

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

**NORMA MEXICANA NMX-AA-78-1982,**  
**ANALISIS DE AGUA - DETERMINACION DE ZINC**

**PREFACIO**

En la elaboración de esta Norma participaron los siguientes Organismos e Instituciones:

SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.-

Subdirección de Area de Investigación y Entrenamiento.

SUBSECRETARIA DE MEJORAMIENTO DEL AMBIENTE.-

Dirección General de Saneamiento del Agua.

COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.-

Laboratorio.

DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL.-

Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica.

LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.-

Sección de Contaminación.

FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.-

ubgerencia de Investigación.

**ANALISIS DE AGUA - DETERMINACION DE ZINC**

**1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION.**

La presente Norma establece los métodos colorimétricos de ditizona I y ditizona II para determinación de zinc en agua. El método de determinación de zinc con ditizona I se aplica a agua potable o agua no contaminada, teniendo como mínimo detectable I mg de Zn. El método de ditizona II, se emplea para aguas residuales o contaminantes.

El método por espectrofotometría de absorción atómica ofrece mayores ventajas de rapidez, economía, precisión y exactitud; por lo que sólo en caso de que no se cuente con el equipo necesario, se recomienda usar los métodos colorimétricos de ditizona I y ditizona II.

**2.- REFERENCIAS.**

Esta Norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor siguientes:

NMX-AA-3 "Aguas residuales.- Muestreo".

NMX-AA-14 "Cuerpos receptores.- Muestreo".

NMX-BB-14 "Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en el laboratorio".

NOM-Z-1 "Sistema general de unidades de medida.- Sistema (SI) de unidades".

NMX-AA-51 "Análisis de agua.- Determinación de metales.- Método espectrofotométrico de Absorción atómica.

**3.- INTERFERENCIAS.**

**3.1** El bismuto, el cadmio, el cobalto, el cobre, el oro, el plomo, el mercurio, el níquel, el paladio, la plata y el estaño estanosos aún en pequeñas cantidades causan interferencias, se eliminan con una solución compleja de tiosulfato de sodio y por el ajuste de pH.

**3.2** El zinc también forma complejos débiles con el tiosulfato que tienden a retardar o a que la reacción no sea completa entre el zinc y la ditizona. Por esta razón, el procedimiento debe llevarse a cabo en idénticas condiciones para las muestras que para los estándares. Mantener siempre constantes la duración, la agitación, los volúmenes de muestras, solución de tiosulfato de sodio, ditizona y el pH.

**3.3** El fierro férrico, el cloro residual y otros agentes oxidantes imparten a la ditizona un color café amarillento.

**3.4** La reacción zinc-ditizona es extremadamente sensible y deben tomarse precauciones especiales de limpieza y manejo de los materiales, así como también de pureza y preparación de los reactivos.

**3.5** La exposición o una luz de fuerte intensidad descompone rápidamente a la ditizona y los ditizonatos. Llevar a cabo los análisis en un lugar de iluminación suave y no exponer las soluciones a la luz del espectrofotómetro más del tiempo necesario. Evitar la luz directa del sol.

#### **4.- RESUMEN DEL METODO.**

La determinación de zinc se lleva a cabo al reaccionar éste con la ditizona para producir ditizonatos, los cuales imparten coloración a la solución, proporcionalmente al contenido del metal en la solución. Estos ditizonatos son extractables en solventes orgánicos tales como el tetracloruro de carbono, a un pH de 4.0 a 5.5 que es específico para los ditizonatos de zinc.

#### **5.- MUESTREO Y CONSERVACION DE LAS MUESTRAS.**

**5.1** El muestreo se efectúa de acuerdo con las Normas:

NMX-AA-3 "Aguas residuales - Muestreo".

NMX-AA-14 "Cuerpos receptores - Muestreo".

según el caso.

**5.2** Las muestras se colectan en recipientes de plástico; en caso de no efectuar de inmediato el análisis, preservarlas añadiendo 5 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico concentrado. Guardar por un máximo de 6 meses.

#### **6.- METODO DE DITIZONA I.**

**6.1** Reactivos.

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado reactivo. Cuando se hable de agua, debe entenderse agua destilada libre de zinc.

6.1.1 Cloroformo, CHCl<sub>3</sub> .

6.1.2 Solución de hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub> OH, (1 + 99).

6.1.3 Solución de ácido clorhídrico HCl (1 + 1).

6.1.4 Tetracloruro de carbono CCl<sub>4</sub> .

6.1.5 Solución madre de ditizona I.- 100 mg de ditizona/1000 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> Disolver 100 mg de ditizona (difentiotiocarbazona) en 50 cm<sup>3</sup> de cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) en un vaso y filtrar a través de papel filtro. Recibir el filtrado en un embudo de separación de 500 cm<sup>3</sup> ó en un matraz Erlenmeyer de 125 cm<sup>3</sup> . Lavar el vaso con 2 porciones de 5 cm<sup>3</sup>

de  $\text{CHCl}_3$  y filtrar. Lavar el papel filtro con 3 porciones de  $5 \text{ cm}^3$  de  $\text{CHCl}_3$ . Si el filtrado se recibió en matraz, transferir cuantitativamente con  $\text{CHCl}_3$  a un embudo de separación de  $500 \text{ cm}^3$ .

Agregar  $100 \text{ cm}^3$  (1 + 99)  $\text{NH}_4 \text{ OH}$  al embudo de separación y agitar moderadamente por un minuto; agitaciones fuertes, provocan emisiones. Dejar separar las fases.

Pasar la capa de  $\text{CHCl}_3$  a un embudo de separación de  $250 \text{ cm}^3$ . Repetir la extracción con  $100 \text{ cm}^3$  de solución de  $\text{NH}_4 \text{ OH}$  (1 + 99) pasando la capa de  $\text{CHCl}_3$  a otro embudo de separación de  $250 \text{ cm}^3$  y la capa acuosa a el embudo separación de  $500 \text{ cm}^3$ . Repetir la extracción con otros  $100 \text{ cm}^3$  de solución de  $\text{NH}_4 \text{ OH}$  (1 + 99) desechando la capa de cloroformo y colectando la fase acuosa en el embudo de  $500 \text{ cm}^3$ .

A los extractos combinados en el embudo de  $500 \text{ cm}^3$  agregar solución de  $\text{HCl}$  (1 + 1) en porciones de  $2 \text{ cm}^3$ , mezclar después de cada adición, hasta formación de un precipitado de ditizona y la solución pierda el color rojo-naranja.

Extraer el precipitado de ditizona con tres porciones de  $25 \text{ cm}^3$  de  $\text{CHCl}_3$ . Diluir los extractos combinados a  $1000 \text{ cm}^3$  con  $\text{CHCl}_3$ .  $1.00 \text{ cm}^3$  de esta solución equivale a  $100 \mu\text{g}$  de ditizona.

6.1.6 Solución de ditizona I.- Diluir  $40 \text{ cm}^3$  de la solución madre de ditizona a  $100 \text{ cm}^3$  con  $\text{CCl}_4$ . Preparar diariamente.

6.1.7 Solución de ditizona II.- Diluir  $10 \text{ cm}^3$  de solución de ditizona 1 a  $100 \text{ cm}^3$  con  $\text{CCl}_4$ . Preparar diariamente.

6.1.8 Solución de ácido acético,  $\text{CH}_3 \text{ COOH}$ , (1 + 7).

6.1.9 Solución patrón de zinc.- Disolver  $100.0 \text{ mg}$  de zinc metálico de 80 mallas en la cantidad necesaria de solución de ácido clorhídrico 1 + 1 (aproximadamente un  $\text{cm}^3$ ). Diluir a  $1000.00 \text{ cm}^3$  con agua.  $1.00 \text{ cm}^3$  de esta solución equivale a  $100 \mu\text{g}$  de zinc.

6.1.10 Solución estandar de zinc.- Diluir  $10.00 \text{ cm}^3$  de la solución patrón de zinc a  $1000 \text{ cm}^3$  con agua.  $1.00 \text{ cm}^3$  de esta solución equivale a  $1.00 \mu\text{g}$  de Zn.

6.1.11 Acido clorhídrico.  $\text{HCl}$ , 0.02 N.- Diluir  $1.0 \text{ cm}^3$  de  $\text{HCl}$  concentrado a  $600 \text{ cm}^3$  con agua.

6.1.12 Solución de acetato de sodio 2 N.- Disolver  $68 \text{ g}$  de  $\text{NaC}_2 \text{ H}_3 \text{ O}_2 \cdot 3\text{H}_2 \text{ O}$  y diluir a  $250 \text{ cm}^3$  con agua.

6.1.13 Solución Buffer de acetato.- Mezclar volúmenes iguales de una solución de acetato de sodio 2 N y de solución de ácido acético (1 + 7). Extraer con porciones de  $10 \text{ cm}^3$  de solución de ditizona I, hasta que el último extracto permanezca verde. Hacer una extracción con  $\text{CCl}_4$  para remover el exceso de ditizona.

6.1.14 Solución de Tiosulfato de Sodio.- Disolver  $25 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3 \cdot 5\text{H}_2 \text{ O}$  en  $100 \text{ cm}^3$  de agua. Purificar en la misma forma que para la solución buffer de acetato (6.1.13).

6.1.15 Solución de citrato de sodio.- Disolver  $10 \text{ g}$  de  $\text{Na}_3 \text{ C}_6 \text{ H}_5 \text{ O}_7 \cdot 2\text{H}_2 \text{ O}$  en  $90 \text{ cm}^3$  de agua. Purificar en la misma forma que para la solución buffer de acetato (6.1.13). Usar este reactivo en la limpieza final del material de vidrio.

## 6.2 Aparatos.

6.2.1 Equipo colorimétrico: Usar uno de los siguientes:

6.2.1.1 Espectrofotómetro para usarse a 535 ó 620 nm, provisto de un paso de luz de un cm como mínimo.

6.2.1.2 Fotómetro de filtro, provisto de un paso de luz de 2 cm ó más, y equipado con un filtro verde, teniendo una transmitancia máxima cerca de 535 nm ó un filtro rojo con transmitancia máxima cerca de los 620 nm.

6.2.1.3 Tubos nessler.

6.2.2 Potenciómetro.

### 6.3 Procedimiento.

Lavar todo el material de vidrio con solución de  $\text{HNO}_3$  1 + 1 y agua. Dar un enjuague final con solución de citrato de sodio.

6.3.1 Curva de calibración.

6.3.1.1 En embudos de separación de 125 cm<sup>3</sup>, colocar 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 y 5.00 cm<sup>3</sup> de solución estandar de zinc que corresponderán a 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 y 5.00 µg de Zn respectivamente.

6.3.1.2 Llevar a 10 cm<sup>3</sup> con agua.

6.3.1.3 Agregar a cada embudo 5.0 cm<sup>3</sup> de solución buffer de acetato y 1 cm<sup>3</sup> de solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y mezclar. El pH debe encontrarse entre 4 y 5.5.

6.3.1.4 Agregar a cada embudo 10.0 cm<sup>3</sup> de solución de ditizona II; Tapar y agitar vigorosamente por 4.0 minutos. Dejar separar las capas.

6.3.1.5 Limpiar perfectamente la punta del embudo con un papel filtro y drenar la capa de  $\text{CCl}_4$  directamente en una celda, perfectamente seca, y hacer las lecturas de absorbancia o transmitancia según el equipo.

6.3.1.6 Trazar la curva de calibración graficando las lecturas en el aparato contra sus respectivas concentraciones.

6.3.2 Análisis de las muestras.

6.3.2.1 Tomar 10 cm<sup>3</sup> de muestra y colocar en un embudo de separación.

6.3.2.2 Seguir exactamente el mismo procedimiento que para la curva de calibración a partir del punto (6.3.1.3).

6.3.2.3 Si el contenido de zinc no se encuentra dentro del ámbito de trabajo, diluir la muestra con agua o concentrar evaporando. Si la muestra ha sido preservada con ácido, evaporar una porción a sequedad para remover el exceso de ácido; nunca neutralizar con hidróxidos ya que éstos generalmente contienen cantidades excesivas de zinc. Usando un potenciómetro, ajustar el pH de la muestra de 2 a 3 con HCl. Transferir 10 cm<sup>3</sup> a un embudo de separación y continuar exactamente en la misma forma que para la curva de calibración a partir del punto (6.3.1.3).

### 6.4 Cálculos.

Determinar la concentración de zinc en las muestras, leyendo en la curva de calibración la concentración correspondiente a sus absorbancias y aplicando la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de Zn} = \frac{\text{A}}{\text{B}}$$

donde:

A = Contenido de Zn leído en la curva de calibración en µg.

B = Volumen de muestra tomado para el análisis en cm<sup>3</sup>.

## 7.- METODO DE DITIZONA II.

## 7.1 Reactivos.

7.1.1 Solución madre de ditizona I. Preparar como en el Método de Ditizona I, punto 6.1.5.

7.1.2 Solución de ditizona.- Diluir  $50 \text{ cm}^3$  de la solución madre de ditizona a  $250 \text{ cm}^3$  con  $\text{CCl}_4$  - Preparar diariamente.

7.1.3 Solución de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  - 1 + 1.

7.1.4 Solución patrón de zinc. Disolver 1.000 g de zinc metálico en  $10 \text{ cm}^3$  de solución de  $\text{HNO}_3$  (1 + 1). Diluir y calentar a ebullición para expeler los humos de óxidos nitrosos. Diluir a  $1000 \text{ cm}^3$  -  $1.00 \text{ cm}^3$  de esta solución equivale a  $1.00 \text{ mg}$  de Zn.

7.1.5 Solución estándar de zinc.- Diluir  $5 \text{ cm}^3$  de solución patrón de zinc a  $250 \text{ cm}^3$  con agua. De esta solución tomar  $10 \text{ cm}^3$  y diluir a  $100 \text{ cm}^3$  . Un  $\text{cm}^3$  de esta solución equivale a  $2.0 \text{ mg}$  de Zn. Preparar esta solución inmediatamente antes de usarse.

7.1.6 Indicador de rojo de metilo.- Disolver 0.1 g de sal sódica de rojo de metilo y diluir a  $100 \text{ cm}^3$  con agua.

7.1.7 Solución de citrato de sodio. Disolver 10 g de  $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $90 \text{ cm}^3$  con agua. Agregar  $10 \text{ cm}^3$  de solución de ditizona y agitar. Filtrar a través de papel filtro.

7.1.8 Hidróxido de amonio  $\text{NH}_4 \text{OH}$ , concentrado. Colocar  $600 \text{ cm}^3$  de agua en un frasco de polietileno de un litro y enfriar por inmersión en un baño de hielo. Pasar gas amoníaco en el cilindro a través de una trampa de fibra de vidrio hasta que el volumen en el frasco frío se incremente a  $900 \text{ cm}^3$  . Otra forma es colocar  $900 \text{ cm}^3$  del  $\text{NH}_4 \text{OH}$  concentrado en un matraz de destilación de  $1500 \text{ cm}^3$  y destilar en el frasco de polietileno frío conteniendo inicialmente  $250 \text{ cm}^3$  de agua. Continuar destilando hasta que el volumen del líquido en el frasco se incremente a  $900 \text{ cm}^3$  , manteniendo el tubo de salida del condensador por abajo de la superficie del líquido.

7.1.9 Solución de cianuro de potasio.- Disolver 5 g de KCN en  $95 \text{ cm}^3$  de agua.

7.1.10 Acido acético  $\text{CH}_3 \text{COOH}$ , concentrado.

7.1.11 Tetracloruro de carbono  $\text{CCl}_4$  .

7.1.12 Sulfuro de carbono  $\text{CS}_2$  .

7.1.13 Solución de Bis (2 hidroxietil) ditiocarbamato.- Disolver 4.0 g de dietanolamina y un  $\text{cm}^3$  de  $\text{CS}_2$  , en  $40 \text{ cm}^3$  de alcohol metílico. Preparar cada 3 ó 4 días.

7.1.14 Solución de sulfuro de sodio I.- Disolver 3.0 g de  $\text{Na}_2 \text{S} \cdot 9\text{H}_2 \text{O}$  ó 1.65 g de  $\text{Na}_2 \text{S} \cdot 3\text{H}_2 \text{O}$  en  $100 \text{ cm}^3$  de agua.

7.1.15 Solución de sulfuro de sodio II.- Preparar justo antes de usarse por dilución de  $4 \text{ cm}^3$  de la solución de sulfuro de sodio I a  $100 \text{ cm}^3$  .

7.1.16 Solución de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  6 N.- Agregar lentamente y con mucho cuidado  $380 \text{ cm}^3$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado a  $100 \text{ cm}^3$  de agua y diluir a un litro.

7.1.17 Sulfuro de hidrógeno  $\text{H}_2 \text{S}$ .

## 7.2 Aparatos.

7.2.1 Equipo colorimétrico. Puede emplearse cualquiera de los siguientes:

7.2.1.1 Espectrofotómetro: Para usarse a 535 nm provisto de un paso de luz de un cm como mínimo.

7.2.1.2 Fotómetro de filtro, provisto de un paso de luz de un cm o mayor y equipado con un filtro amarillo verdoso con una transmitancia máxima de cerca de 535 nm.

### 7.3 Procedimiento.

#### 7.3.1 Curva de calibración.

7.3.1.1 De la solución estándar de zinc (7.1.5) transferir con pipeta 0.00, 5.00, 10.00, 15.00 y 20.00 cm<sup>3</sup> que corresponden a 0.00, 10.00, 20.00, 30.00 y 40.00 mg de Zn respectivamente a embudos de separación de 125 cm<sup>3</sup>.

7.3.1.2 Ajustar el volumen a aproximadamente 20 cm<sup>3</sup> con agua.

7.3.1.3 Agregar 2 gotas del indicador rojo de metilo y 2.0 cm<sup>3</sup> de solución de citrato de sodio.

7.3.1.4 Si la solución no presenta un color amarillo, agregar NH<sub>4</sub> OH concentrado a gotas, hasta que se torne amarilla.

7.3.1.5 Agregar solución de KCN a gotas hasta el vire de color de amarillo a naranja (color durazno).

7.3.1.6 Agregar 5 cm<sup>3</sup> de CCl<sub>4</sub> y agitar. Dejar reposar para separar las fases y desechar la capa de CCl<sub>4</sub>.

7.3.1.7 Agregar 1 cm<sup>3</sup> de solución de ditiocarbamato. Extraer con 10 cm<sup>3</sup> de solución de ditizona y agitar durante un minuto.

7.3.1.8 Pasar la fase orgánica a otro embudo de separación y repetir la extracción con sucesivas adiciones de porciones de 5 cm<sup>3</sup> de solución de ditizona, hasta que el último extracto conserve el color verde de la ditizona, colectando todos los extractos en el mismo embudo de separación. Descartar la fase acuosa.

7.3.1.9 Agregar a los extractos combinados de ditizona, 10 cm<sup>3</sup> de solución de sulfuro de sodio II; agitar bien y dejar reposar para separar las capas.

7.3.1.10 Repetir este lavado con más adiciones de 10 cm<sup>3</sup> de solución de sulfuro de sodio II, hasta que la ditizona en exceso haya sido removida de la fase acuosa, lo cual se indica por la ausencia de color o una muy leve coloración amarilla. Generalmente tres lavados son suficientes.

7.3.1.11 Secar la punta del embudo perfectamente y pasar la fase orgánica a un matraz volumétrico de 50 cm<sup>3</sup>. Lavar la punta del embudo con unas gotas de CCl<sub>4</sub> y aforar con CCl<sub>4</sub>.

7.3.1.12 Hacer las lecturas de absorbancia de las soluciones en el aparato y trazar la curva de calibración graficando estas lecturas contra sus correspondientes concentraciones.

#### 7.3.2 Análisis de las muestras.

7.3.2.1 Tomar un volumen de muestra que contenga de 10 a 40 mg de Zn y colocar en un embudo de separación de 125 cm<sup>3</sup>.

7.3.2.2 Ajustar el volumen a aproximadamente 20 cm<sup>3</sup> con agua y continuar con el procedimiento exactamente en la misma forma que para la curva de calibración a partir del punto 7.3.1.3. Cuando en el paso 7.3.1.8. se requieren más de 30 cm<sup>3</sup> de solución de ditizona, la muestra contiene mucho zinc o bien cantidades excesivas de otros metales. En estos casos dar el siguiente pretratamiento.

7.3.2.3 Tomar un volumen de muestra que contenga no más de 2 mg de metal en un vaso de precipitados y ajustar el volumen a 20 cm<sup>3</sup> con agua.

7.3.2.4 Ajustar la acidez a una normalidad de 0.4 ó 0.5 N para adición de la cantidad necesaria de  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{NH}_4 \text{OH}$  diluídos.

7.3.2.5 Pasar  $\text{H}_2 \text{S}$  a la solución en frío (colocar en un baño de hielo) por 5 minutos.

7.3.2.6 Filtrar los precipitados de sulfuros a través de un filtro de fibra de vidrio y lavar el precipitado con dos pequeñas porciones de agua caliente.

7.3.2.7 Hervir el filtrado de 3 a 4 minutos para remover el  $\text{H}_2 \text{S}$ , enfriar, pasar a un embudo de separación y continuar con el procedimiento exactamente en la misma forma que para la curva de calibración a partir del punto 7.3.1.3.

#### 7.4 Cálculos.

Determinar la concentración de zinc en las muestras leyendo en la curva de calibración las concentraciones correspondientes a sus absorbancias y aplicando la siguiente fórmula:

$$L \frac{\text{mg}}{\text{de Zn}} = B \frac{A}{x} 1000$$

Donde:

A = Contenido de Zn leído en la curva de calibración en mg.

B = Volumen de muestra tomado para el análisis en  $\text{cm}^3$ .

## 8.- BIBLIOGRAFIA

8.1 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. APHA - AWWA - WPCF. 15 th EDITION 1980.

8.2 MANUAL OF METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WATER AND WASTE. 1974. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.