SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-AA-075-1982

"ANALISIS DE AGUA-DETERMINACION DE SILICE"

"ANALYSIS OF WATER-DETERMINATION OF SILICA"

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma participaron los siguientes organismos e instituciones:

- SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.-
  Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente.-
  Dirección de Saneamiento del Agua.

- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.-
  Centro de Investigación y Entrenamiento para Controlar la
  Calidad del Agua.

- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.-
  Laboratorio

- FERTILIZANTES DE MÉXICO, S. A. DE C. V.
  Subgerencia de Investigación.

- CONTROL INDUSTRIAL, S.A.

- INSTITUTO MEXICANO DEL SEGURO SOCIAL.-
  Departamento de Normas Técnicas

- MERCK - MEXICO, S. A.

- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL.

"ANALISIS DE AGUA-DETERMINACION DE SILICE"

"ANALYSIS OF WATER-DETERMINATION OF SILICA"

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

La presente Norma establece los métodos gravimétrico y colorimétrico para la determinación de sílice en agua.

Esta norma es aplicable en aguas naturales y residuales.

El método colorimétrico se emplea para un ámbito de 0.4 a 25 mg/L de sílice y mediante una modificación, cubre un ámbito de 0.04 a 2 mg/L, determinando mayores concentraciones por medio de diluciones. El método gravimétrico se aplica para concentraciones mayores de 10 mg/L.

2 REFERENCIAS

NMX-AA-003 "Aguas residuales.-Muestreo"

NMX-AA-014 "Cuerpos receptores-Muestreo"

NMX-BB-014 "Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorio"

NMX-Z-001 "Sistema general de unidades de medida.- Sistema (SI) de unidades".

3 DEFINICIONES

Sílice.- Nombre comúnmente dado al dióxido de silicio o dióxido silícico (SiO_2). Se presenta ampliamente en la naturaleza como arena, cuarzo, diatomita, etc.

Silicato.- Cualquiera de los diferentes compuestos que contienen silicio, oxígeno y uno o más metales con o sin hidrógeno. El silicio y el oxígeno pueden combinarse con radicales orgánicos y formar ésteres de silicatos.

4 METODO GRAVIMETRICO

4.1 Resumen del método

Los silicatos y la sílice disueltos son precipitados con ácido clorhídrico el cual los deshidrata parcialmente. Este precipitado es llevado a calcinación a 1473 K (1200°C), para completar su deshidratación y después se pesa para cuantificarlo.

Para análisis que requieren resultados de mayor exactitud, se adiciona ácido fluorhídrico al precipitado y se calcina a 1473 k (1200°C) para que la sílice se desprenda como tetra fluoruro de silicio. Considerando todas las impurezas como residuos no volátiles, la sílice se determina por diferencia de pesos.

4.2 Reactivos

Los reactivos que a continuación se mencionan, deben ser grado analítico de bajo contenido en sílice, y almacenados en recipientes de plástico. Cuando se hable de agua debe entenderse agua destilada y desmineralizada.

4.2.1 Solución de ácido clorhídrico HC1, 1:1 y 1:50.

4.2.2 Solución de ácido sulfúrico, $H_2 SO_4$, 1:1

4.2.3 Ácido fluorhídrico, HF, 48%

4.2.4 Acido perclórico, $HclO_4$, 72%

4.3 Aparatos

4.3.1 Mufla con control de temperatura y capacidad hasta 1473 k (1200°C)

4.3.2 Estufa eléctrica con capacidad hasta 383 k (110°C)

4.3.3 Balanza analítica con sensibilidad de 0.000 1 g

4.3.4 Baño de vapor o parrilla de calentamiento con control de temperatura.

4.3.5 Crisoles de platino con tapa

4.3.6 Cápsulas de evaporación de platino de 200 cm^3, en los pasos de la deshidratación.

4.4 Muestreo y conservación de la muestra

4.4.1 El muestreo se efectúa de acuerdo a las Normas NMX-AA-003 "Aguas residuales.- Muestreo" y NMX-AA-014 "Cuerpos receptores.- Muestreo", según el caso.

4.4.2 Las muestras se colectan en recipientes de plástico y de no ser posible el análisis inmediato, conservarlas en refrigeración a 277 k (4°C), por un máximo de 7 días.

4.5 Procedimiento

4.5.1 Colocar un volumen de muestra que contenga como mínimo 10 mg de sílice en una cápsula de evaporación.

4.5.2 Agregar 5 cm^3 de solución de ácido clorhídrico (1:1) y evaporar a sequedad en una parrilla o baño de vapor. Durante la evaporación, continuar agregando porciones de solución de ácido clorhídrico (1:1) hasta un total de 15 cm^3.

4.5.3 Pasar la cápsula a una estufa a 383 k (110°C) por 1/2 hora. Retirar y dejar enfriar.

4.5.4 Al residuo de la cápsula agregar 5 cm³ de solución de ácido clorhídrico(1:1) caliente y 50 cm³ de agua caliente y mezclar.

4.5.5 Filtrar en caliente la suspensión a través de un papel filtro de cenizas conocidas de textura media y lavar la cápsula con solución de ácido clorhídrico (1:50) caliente.

4.5.6 Continuar lavando con la misma cantidad de agua, hasta que el agua de los lavados se encuentre libre de cloro. Colectar todos los lavados en un matraz.

4.5.7 Regresar el filtrado y el agua de los lavados a la cápsula de evaporación y repetir todo el procedimiento a partir del inciso 4.5.2 omitiendo esta vez las adiciones de solución de ácido clorhídrico.

4.5.8 Pasar los papeles filtro a un crisol de platino previamente llevado a peso constante y tapar. Llevarlos a sequedad a 383 k (110°C) en la estufa y pasarlo a calcinación a 1473 K (1200°C) en una mufla hasta obtener peso constante.

Para análisis de rutina, este procedimiento es suficiente para obtener buenos resultados. Sin embargo cuando se desean mejores resultados o comprobar su exactitud, se realiza una volatilización con ácido fluorhídrico, en la cual no es necesario conocer el peso del crisol vacío, como se indica a continuación:

4.5.9 Humedecer perfectamente el residuo calcinado en el crisol.

4.5.10 Agregar 4 gotas de solución de ácido sulfúrico (1:1) y 10 cm³ de ácido fluorhídrico medidos con materiales de plástico.

4.5.11 Evaporar lentamente con mucho cuidado hasta sequedad en un baño de vapor o una parrilla. Colocar a calcinación a 1473k (1200°C) hasta peso constante (P_1)

4.6 Cálculos

4.6.1 La concentración de sílice determinada por deshidratación con ácido clorhídrico se calcula con la siguiente ecuación.

$$\text{mg/L de } SiO_2 = \frac{Pcm - Pcv \times 1000}{V}$$

En donde:

Pcm = Peso del crisol con la muestra, en g

Pcv = Peso del crisol vacío, en g

V = Volumen de muestra tomada para el análisis, en cm³.

4.6.2 La concentración de sílice determinada por deshidratación con ácido clorhídrico y volatilización con ácido fluorhídrico se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{mg/L de } SiO_2 = \frac{Pcm - P_1 \times 1000}{V}$$

En donde:

P_1 = Peso del crisol después del tratamiento con ácido fluorhídrico.

5 METODO COLORIMETRICO

5.1 Principio o fundamento

El método se basa en la coloración amarilla que se desarrolla cuando a una muestra de agua con pH de 1.2 conteniendo sílice y fosfatos, se adiciona molibdato de amonio que reacciona formando ácidos heteropolares. Se agrega entonces ácido oxálico que descompone el ácido molibdofosfórico sin afectar el ácido molibdosilicico. Para aumentar la sensibilidad, se agrega a la solución un agente reductor que reacciona formando compuestos heteropolares, de una coloración azul de mayor intensidad. Ambas coloraciones son proporcionales a la concentración de sílice presente y adecuados para medidas fotométricas.

5.2 Reactivo

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico de bajo contenido en sílice y almacenados en recipientes de plástico. Cuando se hable de agua debe entenderse agua destilada y desmineralizada.

5.2.1 Hidróxido de amonio NH_4OH concentrado o solución de hidróxido de sodio (NaOH). 1 N.

5.2.2 Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), en polvo.

5.2.3 Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 1 N.

5.2.4 Solución de ácido clorhídrico (HCl), 1:1.

5.2.5 Reactivo de molibdato de amonio $(NH_4)6^{Mo}{}_7O_{24}.4H_2O$). - Disolver 10 g de $(NH_4)6^{Mo}{}_7O_{24}.\ 4H_2O$ en agua, calentando ligeramente y aforar a 100.0 cm^3.

Filtrar si es necesario. Ajustar a un pH de 7 a 8 con solución de hidróxido de amonio o solución de hidróxido de sodio 1 N.

5.2.6 Solución de ácido oxálico ($H_2C_2O_4\ .\ 2H_2O$). - Disolver 10 g de $H_2C_2O_4.$ $2H_2O$ en agua y diluir a 100 cm^3.

5.2.7 Solución patrón de sílice.- Disolver 4.73 cm³ metasilicato de sodio nonahidratado ($Na_2SiO_3 . 9H_2O$) en agua recientemente hervido y enfriada.
Diluir a aproximadamente a 900 cm³.

Analizar 100 cm³ de esta solución por el método gravimétrico y ajustar el restoa un volumen tal, que contenga 1000 mg/L de SiO_2. Almacenar en frascos herméticamente cromados.

5.2.8 Solución intermedia de sílice.- Diluir 10.0 cm³ de solución patrón a 1000cm² con agua recientemente hervida y enfriada (1.00 cm³ = 10.0 mg de SiO_2).

Almacenar en frascos herméticamente cerrados.

5.2.9 Solución estándar de sílice. - Diluir 100 cm³ de la solución intermedia a 1000 cm³ con agua recientemente hervida y enfriada (1.00 cm³ = 1mg de SiO_2).

Almacenar en frascos herméticamente cerrados.

5.2.10 Agente reductor.-Disolver 500 mg de ácido 1 - animo - 2 naftol 4 sulfónico y 1 g de sulfáto de sodio, ($NaSO_3$), en 50 cm³ de agua, calentando ligeramente si es necesario.

Preparar una solución de disulfato de sodio, ($NaHSO_3$), disolviendo 30 g de éste, en 150 cm³ de agua.

Mezclar las dos soluciones. Filtrar directamente a la botella de plástico.
Guardar en refrigeración y protegida de la luz.

Descartar cuando la solución se torne oscura.

5.3 Aparatos y materiales

5.3.1 Cápsulas de platino de 100 cm³.

5.3.2 Espectrofotómetro para usarse a 410 nm y/o 815 nm provisto de un paso de luz de 1 cm ó más.

5.4 Procedimiento

5.4.1 Digestión con bicarbonato de sodio. Tratamiento preliminar para llevar a toda la sílice presente a su forma reactiva al molibdato de amonio.

5.4.1.1 Tomar 50 cm³ de muestra clarificada (filtrando si es necesario) o alícuota llevada a 50 cm³ con agua en una cápsula de platino.

5.4.1.2 Agregar 200 mg de bicarbonato de sodio y digerir en un baño de vapor por 1 h.

5.4.1.3 Enfriar y agregar lentamente con agitación 2.4 cm³ de solución de ácido sulfúrico 1 N. Enseguida, transferir cuantitativamente a tubos nessler de 50 cm³ y aforar a la marca con agua.

NOTA : Si se desea determinar únicamente ácido silícico y silicatos libres, omitirla digestión del inciso 5.4.1.

5.4.2 Preparación de los estándares

5.4.2.1 Para cubrir un ámbito de 0.4 a 20 mg/L, colocar en tubos Nessler los siguientes volúmenes de solución intermedia:

mg/L de SiO_2	cm^3 de solución intermedia	µg de SiO_2
0.0 --------	0.0 --------	0
0.4 --------	2.0 --------	20
1.0 --------	5.0 --------	50
5.0 --------	25.0 --------	250
10.0 -------	50.0 --------	500
15.0 -------	75.0 --------	750
20.0 -------	100.0 --------	1000
25.0 -------	125.0 --------	1250

5.4.2.2 Para cubrir un ámbito de 0.02 a 2 mg/L, colocar en tubos Nessler los siguientes volúmenes de solución estándar:

mg/L de SiO_2	cm^3 de solución estándar	µg de SiO_2.
0.0 ----------	0 ----------	0
0.02 --------	1----------	1
0.1 ----------	5 ----------	5
0.5 ----------	25 ----------	25
0.7 ----------	35 ----------	35
1.0 ----------	50 ----------	50
1.3 ----------	65 ----------	65
1.5 ----------	75 ----------	75
1.7 ----------	85 ----------	85
2.0 ----------	100----------	100

y trabajar con el procedimiento modificado del ácido animo naftol sulfúrico. (Inciso 5.4.3).

5.4.2.3 Si las muestras han sido sometidas al pretratamiento con bicarbonato de sodio, agregar 200 mg de bicarbonato de sodio 2.4 cm^3 de solución de ácido sulfúrico 1 N y aforar a la marca con agua. Proceder al desarrollo de color.

5.4.3 Desarrollo de color

5.4.3.1 Tomar la muestra preparada en el inciso 5.4.1.3 ó bien 50 cm³ de la muestra sin tratar, o una alícuota, llevada a 50 cm³ con agua en un tubo Nessler.

5.4.3.2 Agregar sucesivamente los siguientes reactivos:

1.0 cm³ de solución de ácido clorhídrico 1:1 y
2.0 cm³ de reactivo de molibdato de amonio.

5.4.3.3 Mezclar invirtiendo los tubos un mínimo de seis veces.

5.4.3.4 Dejar reposar la solución de 5 a 10 minutos.

5.4.3.5 Agregar 1.5 cm³ de la solución de ácido oxálico y mezclar vigorosamente.

5.4.3.6 Leer la absorbancia de las soluciones en el espectrofotómetro a 410 nm, después de 2 minutos pero antes de 15 minutos, empleando un blanco de agua para calibrar a cero de absorción espectral.

5.4.3.7 Si se desea emplear la modificación al método para el incremento de la sensibilidad, proceder a dejar reposar la solución después del inciso 5.4.3.5, por un mínimo de 2 minutos pero no más de 15 minutos y agregar 2 cm del agente reductor. Mezclar vigorosamente.

5.4.3.8 Después de 5 minutos, leer la absorción espectral de las soluciones en un espectrofotómetro a 815 nm, empleando un blanco de agua para calibrar a cero de absorción espectral.

NOTA : Ya que las coloraciones desarrolladas en este método obedecen la ley de Beer, es posible realizar su lectura forométrica o visualmente en los mismos tubos Nessler.

5.5 Cálculos

5.5.1 Elaborar las curvas de calibración graficando las concentraciones deSiO_2 contra sus respectivas adsorciones espectrales.

5.5.2 Leer en la curva de calibración las concentraciones correspondientes a las adsorciones espectrales de las muestras analizadas.

5.5.3 Determinar la concentración de SiO_2 en las muestras por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{mg/L de } SiO_2 = \frac{A}{B}$$

Donde:

A = Concentración de SiO_2 leída en la curva de calibración, en mg

B = Volumen de muestra tomada para el análisis, en cm^3.

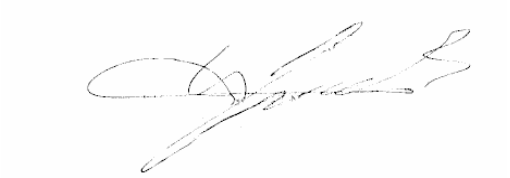
6. BIBLIOGRAFIA

Standar Methods for The Examination of Water and Wastewater.-American Health Association.- American Works Association.-Water Pollution Control Federation.- 14 th. Edition.

7 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

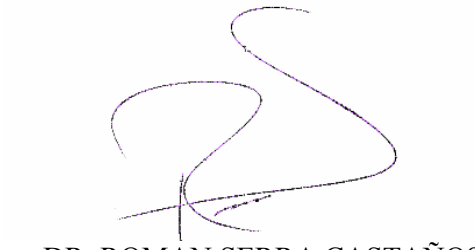
No concuerda con ninguna norma internacional.

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS
COMERCIALES DE LA SECRETARIA
DE COMERCIO.



LIC. HECTOR VICENTE BAYARDO MORENO.

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS



DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS
Fecha de aprobación y publicación: Marzo 17,1982