



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-AA-081-1986

**CONTAMINACION DEL AGUA – DETERMINACION DE
NITROGENO DE NITRATO EN AGUA MARINA – MÉTODO DE
REDUCCION DE NITRATO A NITRITO EN COLUMNA DE
CADMIO**

*WATER CONTAMINATION - DETERMINATION OF NITRATE NITROGEN
IN SEA WATER – REDUCTION METHOD OF NITRATE TO NITRITE IN
COPPER- CADMIUM COLUM.*

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de la presente norma, participaron los siguientes organismos:

- SECRETARIA DE DESARROLLO URBANO Y ECOLOGIA
Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental
- SECRETARIA DE SALUD
Dirección General de Control de Salud General y Ocupacional.
- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS
Centro de Investigación Y Entrenamiento para el Control de Calidad del agua.
- SECRETARIA DE MARINA
Dirección General Oceanografía
- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Reordenación Urbana y Protección Ecológica.
Laboratorio Central de Control
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACIÓN
Mexalit, S.A.
- FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.
- LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICANO
Centro de ciencias de la Atmósfera
- PETROLEOS MEXICANOS

CONTAMINACION DEL AGUA – DETERMINACION DE NITROGENO DE NITRATO EN AGUA MARINA – MÉTODO DE REDUCCION DE NITRATO A NITRITO EN COLUMNA DE CADMIO

WATER CONTAMINATION - DETERMINATION OF NITRATE NITROGEN IN SEA WATER – REDUCTION METHOD OF NITRATE TO NITRITE IN COPPER-CADMIUM COLUM.

1 OBJETIVO

Esta Norma Oficial Mexicana establece el método para la determinación de nitrógeno de nitrato en agua marina

2 CAMPO DE APLICACION

Esta norma oficial mexicana tiene un ámbito de 0.05 a 45 $\mu\text{g-at/L}$ y tiene un límite de detección de 0.05 $\mu\text{g-at/L}$ usando celdas de 10 cm. En oceanografía la unidad de concentración utilizada es el $\mu\text{g-at/L}$ y $1 \mu\text{g-at/L} = 1 \mu\text{mol/L}$.

3 DEFINICIONES

Esta norma se complementa con las siguientes Normas Oficiales Vigentes:

NOM – B – 231 Industria Siderúrgica – Cribas de laboratorio para clasificación de materiales granulares – Especificaciones.

NOM – BB – 14 Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorios

NOM – Z – 1 Sistema Internacional de Unidades (SI)

4 RESUMEN Y FUNDAMENTO

Los nitratos presentes en el agua marina son reducidos casi cuantitativamente cuando una muestra se pasa a través de una columna conteniendo limaduras de cadmio ligeramente cubiertas con cobre metálico. El nitrito así producido se determina por diazotización con sulfanilamina y copulado con N – (1 – naftil) etilendiamina para formar un compuesto altamente colorido al cual se le mide su absorbancia.

Este método está basado en la técnica de Morris y Riley con algunas modificaciones Según Grasshoff usando cloruro de amonio. (ver 12.1).

La columna de cadmio – mercurio ha sido reemplazada por una de cadmio – cobre basada en el trabajo de Wood Armstrong y Richards (ver 12.1), se ha tenido problemas con el uso del EDTA y se ha vuelto a usar cloruro de amonio como activador.

La reducción de nitrato a nitrito es casi completa y el método descrito a continuación es tan sensible como el que se logra mediante un procedimiento espectrofotométrico normal.

5 MATERIAL Y EQUIPO

5.1 Material común de laboratorio además de:

- Pipetas automáticas de 1.0 cm³.

NOTA: El material de vidrio no debe tener grasa, debe lavarse perfectamente.

5.2 Equipo

- Columna de reducción (ver figura 1).
- Botellas para muestreo marino (Niskin, Van Dorn, Nansen, etc.)
- Frascos de vidrio o de plástico de 125cm³ de capacidad.
- Espectrofotómetro capaz de usarse a 545 nm, provisto de un trayecto de luz para celdas de 1cm a 10cm.

6 REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionen deben de ser de grado analítico a menos que se indique otra cosa. Cuando se hable de agua debe entenderse como agua destilada o agua de pureza equivalente.

6.1 Preparación de reactivos.

6.1.1 Solución madre de cloruro de amonio (NH₄CL).

Disolver 152 g de cloruro de amonio en 500 cm³ de agua, guardar la solución en botella de vidrio o plástico.

6.1.2 Solución de patrón de cloruro de amonio.

Diluir 50cm de la solución madre de cloruro de amonio a 2000 cm³ con agua, guardar la solución en botellas de vidrio o de plástico.

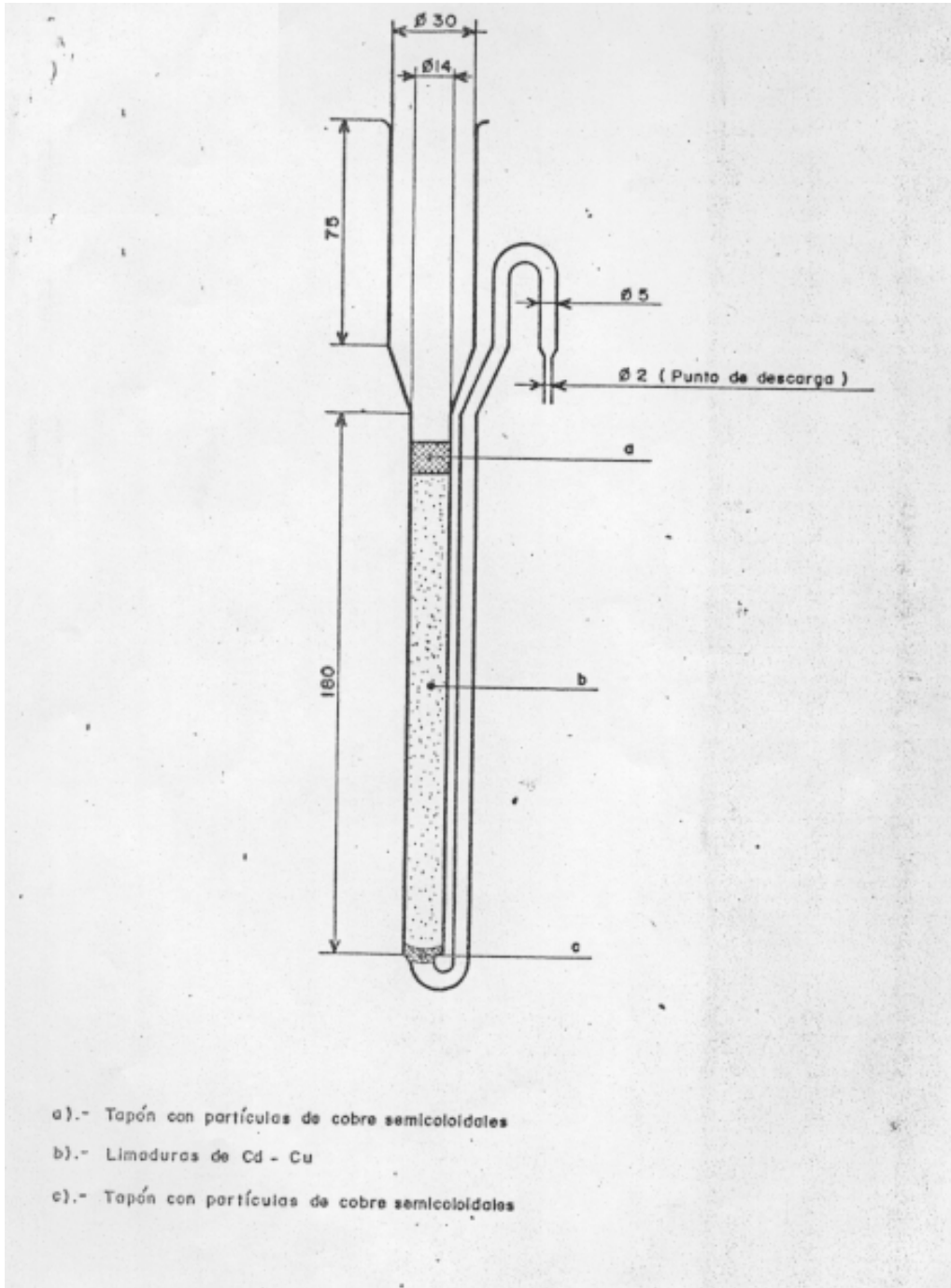
6.1.3 Limaduras de cadmio (Cd).

El metal de cadmio se funde (se recomienda pureza de 99,9%) en un tubo de ensaye refractario de 18 X 150mm enterrado en arena seca. Dejar que soldifique el metal y con un

raspador grueso de madera, limar la cantidad requerida de metal y recoger la fracción que pasa por una criba M 2.0 (2mm), pero que se detenga en una criba M 0.5 (0.5 mm), (ver 3, referencias).

6.1.4 Solución de Sulfato de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 2%

Disolver 10 g de sulfato de cobre en 500 cm^3 de agua.



6.1.5 Mezclar cadmio – cobre (Cd-Cu).

Colocar aproximadamente 100 g de limadura de cadmio suficiente para 2 columnas en la solución de sulfato de cobre y mover hasta que el color azul se desvanezca parcialmente y se forman partículas de cobre semicoloidal suspendidas y mezcladas con las limaduras de cadmio – cobre, (laminillas de color gris)

6.1.6 Solución de sulfanilamida ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$).

Disolver 5 g de sulfanilamida en una mezcla de 50cm^3 de ácido clorhídrico concentrado (densidad relativa 1.18) y 300cm^3 de agua. Diluir a 500cm^3 de agua. La solución es estable por varios meses.

6.1.7 Solución de dihidrocloruro de N – (1 – naftil) etildiamina ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NCH}_{10}\text{H}_7$).

6.1.8 Agua de mar sintética.

6.1.9 Solución madre de nitrato.

Sacar nitrato de potasio (KNO_3) en estufa a una temperatura de 378 K (10°C) por 24 horas, enfriar en desecador.

Disolver 1.02 g de KNO_3 en 1000cm^3 de agua. La solución es estable por tiempo indefinido cuando no hay evaporación.

Concentración = 10 mg – at N- NO_3 /L.

6.1.10 Solución patrón de nitrato.

Diluir 4cm^3 de la solución madre de nitrato a 2000cm^3 con agua de mar sintética.

Esta solución se prepara inmediatamente antes de usarse y se guarda en una botella oscura.

Concentración = 20 μg – at – N- NO_3 /L

7 EMPACADO DE LA COLUMNA

7.1 Hacer un tapón de partículas de cobre semicoloidales e introducirlas

En el fondo de la columna de reducción (la lana de vidrio no es muy adecuada, puede ocluir y reducir el flujo), llenar la columna con una solución de cloruro de amonio (6.1.2) o con el líquido sobrenadante de la mezcla Cd-Cu, con el fin de facilitar el asentamiento de las partículas.

7.2 Introducir lentamente las limaduras de cadmio – cobre y golpear ligeramente la columna para asegurar que estas sedimenten bien . La columna no debe llenarse más arriba del nivel correspondiente al punto de descarga (ver figura 1) para evitar que se seque el Cd – Cu (6.1.5).

7.3 Lavar la columna ya empacada con una solución de cloruro de amonio (6.1.2)

La velocidad de flujo debe ser tal que 100 cm^3 de solución fluyan completamente a través, de la columna de 8 a 12 minutos. Si el tiempo de flujo es menor de 8 minutos, restringir la salida del sifón poniendo más cobre semicoloidal en la base de la columna; si el tiempo de flujo es mayor de 12 min, aflojar el empaque en la base de la columna.

7.4 Cubrir la parte superior de la columna con partículas semicoloidales de cobre, a fin de evitar que las limaduras de cadmio – cobre sean arrastradas hacia la cámara superior cuando se agregan soluciones a la columna.

7.5 Cuando no se utiliza la columna, el empaque debe mantenerse en solución de cloruro de amonio.

8 MUESTREO Y CONSERVACION DE LAS MUESTRAS

8.1 Muestreo

La muestra de agua que se toma en botella para muestreo marino (5.2). El frasco de vidrio o de plástico se enjuaga con la muestra de agua de varias veces, después se agregan $110 \pm 2\text{ cm}^3$ de muestra. Esta es estable por varias horas en frío y en la oscuridad.

Es recomendable hacer el análisis en un lapso de 12 hrs; si esto no es posible, congelar a 253K (-20) varias semanas (los frascos deben colocarse en posición vertical bien tapados a fin de evitar pérdidas de sales)

9 CALIBRACION DE LA COLUMNA

9.1 Con cada columna que se usa, es necesario calcular el factor de calibración (F) de la siguiente manera:

Vaciar 110 cm^3 de la solución patrón de nitrato (6.1.10) en un matraz Erlenmeyer de 125 cm^3 , agregar 2 cm^3 de solución madre de NH_4CL (6.1.1) se mezclan y se vierten a la columna, se descartan los primeros 50 cm^3 del efluente y miden los siguientes 50 cm^3 en una probeta de vidrio,

Inmediatamente se agrega 1 cm^3 de solución de sulfanilamida (6.1.6), se deja reaccionar por dos minutos (si se deja mas de 10 minutos, se efectúan reacciones secundarias); se agrega 1 cm^3 de solución de dihidrocloruro N- mínimo y 2 horas máximo la absorbancia a 543nm en celdas de 1 cm contra un blanco de reactivos. Es conveniente hacer el procedimiento de

calibración por triplicado y sacar la media absorbancia corregida por el blanco de reactivos; el factor de calibración se calcula por la fórmula siguiente:

$$F = \frac{C}{A}$$

F= Factor de calibración

C= Concentración de N – NO₃

A= Absorbancia

Cuando C es 20 µg-at/L de N-NO₃, f tienen un valor aproximado a 25.

9.2 Eficiencia de la columna

Una columna recién preparada reduce aproximadamente el 15% de NO₃, pasando de 3 a 4 dm³ de agua conteniendo alrededor de 60 µg – at de N –NO₃/L y 20 cm³ de NH₄CL (6.1.1) a través de la columna, ésta se acondiciona para dar un rendimiento casi uniforme de 98% en la reducción de nitratos.

Si f es 25 ± 2.0 la eficiencia de la columna es adecuada, de lo contrario vaciar las limaduras de cadmio cobre y lavar con 75 cm³ de solución de ácido clorhídrico al 5% (v/v), agitar rápidamente, decantar y repetir el procedimiento.

Finalmente enjuagar el cadmio con 50 a 75cm³ de agua hasta que ya no este muy ácida (ph 5), después decantar para dejar el cadmio lo mas seco posible.

Las limaduras de cadmio se vuelven a tratar de la forma descrita anteriormente (6.1.5)

10 PROCEDIMIENTO

Realizar el análisis de las muestras igual al del patrón (calibración de la columna 9.1) excepto que después de agregar la solución de sulfanilamida (6.1.6) se mezclan; esperar a que reaccione durante 5min, después proceder igual que con los patrones.

Si la concentración de nitrato es muy baja es conveniente utilizar una celda de 10cm.

10.1 Blanco de reactivos.

100cm³ de agua bidestilada se tratan igual que las muestras; usar la columna previamente lavada con 50cm³ (por lo menos) de solución de cloruro de amonio diluida antes de usarse. La Absorbancia de blanco no debe ser superior a 0.1 usando una celda de 10cm.

10.2 Corrección por turbidez.

Verificar que la turbidez y filtrar las muestras antes de analizarlas, en caso de que sea apreciable la absorbancia por turbidez.

Las absorbancias de las muestras se corrigen con la absorbancia de turbidez de la manera siguiente: $A = A_m - A_t$.

Donde:

A = Absorbancia corregida de la muestra.
 A_m = Absorbancia de la muestra.
 A_t = Absorbancia de la turbidez

11 CALCULOS

La concentración de N – NO₃ se calcula por la siguiente fórmula:

$$\mu\text{g-at N-NO}_3/\text{L} = F (A) - 0.95 (\text{CNH-NO}_2)$$

F = Factor de calibración

C = Concentración inicial de nitritos presentes en la muestra expresados en $\mu\text{g-at-N-NO}_2/\text{L}$ (a una confiabilidad del 95%).

Los resultados se pueden expresar en varias formas por ejemplo en gramos de nitrógeno por cm³ ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de N); microgramos átomos de nitrógeno por cm³ ($\mu\text{g-at}/\text{cm}^3$ de N) y microgramos de nitrato ($\mu\text{g-NO}_3$)

Los factores de conversión utilizados se expresan en la tabla siguiente:

	C_N $\mu\text{GAT}/\text{cm}^3$	C_N $\mu\text{G}/\text{cm}^3$	C_{NO_3} $\mu\text{G}/\text{cm}^3$
$C_N = 1 \mu\text{GAT}/\text{cm}^3$	1	14.0	62
$C_N = 1 \mu\text{G}/\text{cm}^3$	0.071	1	4.14
$C_{\text{NO}_3} = \mu\text{G}/\text{cm}^3$	0.016	0.225	1

12 BIBLIOGRAFIA

12.1 J.D.H STRICKLAND AND T.R PARSONS.
 A Practical Handbook of sea Water Analysis
 F.R.B of Canada, Ottawa.
 1972.

- 12.2 ROSALES, LETICIA
Manual de Ciencias del Mar y Limnología
U.N.A.M.
1980
- 12.3 INTERGOVERNMENTAL OCEANOGRAPHIC COMISSION.
Chemical Methods for use in Marine Enviromental Monitoring.
Manual and Guides.
U.N.E.S.C.O. No 12
1983

México, D.F., Julio 14, 1986
LA DIRECTORA GENERAL DE NORMAS.



LIC. CONSUELO SAEZ PUEYO.
Fecha de aprobación y publicación: Julio 14, 1986