.

- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO DE SERVICIOS CLÍNICOS Y ANÁLISIS TOXICOLÓGICOS S.A. DE C.V.
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE C.V.
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, I.P.D.
  Laboratorio Central de Calidad de Aguas
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

  UNIDAD IZTAPALAPA
  División de Ciencias Biológicas y de la Salud
  Ciencia y Tecnología Ambiental
  Depto. Biotecnología

  UNIDAD AZCAPOTZALCO
  División de Ciencias Básicas e Ingeniería
  Depto. de Ciencias Básicas
  Área de Química

- UNIVERSIDAD DEL NORESTE, A.C.
  UNELAB - Centro multidisciplinario de servicios ambientales y de alimentos

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

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
0	INTRODUCCIÓN	1
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	1
2	PRINCIPIO DEL MÉTODO	2
3	REFERENCIAS	2
4	DEFINICIONES	2
5	EQUIPO Y MATERIALES	2
6	REACTIVOS Y PATRONES	3
7	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	5
8	CONTROL DE CALIDAD	5
9	CALIBRACIÓN	6
10	PROCEDIMIENTO	6
11	CÁLCULOS	7
12	INTERFERENCIAS	8
13	VIGENCIA	8
14	BIBLIOGRAFÍA	9
15	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	10

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

NORMA MEXICANA

NMX-AA-044-SCFI-2014

ANÁLISIS DE AGUA.- MEDICIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS NATURALES, SALINAS, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS- MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-044-SCFI-2001).

WATER ANALYSIS - MEASUREMENT OF HEXAVALENT CHROMIUM IN NATURAL WATERS, SALINE WATERS, WASTEWATERS AND TREATED WASTEWATERS - TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

Las sales de cromo hexavalente Cr^{+6} se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de cromo trivalente se utilizan en la industria textil para colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía. El cromo en sus dos estados de oxidación se utiliza en diversos procesos industriales por tanto puede estar presente en las aguas residuales de dichas empresas.

El estado hexavalente es tóxico para los humanos, los animales y la vida acuática. Puede producir cáncer de pulmón cuando se inhala y fácilmente produce sensibilización en la piel. Sin embargo no se conoce si se produce cáncer por la ingestión de cromo en cualquiera de sus estados de oxidación.

Esta norma mexicana ha sido formulada exclusivamente para el análisis del cromo hexavalente, que es la especie, parte del cromo total, tóxica en agua.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de análisis para la medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, potables, residuales y residuales tratadas. Es de aplicación nacional.

La Dirección General de Normas de la Secretaría de Economía aprobó la presente norma, cuya declaratoria de vigencia fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el: 13 de enero de 2015

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método se basa en una reacción donde el cromo hexavalente Cr^{+6} reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo violeta de composición desconocida que es determinado espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

3 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de esta norma mexicana se deben consultar las siguientes normas mexicanas vigentes o las que las sustituyan:

NMX-AA-089/1-SCFI-2010	Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. (Cancela a la NMX-AA-089/1-1986). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de marzo de 2011.
NMX-AA-089/2-SCFI-2010	Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 2. (Cancela a la NMX-AA-089/2-1992). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 29 agosto de 2013.
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.

4 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma mexicana, aplican los términos y definiciones contenidos en las normas mexicanas NMX-AA-089/1-SCFI-2010 y NMX-AA-089/2-SCFI-2010, (véase 3 Referencias).

5 EQUIPO Y MATERIALES

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

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

presente método.

5.1 Equipo

5.1.1 Espectrofotómetro disponible para utilizarse a 540 nm y equipado con celdas de 1 cm o mayor de paso óptico de luz.

5.1.2 Balanza analítica con resolución de 0,1 mg.

5.1.3 Medidor de pH.

5.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe ser clase A con certificado y/o verificado.

NOTA 1 Nunca utilizar mezcla crómica para lavar el material de vidrio utilizado para este método.

5.2.1 Membrana de 0,45 µm.

5.2.2 Papel indicador de pH.

6 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

Agua, con las siguientes características: Conductividad máxima 5,0 µS/cm a 25 °C y pH de 5,0 a pH 8,0.

6.1 Acetona (C_3H_6O)

6.2 Ácido Nítrico (HNO_3) en agua 1:1: mezclar a volúmenes iguales ácido nítrico y agua.

6.3 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

6.4 Ácido sulfúrico 3 mol/L: Diluir 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.3) con agua y llevar al aforo a 1 L.

6.5 Ácido sulfúrico 0,1 mol/L: Diluir 17 mL de ácido sulfúrico 3 mol/L a 500 mL con agua.

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

6.6 Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4).

6.7 Hidróxido de sodio (NaOH).

6.8 Sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$.

6.9 Hidróxido de amonio NH_40H.

6.10 Hidróxido de sodio 5 mol/L: Disolver 200 g de hidróxido de sodio en 1 L de agua. Almacenar en frasco de plástico.

6.11 Hidróxido de sodio 1 mol/L: Disolver 40 g de hidróxido de sodio en 1 L de agua. Almacenar en frasco de plástico.

6.12 Disolución buffer: Disolver 33 g de sulfato de amonio (véase 6.8) en 75 mL de agua y adicionar 6,5 mL de hidróxido de amonio (véase 6.9), llevar al aforo a 100 mL con agua.

6.13 Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

6.14 1,5 Difenilcarbazida ($C_{13}H_{14}N_4O$).

6.15 Disolución de difenilcarbazida: Pesar 250 mg de 1,5-difenilcarbazida (véase 6.14) y disolver en 50 mL de acetona (véase 6.1). Almacenar en frascos de color ámbar; esta disolución es transparente al momento de prepararla, después toma un color amarillo claro. Descartar la disolución cuando comience a decolorarse, debe conservarse en refrigeración.

6.16 Disolución de referencia madre de cromo hexavalente con una concentración de masa de $\gamma(Cr^{+6})$ = 500 mg/L de Cr^{+6} : Pesar 141,4 mg de dicromato de potasio (véase 6.13) previamente secado a 105 °C durante 2 h, disolver con agua y llevar al aforo a 100 mL, 1 mL de esta disolución es equivalente a 500,0 µg de Cr^{+6}.

De forma alternativa puede utilizarse una disolución del material de referencia certificada preparada o disponible comercialmente, que puede ser de mayor concentración para diluir según aplique.

6.17 Disolución de referencia de trabajo de cromo hexavalente con una concentración de masa de $\gamma(Cr^{+6})$ = 5 mg/L de Cr^{+6} : Tomar 1 mL

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

de la disolución de referencia madre de Cr^{+6} (véase 6.16) y llevar al aforo a 100 mL con agua.

7 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

7.1 Recolectar 250 mL de muestra en frascos de plástico o vidrio previamente enjuagados con disolución de ácido nítrico 1:1

7.2 Todas las muestras deben refrigerarse a una temperatura de 4 °C ± 2 °C hasta su análisis.

7.3 Si se desea medir cromo hexavalente Cr^{+6} disuelto, filtrar la muestra a través de una membrana de 0,45 µm. Usar una porción de muestra para enjuagar la unidad de filtración, entonces recolectar el volumen de filtrado requerido. Ajustar el pH entre 9,3 y 9,7 adicionando 1 mL de la disolución buffer (véase 6.12) más 0,6 mL de la disolución de hidróxido sodio 5 mol/L (véase 6.10) ó 1 mol/L (véase 6.11) por cada 100 mL de muestra para llegar al pH en el intervalo indicado, (nunca diluir a más del 10 % del volumen total de la muestra).

Para muestras de agua potable no se requiere filtración.

El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días después de preservada la muestra. Si la muestra no fue preservada al momento de la recolección, se tiene como máximo 24 h para analizarla o bien, ajustarla a un valor de pH dentro del intervalo establecido anteriormente.

Si se desea medir cromo hexavalente Cr^{+6} total, ajustar el pH de la muestra sin filtrar a 9 unidades de pH con aproximadamente 1 mL de disolución buffer (véase 6.12), más 0,6 mL de la disolución de hidróxido sodio 5 mol/L (véase 6.10) o 1 mol/L (véase 6.11) por cada 100 mL de muestra para llegar al pH indicado. Algunas muestras pueden requerir mayor cantidad de hidróxido de sodio 5 mol/L (véase 6.10) o 1 mol/L (véase 6.11). El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días después de preservada la muestra. Si la muestra no fue preservada al momento de la recolección, se tiene como máximo 24 h para analizarla o ajustarla a un valor de pH 9.

NOTA 2 Nunca diluir la muestra en un volumen mayor al 10 %.

8 CONTROL DE CALIDAD

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

8.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad en referencia a la norma mexicana NMX-AA-115-SCFI-2001 (véase 3 Referencias).

9 CALIBRACIÓN

9.1 Curva de calibración

9.1.1 Empleando la disolución de referencia de trabajo de cromo hexavalente de concentración de masa $\gamma(Cr^{+6})$ = 5 mg/L de Cr^{+6} (véase 6.17) preparar las disoluciones de calibración en el intervalo de concentración de masa de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L Cr^{6+}. Por ejemplo, medir 2 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL y 20 mL, llevar al aforo de 100 mL. Ajustar el pH entre 9,3 y 9,7 adicionando 1 mL de la disolución buffer (véase 6.12) más 0,6 mL de la disolución de hidróxido sodio 5 mol/L (véase 6.10) ó 1 mol/L (véase 6.11). Posteriormente ajustar a pH de 2,0 ± 0,5 agregando 0,25 mL (5 gotas) de ácido fosfórico (véase 6.6) y de acuerdo al pH del estándar, utilizar ácido sulfúrico (véase 6.3, 6.4 y 6.5), finalmente, seguir el procedimiento que se describe para las muestras para el desarrollo de color (véase 10.4).

Para curva de calibración con intervalo de concentración de masa de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L de Cr^{+6}, utilizar celdas de paso óptico de luz de 1 cm o mayor.

9.1.2 Transferir una alícuota de cada disolución de referencia a la celda de 1 cm o mayor de paso óptico de luz y medir su absorbancia a 540 nm.

9.1.3 Construir una curva de calibración, graficando la absorbancia leída contra la concentración de masa de cromo hexavalente en mg/L de Cr^{+6}.

9.1.4 Para compensar las posibles pérdidas de Cr^{+6} durante las operaciones analíticas se debe seguir el mismo procedimiento a las disoluciones de referencia de Cr^{+6} que el que se realiza a la muestra.

10 PROCEDIMIENTO

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

10.1 Llevar las muestras a temperatura ambiente.

10.2 Si la muestra no fue filtrada en campo, filtrar la muestra a través de una membrana de 0,45 µm. Usar una porción de muestra para enjuagar la unidad de filtración, entonces recolectar el volumen de filtrado requerido. Ajustar el pH entre 9,3 y 9,7 adicionando 1 mL de la disolución buffer (véase 6.12) más 0,6 mL de la disolución de hidróxido sodio 5 mol/L (véase 6.10) ó 1 mol/L (véase 6.11) por cada 100 mL de muestra para llegar al pH en el intervalo indicado, (nunca diluir a más del 10 % del volumen total de la muestra).

10.3 Por cada 100 mL de muestra, agregar 0,25 mL (5 gotas) de ácido fosfórico (véase 6.6). De acuerdo al pH de la muestra, utilizar ácido sulfúrico (véase 6.3, 6.4 y 6.5), ajustar a pH de 2,0 ± 0,5 y mezclar.

10.4 Medir 100 mL de muestra o una alícuota conveniente de acuerdo al contenido de Cr^{+6} en la muestra y llevar al aforo a 100 mL con agua, añadir 2 mL de disolución de difenilcarbazida (véase 6.15), mezclar y dejar reposar de 5 a 10 min para desarrollo completo del color, transcurrido éste tiempo, leer inmediatamente.

10.5 Fijar la longitud de onda en el espectrofotómetro a 540 nm y ajustar con el blanco de reactivos a cero de absorbancia utilizando una celda de 1 cm o mayor de longitud de paso óptico de luz.

10.6 Medir la absorbancia de las muestras y disoluciones de referencia.

NOTA 3 Si la muestra después de filtrada esta turbia y/o con color, tomar una lectura de absorbancia previa a la adición del reactivo difenilcarbazida, restar la absorbancia medida previamente al valor medido conforme a 10.4. y 10.5.

11 CÁLCULOS

11.1 Calcular la concentración de masa de $\gamma\,(Cr^{+6})$ expresada en mg/L de Cr^{+6} utilizando la siguiente ecuación:

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

$$\gamma\left(Cr^{+6}\right)=\frac{\alpha(\lambda)-a}{b}\bullet\frac{Va}{VM}$$

Donde:

b es la pendiente;
a es la ordenada al origen;
$\alpha(\lambda)$ es la absorbancia del Cr^{+6} a la longitud de onda λ, y
$\gamma(Cr^{+6})$ es la concentración de masa de Cr^{+6}, expresada en mg/L de Cr^{+6}.
VM es la alícuota de muestra en mL.
Va es el volumen del aforo en mL.

La adición de los 2 mL de difenilcarbazida, después del aforo a 100 mL, no provoca ningún factor de dilución, siempre y cuando el volumen final de la muestra sea igual al volumen final de las disoluciones de calibración.

12 INTERFERENCIAS

12.1 La reacción con la difenilcarbazida es prácticamente específica para el Cr^{+6}. Las sales de molibdeno hexavalente y de mercurio reaccionarán para formar color con el reactivo, pero las intensidades son mucho más bajas que para el cromo hexavalente al pH especificado. Pueden tolerarse concentraciones de hasta 200 mg/L de Molibdeno o hasta 200 mg/L de Hg.

12.2 El molibdeno, vanadio y cobre en la muestra pueden causar interferencias. El vanadio interfiere fuertemente, sin embargo en concentraciones de hasta 10 veces las del Cr^{+6} no causará problemas.

12.3 Se han identificado muestras de matrices diferentes, las cuales producen un complejo de color amarillo-naranja que interfiere con la medición. En este caso el analista debe evaluar el efecto de la matriz con muestras adicionadas.

12.4 Las interferencias de color y turbiedad pueden contrarrestarse con un blanco de muestra. Éste debe prepararse igual que la muestra pero sin adicionar la 1,5 difenilcarbazida, la absorbancia del blanco de muestra se resta a la de la muestra.

13 VIGENCIA

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

La presente norma mexicana entrará en vigor 120 días naturales después de la publicación de la declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

14 BIBLIOGRAFÍA

NOM-002-SEMARNAT-1996	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de junio de 1998.
NOM-008-SCFI-2002	Sistema General de Unidades de Medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002.
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 5 de septiembre de 1980.
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.
ISO 11083:1994	Water quality - Determination of chromium (VI) - Spectrometric method using 1,5 - diphenylcarbazide

- Method 7196A “Chromium, Hexavalent (Colorimetric)”, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, U.S., 1992, pp. 7196A-1 a 7196A-6.

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

- Method 3500-Cr B "Colorimetric Method", Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, America Public Health Association, Washington, DC 20001-3710, 22th Edition., 2012, pp. 3-69 a pp. 3-70.

- 1060 C. Sample Storage and preservation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, America Public Health Association, Washington, DC 20001-3710, 22th Edition., 2012, pp. 1-43 a pp. 1-45.

15 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no coincide con las Norma Internacionales siguientes:

ISO 23913:2006. Water quality. Determination of chromium (VI). Method using flow analysis (FIA and CFA). no es posible concordar con el concepto internacional por las razones siguientes:

La Norma Internacional establece el método de inyección de flujo e inyección de flujo continuo la mayoría de los laboratorios no cuentan con ese tipo de equipos por el alto costo. Este tema será materia de otra norma.

ISO 11083:1994, water quality Determination of chromium(VI) -- Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide, no es posible concordar con el concepto internacional por las razones siguientes:

La Norma Internacional es de una edición de 1994 mientras que el método de referencia utilizado para esta norma es del año 2012.

México D. F., a 13 de enero de 2015

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS
ALBERTO ULISES ESTEBAN MARINA