



ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (CANCELA A LA NMX-AA-077-1982)

WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF FLUORIDE IN NATURAL, WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED - TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

Los iones fluoruro se encuentran en forma natural en el agua. El fluoruro forma complejos con silicio, aluminio y boro. Estos complejos pueden existir en el agua debido al uso de compuestos fluorados por la industria. En muchas comunidades la fluoración de aguas potables se utiliza para la prevención de caries dental. Sin embargo en muchas regiones los niveles de fluoruro exceden con mucho los límites máximos permisibles y su presencia (natural) se convierte en un problema de salud pública. La determinación de fluoruros ha incrementado su importancia con el crecimiento de las prácticas de fluoración de aguas como una medida de salud pública. La mayoría de las aguas no contienen mas allá de 0.3 mg/L de fluoruros, excepto cuando se contaminan con desechos industriales o aguas negras, sobre todo si provienen de industrias del acero, aluminio, fertilizantes, de la elaboración de esmaltes y vidrios, en la fabricación de gomas y almidones adhesivos así como del pretratamiento de cueros y pieles.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece dos métodos de prueba para la determinación de fluoruros en aguas residuales, naturales y residuales tratadas.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

2.1 Método espectrofotométrico

El principio de este método se basa en la reacción entre los iones fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPADNS. Este método cubre la determinación de fluoruros en un intervalo de 0 mgF⁻ /L a 1,4 mgF⁻ /L.

El fluoruro reacciona con el Zirconilo del complejo Zr-SPANDS formando otro anión complejo incoloro (ZrF₆²⁻). Al aumentar el contenido de fluoruro, la intensidad del color disminuye. Siendo por lo tanto la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros. La reacción se lleva a cabo en medio ácido. La selección del colorante para este método rápido está regido en gran parte por la tolerancia a esos iones.

2.2 Método potenciométrico

Los fluoruros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ión específico para fluoruro, en conjunción con un electrodo de referencia de calomel y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor de iones que proporciona una concentración directa en la escala del ión fluoruro.

El electrodo de fluoruro tiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, (LaF₃). El mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es el siguiente: la ionización crea una carga en la superficie de la membrana, en las dos interfases. La magnitud de la carga depende de la concentración de ión fluoruro en la disolución. Así, el lado de la membrana que encuentra una concentración de ión fluoruro más baja se vuelve positivo con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruro en las dos disoluciones.

El único ión que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ion hidróxilo y esta interferencia empieza a ser importante a valores de pH superiores a ocho. A pH menores a cinco, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta.

3 DEFINICIONES

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

3.1 Aguas naturales

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

3.2 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.

3.3 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 realizará en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

3.4 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.

3.5 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.

3.6 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.

3.7 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.

3.8 Descarga

Acción de verter, infiltrar o 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.

3.9 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:

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

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

3.10 Disolución estándar

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

3.11 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.

3.12 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

3.13 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.

3.14 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.

3.15 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o mas 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.

3.16 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.

3.17 Medición

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

3.18 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.19 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 deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.20 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.

3.21 Parámetro

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

3.22 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.

3.23 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.

3.24 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.

3.25 Patrón secundario

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

3.26 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.

3.27 Patrón de trabajo

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

3.28 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.

3.29 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

3.30 Verificación de la calibración

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

4 EQUIPOS Y MATERIALES

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

4.1 Equipo

4.1.1 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.1.2 Método espectrofotométrico

4.1.2.1 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 nm a 900 nm y equipado con celda, de 1 cm de paso óptico de luz

4.1.3 Método potenciométrico

4.1.3.1 Electrodo selectivo para fluoruros

4.1.3.2 Potenciómetro

4.1.3.3 Parrilla de agitación magnética.

4.2 Materiales

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

4.2.1 Barra magnética de teflón

4.2.2 Las botellas de polietileno para muestrear, se lavan con ácido clorhídrico al 10 %, enjuagadas con agua y secadas a temperatura ambiente.

NOTA.- Limpieza del Material: Todo el material de uso común en el laboratorio, debe limpiarse antes de usarse. Todo el material reusable debe dejarse remojando toda la noche y lavarse con detergente libre de fosfatos, enjuagar con agua y remojar por 4 h en una mezcla de una parte de ácido nítrico, 2 partes de ácido clorhídrico y 9 partes de agua (1+2+9), enjuagarse con agua y secar.

5 REACTIVOS Y PATRONES

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

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

Generales

5.1 Fluoruro de sodio anhidro (NaF): Todas las disoluciones de fluoruros patrón deben elaborarse de preferencia en matraces de teflón o polietileno y almacenar en frascos de polietileno, ya que el ión fluoruro ataca el vidrio.

5.2 Arsenito de sodio (NaAsO_2)

5.3 Tartrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.4 Disolución madre de fluoruro (100 mg F⁻/L). Pesar aproximadamente y con precisión 0,221 0 g de fluoruro de sodio anhidro (ver inciso 5.1) y aforar a 1 L con agua (1mL=100 μg). Almacenar en botellas de polietileno.

5.5 Disolución patrón de fluoruro: Diluir 100 mL de la disolución Madre (ver inciso 5.4) con 1 L de agua (1 mL = 10 μg).

- 5.6 Disolución de arsenito de sodio (NaAsO_2): Pesar aproximadamente y con precisión 5,0 g de arsenito de sodio (ver inciso 5.2) y aforar a 1 L con agua.

NOTA.- Evitar la ingestión ya que esta sustancia es tóxica.

- Método espectrofotométrico

- 5.7 Ácido clorhídrico concentrado (HCl).

- 5.8 Cloruro de zirconilo octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

- 5.9 2 (Parasulfofenilazo) 1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio (SPADNS), también llamado sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-3-(parasulfofenilazo)-2,7 naftalendisulfónico.

- 5.10 Reactivo de zirconilo en medio ácido. Pesar aproximadamente y con precisión 133,0 mg de cloruro de zirconilo octahidratado (ver inciso 5.8) y disolver en 25 mL de agua. Añadir 350 mL de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.7) y aforar a 500 mL con agua.

- 5.11 Disolución de SPADNS. Pesar aproximadamente y con precisión 958,0 mg del reactivo SPANDS (ver inciso 5.9) y disolver en agua y aforar a 500 mL. Esta disolución es estable por tiempo indefinido, si se protege de la luz solar. Almacenar en frasco ámbar.

- 5.12 Reactivo de zirconilo en medio ácido-SPANDS. Mezclar volúmenes iguales de disolución de SPANDS (ver inciso 5.11) y reactivo de zirconilo en medio ácido (ver inciso 5.10).

- 5.13 Disolución de referencia. Tomar una alícuota de 10 mL de la disolución de SPADNS (ver inciso 5.12) y aforar a 100 mL con agua. Diluir 7 mL de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.7) aforando a 10 mL con agua y agregar a la disolución de SPANDS diluido anteriormente. La disolución resultante, es usada para ajustar el punto de referencia (cero) del espectrofotómetro, la cual es estable durante un año, por lo menos.

- Método potenciométrico

- 5.14 Ácido acético glacial ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)

- 5.15 Cloruro de sodio (NaCl)

- 5.16 Citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- 5.17 Hidróxido de sodio (NaOH)
- 5.18 Disolución de hidróxido de sodio (5N). Pesar aproximadamente y con precisión 20,0 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.17) y disolver en 100 mL de agua.

NOTA.- Esta es una reacción exotérmica. Transferir a una botella de polietileno y almacenar la disolución

- 5.19 Disolución amortiguadora (pH de 5,0 a 5,5). En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar aproximadamente 500 mL de agua, añadir 57 mL de ácido acético glacial (ver inciso 5.14), 58 g de cloruro de sodio (ver inciso 5.15) y 0,30 g de citrato de sodio dihidratado (ver inciso 5.16) (pesados aproximadamente y con precisión). Agitar la disolución para disolver y enfriar a temperatura ambiente. Ajustar el pH de la disolución entre 5,0 - 5,5 con disolución de hidróxido de sodio (5N) (ver inciso 5.18) (se requieren alrededor de 150 mL). Transferir la disolución a un matraz volumétrico de 1 L y aforar con agua.

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 6.1 Tomar un mínimo de 300 mL de muestra en un envase de polietileno o teflón, pueden ser muestras simples o compuestas.
- 6.2 No se requiere de ningún tratamiento especial en campo.
- 6.3 Mantener refrigerado a 4 °C.
- 6.4 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días.

7 CONTROL DE CALIDAD

- 7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 7.2 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.

- 7.3 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.

8 CALIBRACIÓN

Se debe contar con un registro de verificación de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 8.1 Material volumétrico
- 8.2 Balanza analítica
- 8.3 Método espectrofotométrico
 - 8.3.1 Espectrofotómetro. Calibrar el equipo de acuerdo a las instrucciones específicas del fabricante.
 - 8.3.2 Preparar una serie de 4 estándares por dilución con agua a partir de la disolución patrón de fluoruro (ver inciso 5.5) y aforar a 50 mL con agua, en un intervalo de concentraciones de 0,2 mg/L – 1,0 mg/L.
 - 8.3.3 Desarrollar el color de los estándares de acuerdo a lo indicado en el capítulo 10 y medir la absorbancia a 570 nm en celdas de 1 cm de paso óptico de luz.

- 8.3.4 Graficar los valores de absorbancia obtenidos contra la concentración de las disoluciones estándar, evaluar la calidad de la curva obteniendo el coeficiente de correlación.
- 8.4 Método potenciométrico
 - 8.4.1 Calibración del potenciómetro. La calibración debe hacerse antes de iniciar cualquier análisis, seguir las instrucciones específicas del fabricante del equipo, son importantes los siguientes pasos para asegurar una adecuada calibración:
 - 8.4.1.1 Preparar una serie de 4 estándares por dilución con agua a partir de la disolución patrón de fluoruro (ver inciso 5.5) y aforar a 100 mL con agua, cubriendo un intervalo de concentraciones de 0,5 mg/L – 5 mg/L.
 - 8.4.1.2 Tomar una alícuota de 50 mL de cada estándar en un vaso de polietileno de 150 mL. Añadir una alícuota de 50 mL de disolución amortiguadora. Mezclar cada disolución estándar usando un agitador magnético
 - 8.4.1.3 Sumergir el electrodo selectivo y el electrodo de referencia en cada disolución patrón la cual debe estar en agitación, iniciar con la de menor concentración (0,5 mg F⁻/L).
 - 8.4.1.4 Los electrodos deben permanecer en la disolución estándar por los menos 3 min o hasta que la lectura se estabilice.
 - 8.4.1.5 Graficar en papel semilogarítmico, en el eje logarítmico la concentración en mg/L de fluoruro y en el eje lineal el potencial medido de cada disolución estándar, iniciar con la de menor concentración.

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Análisis

Si la muestra contiene cloro residual añadir una gota (0,05 mL) de arsenito de sodio (ver inciso 5.6) por cada 0,1 mg de cloro y mezclar.

9.2 Método espectrofotométrico

- 9.2.1 Tomar una alícuota de 50 mL de la muestra. Colocar la muestra en un tubo de 50 mL ó 100 mL con tapa. Adicionar 10 mL de la disolución Zirconilo-SPANDS (ver inciso 5.12), tapar y mezclar diez veces (es importante

mezclar siempre igual todas las muestras, la de referencia y los estándares) leer inmediatamente a 570 nm.

- 9.2.2 Obtener la concentración de la muestra directamente de la curva. Si la absorbancia cae más allá del intervalo de la curva patrón, repetir usando una muestra diluida.
- 9.3 Método del electrodo ión selectivo
 - 9.3.1 Encender el potenciómetro y estabilizarlo de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
 - 9.3.1.1 Calibrar el potenciómetro
 - 9.3.2 Preparar una curva de calibración
 - 9.3.3 Una vez que se realizó la curva de calibración, tomar una alícuota de 50 mL en un vaso de 150 mL. Ajustar la temperatura de la muestra y la de los estándares, de preferencia a temperatura ambiente.
 - 9.3.4 Con una pipeta volumétrica, añadir 50 mL de disolución amortiguadora. Mezclar cada solución usando un agitador magnético. El volumen total debe ser suficiente para sumergir los electrodos y permitir que funcione el agitador.
 - 9.3.5 Sumergir los electrodos del potenciómetro en la disolución.
 - 9.3.6 Los electrodos deben permanecer en la disolución por los menos 3 min o hasta que la lectura se estabilice.
 - 9.3.7 Retirar los electrodos y lavarlos con agua, secarlos, realizar esta operación entre cada lectura. El secado debe hacerse suavemente, ya que puede alterar al electrodo.
 - 9.3.8 Cuando se utilice un medidor de escala expandida o un medidor selectivo de iones, recalibrar el electrodo frecuentemente, verificando la lectura del potencial del estándar de 1,0 mg/L y ajustar el control, en caso de ser necesario, hasta las condiciones iniciales.
 - 9.3.9 Si se utiliza un potenciómetro de lectura directa graficar la concentración en mg/L de fluoruros en el eje logarítmico (ordenadas) contra el potencial del electrodo de cada estándar en las abscisas,

10 CÁLCULOS

- Método espectrofotométrico

10.1 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación el cual debe ser mayor a 0,997.

10.2 Calcular la concentración de la muestra a partir de la curva de calibración y obtener la ecuación de la recta como sigue:

$$Y = mX + b$$

donde:

m es la pendiente;
b es la ordenada al origen;
y es la absorbancia, y
X son los mg de F⁻/L.

10.3 Reportar los resultados de análisis en mg/L con la precisión correspondiente.

$$\text{mg F}^{-}/\text{L} = (\text{A/mL de muestra}) \times (\text{B/C}) \times 1\,000$$

donde:

A son los mg F⁻/L determinados de la curva de calibración;
B es el volumen final de la muestra diluída, mL, y
C es el volumen de la muestra diluída utilizada para desarrollar color, mL.

- Método potenciométrico

10.4 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación el cual debe ser mayor a 0,997.

- 10.5 Calcular la concentración de la muestra por interpolación de la gráfica de la curva de calibración y obtener la ecuación de la recta de acuerdo a lo indicado en el inciso 11.2
- 10.6 Reportar los resultados de análisis en mg/L con la precisión correspondiente.

11 INTERFERENCIAS

- 11.1 Para eliminar las interferencias causadas por los iones indicados en la tabla 1 es necesario hacer una destilación preliminar.

TABLA 1.- Concentraciones de algunas sustancias que generan errores de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L en los valores de fluoruros

Substancia	Método Concentración mg/L	Electrodo Tipo de error*	Método Concentración mg/L	SPADNS Tipo de error*
Alcalinidad (CaCO_3)	7 000	+	5 000	-
Aluminio (Al^{+3})	3,0	+	0,1	-
Cloruros (Cl^-)	20 000		7 000	+
Cloro	5 000			Remueva con Arsenito
Fierro	200		10	
Hexametáfosfato [NaPO_3] ₆)	50 000	-	1,0	-
Fosfatos (PO_4^{-3})	50 000		16	+
Sulfatos (SO_4^{-2})	50 000	-	200	+
				-
* + error positivo - error negativo				

- 11.2 Cationes polivalentes de Si (IV), Fe (III) y Al (III) interfieren formando complejos estables con el ión fluoruro. Los iones hidroxilo interfieren con el electrodo. El grado de interferencia depende de la concentración de los cationes complejos, de la concentración del ion fluoruro y del pH de la muestra.

- 11.3 El cloro residual debe eliminarse. Concentraciones de arsenito de sodio mayor o iguales a 1,3 mg/L dan un error de entre 0,1 mg/L de F^- a 1,0 mg/L de F^- .
- 11.4 Son interferencias la turbiedad y el color.
- 11.5 A valores de pH extremos se generan interferencias, por lo que la muestra deberá estar a un pH entre 5 y 8.

12 SEGURIDAD

- 12.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión. Por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 12.2 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.
- 12.3 El ácido acético puede reaccionar vigorosamente con materiales oxidantes y es peligroso cuando está en contacto con el ácido crómico, peróxido de sodio y ácido nítrico. El ácido acético también causa severa irritación en la piel. Evitar el contacto con los ojos y la piel.
- 12.4 El hidróxido de sodio, cuando está en contacto con los ojos o la piel, puede causar severas irritaciones o quemaduras. La inhalación de vapores puede causar tos, dolor de pecho, dificultad para respirar o inconsciencia. La ingestión puede causar severas quemaduras en la boca y en el estómago.
- 12.5 Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, debe usar todo el tiempo equipo de seguridad, tal como: batas, guantes de látex y lentes de seguridad.
- 12.6 La disolución de arsenito de sodio es una sustancia tóxica.

13 MANEJO DE RESIDUOS

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

- 13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 13.2 Los desechos ácidos se deben neutralizar para su posterior desecho.
- 13.3 Deben usarse bolsas de plástico para envasar los desechos. Todo el personal debe estar entrenado en el manejo de los mismos.
- 13.4 Realizar todas las operaciones de preparación de estándares y muestras en la campana de extracción y además usar mascarillas con filtro de Carbón Activado.
- 13.5 Las muestras líquidas que salgan con altos contenidos de fluoruros, se deben envasar en recipientes herméticos y almacenar temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos.
- 13.6 Todas las muestras que cumplan con la Norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.

14 BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|----------------------|--|
| NOM-001-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. |
| 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-008-SCFI-2000 | Análisis de agua – Determinación del pH – Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de diciembre de 2000. |

- 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-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.
- Method D-1179-93, "Fluoride ion in Water", American Society for Testing and Materials, vol. 11.01, 1994, 547 -551.
- Method 340.2, "Potenciometric, Ion Selective Electrode", Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, Environmental Protection Agency, U.S., 1983.
- Method 4500-F-, "Standard Methods for the Examination of water and Wastewater", America Public Health Association, Washington, DC 20005, 19th Edition., 1995, pp. 4-59 a 4-64.
- Method 01-1120, "Automated Method for the Analysis of Fluoride in Surface, Ground and Waste Waters using Ion Selective Electrode", Methods Analytical of Canada, 1995, pp. 1-21
- Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

15 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

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



**SECRETARÍA DE
ECONOMÍA**

**NMX-AA-077-SCFI-2001
19/19**

MIGUEL AGUILAR ROMO

JADS/AFO/DLR/MRG

NMX-AA-077-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN
AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES
TRATADAS (CANCELA A LA NMX-AA-077-1982)**

**WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF FLUORIDE IN
NATURAL, 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

0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	1
2	Principio del método	2
3	Definiciones	3
4	Equipo y materiales	7
5	Reactivos y patrones	8
6	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	11
7	Control de calidad	11
8	Calibración	12
9	Procedimiento	13
10	Cálculos	14
11	Interferencias	15
12	Seguridad	16
13	Manejo de residuos	17
14	Bibliografía	18
15	Concordancia con normas internacionales	19