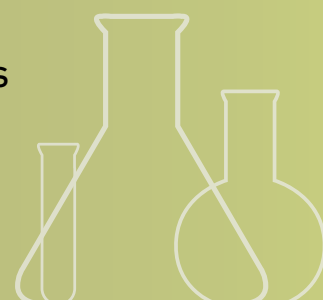


4003UY

Determinación de Amonio en aguas naturales
y efluentes líquidos



Método potenciométrico

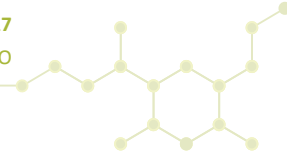
Elaborado - G. Medina

Modificado - N. Barboza

Revisado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de amonio en aguas naturales y efluentes líquidos. Se puede determinar amonio en concentraciones entre 0,05 a 1400 mg $\text{NH}_4^+ \text{ N /L}$. El límite de detección es de 0,01 mg $\text{NH}_4^+ \text{ N /L}$

Altas concentraciones de iones disueltos afectan la lectura. No es aplicable a muestras salinas.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos– Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivo de uso de analizador de iones (INE 98).
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 15, INE 16)
- 2.7. Ruta de análisis código (RFQ03).

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Se considera amonio disuelto tanto al amoníaco libre ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$) como a los iones amonio (NH_4^+) presentes en solución.
- 3.2. El electrodo selectivo de amonio está constituido por una membrana hidrofóbica, permeable a los gases, que separa la solución interna del mismo, constituida de cloruro de amonio, de la solución a medir. El amonio disuelto se convierte en amoníaco al aumentar a 11 el pH de la muestra. El amoníaco difunde a través de la membrana hasta igualar su presión parcial a ambos lados de la misma, cambiando reversiblemente el pH de la solución interna. Este cambio es detectado con un electrodo de pH inmerso dentro del cuerpo electródico y es medido contra un potencial de referencia interno.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.3. En particular, la solución reguladora de fuerza iónica ISA que contiene una elevada concentración de hidróxido de sodio (NaOH), es muy corrosiva al contacto con la piel y ojos.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Las aminas volátiles dan interferencia positiva.
- 5.2. Muestras no acuosas o que contengan surfactantes que puedan traspasar la membrana perjudicarán la medida. En dichas muestras el electrodo debe ser suspendido por encima de la solución problema, al recipiente de medida se le debe colocar una tapa con un orificio, de forma que el electrodo traspase el mismo sellándolo, evitando así, pérdidas del amoníaco a determinar. La curva de calibración deberá realizarse en las mismas condiciones.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en envases de vidrio o plástico (polietileno o equivalente) de al menos 250 mL de capacidad. Refrigerar a $\leq 6^\circ\text{C}$ ($> 0^\circ\text{C}$). Las muestras deben ser filtradas por filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro.
- 6.2. Se recomienda realizar el análisis dentro de las 24 horas de realizado el muestreo. De no ser posible, ajustar a $\text{pH} < 2$ con ácido sulfúrico concentrado y analizar dentro de los 7 días de recogida la muestra.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Analizador de iones (Thermo Scientific Orion StarVersa o similar).
- 7.2. Electrodo selectivo de amonio (Orion 9512), con su solución de relleno, según la muestra a analizar: para análisis de aguas naturales solución de relleno Orion 951202 diluida 10 veces, para análisis de efluentes líquidos solución de relleno Orion 951202.
- 7.3. Agitador magnético.
- 7.4. Barras magnéticas recubiertas de teflón.
- 7.5. Vasos de Bohemia de 250 mL.
- 7.6. Matraz aforado de 500 mL.
- 7.7. Erlenmeyer de 125, 500 y 1000 mL.
- 7.8. Probeta de 100 mL.
- 7.9. Pipetas automáticas de volumen variable (100-1000 μL y 1-10 mL).
- 7.10. Tubos de 10 mL de plástico descartables.
- 7.11. Balanza de resolución 0,01 g (tipo ADN HF2000G o similar).
- 7.12. Balanza de resolución 0,0001 g (tipo Precisa 205 o similar).

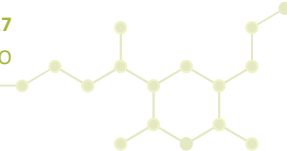
8. REACTIVOS

- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Solución reguladora de fuerza iónica, ISA: pesar 200 g de hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS 1310-73-2), colocarlos en un Erlenmeyer de 1000 mL, agregar 800 mL de agua destilada, agitar hasta disolver y dejar enfriar. Pesar 15,2 g de ácido etilendiamino disódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 6381-92-6), agregarlos a la solución sódica, agitar hasta disolver. En un Erlenmeyer de 125 mL disolver 0,05 g de timolftaleína ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Nro. CAS 125-20-2) en 100 mL de metanol (CH_3OH Nro. CAS 67-56-1) y agregar a la solución anterior, llevar a 1000 mL con agua destilada.
- 8.3. Solución stock de amonio, 1000 mg $\text{NH}_4^+ \text{N}$ /L: pesar 1,9095 g de cloruro de amonio (NH_4Cl Nro. CAS 12125-02-9) anhidro, previamente secado en estufa a 105 °C hasta peso constante, colocarlos en un matraz aforado de 500 mL, agregar 250 mL de agua destilada, agitar hasta disolución y enrasar. Se puede preparar un volumen menor manteniendo las proporciones. Alternativamente preparar en Erlenmeyer al peso, asumiendo densidad de solución igual a 1 g /mL.
- 8.4. Solución estándar de amonio, 10 mg $\text{NH}_4^+ \text{N}$ /L: tomar 100 μL de la solución stock de amonio y llevar a 10 mL con agua destilada en tubo de plástico descartable. Se prepara al peso asumiendo densidad de solución igual a 1 g /mL.

Nota 1: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. El electrodo responde lentamente por debajo de concentraciones de amonio de 1 mg $\text{NH}_4^+ \text{N}$ /L, por lo cual para analizar muestras con bajo contenido de amonio se debe diluir la solución de relleno del electrodo 10 veces, lo que disminuye el tiempo de estabilización.
- 9.2. Tanto en la preparación de la curva de calibración, como en la determinación de la muestra problema la solución reguladora de fuerza iónica ISA, debe ser adicionada inmediatamente antes de la medida. Las pérdidas de amonio que se obtienen al agitar 100 mL de muestra básica, en un vaso de 100 mL, a temperatura ambiente, es de aproximadamente 50 % en 6 horas.
- 9.3. Trabajar con la misma velocidad de agitación y a la misma temperatura durante la calibración y la medida de las muestras problema. Medir el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 9.4. Los agitadores magnéticos pueden generar calor suficiente como para cambiar la temperatura de la solución de medida. Colocar un trozo de material aislante entre el agitador y el recipiente de medida.



10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Chequeo del electrodo:

- 10.1. Realizarlo siempre que sea necesario, electrodo en desuso durante tiempo prolongado, medidas erráticas, slope fuera de los límites de aceptación.
- 10.2. En Erlenmeyer de 150 mL colocar 100 mL agua destilada libre de amoníaco. Agregar 1,00 mL de la solución stock de 1000 ppm y agitar suavemente. Colocar el electrodo en la muestra y agregar 2 mL de la solución ISA. Registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida, la estabilización puede requerir hasta 5 minutos.
- 10.3. Agregar a la solución anterior 10,0 mL de la solución stock de 1000 ppm, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.
- 10.4. Si la temperatura de medida está entre $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, la diferencia de voltaje (slope) entre ambos agregados se debe encontrar en el rango de - 54 a - 60 mV. En caso contrario repetir la operación; si el error persiste referirse al "Manual de instrucciones del electrodo".

Nota 2: Se puede utilizar otra concentración de estándar para el chequeo del electrodo, pero las concentraciones finales de ambos agregados deben diferir entre sí en un factor de 10 y estar ambas concentraciones por encima de 1 ppm de NH_4^+ N/L.

Curva de calibración:

- 10.5. La curva de calibración se prepara por agregados sucesivos de la solución stock o de la solución estándar de amonio a 100 mL de agua destilada. Los estándares de la curva de calibración deben cubrir la concentración esperada de la muestra. Se recomienda medir el voltaje de las muestras previo a la preparación de la curva de calibración para estimar el rango de la misma.
- 10.6. Pesar 100 mL de agua en un Erlenmeyer de 150 mL, (Pi).
- 10.7. Agregar solución reguladora de fuerza iónica ISA, de forma que el pH de la solución esté en el rango de 11 a 14, generalmente 2,00 mL es suficiente. En dicho rango de pH, el color de la solución resultante debe ser azul. Sumergir el electrodo en la solución y mezclar mediante agitación magnética.
- 10.8. Para el análisis de aguas naturales y muestras de contenido de amonio menor a 1 mg NH_4^+ N/L agregar con pipeta automática un volumen adecuado de la solución estándar de amonio de 10 mg NH_4^+ N /L, según el fin perseguido. Registrar en la ruta de análisis correspondiente el volumen agregado. Registrar el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 10.9. Repetir el paso anterior, agregando a la solución de medida otros volúmenes de concentración exactamente conocidos de la solución estándar y medir el voltaje. Registrar tanto los incrementos de volumen como el potencial obtenido.
- 10.10. Los incrementos de volumen deberán ser evaluados por el analista con el fin de cubrir el rango de concentraciones de la muestra. La curva de calibración debe contener al menos cinco puntos.
- 10.11. Para el análisis de efluentes líquidos, agregar con pipeta automática un volumen adecuado de la solución estándar de amonio de 1000 mg NH_4^+ N/L, según el fin perseguido. Generalmente se comienza con 500 μL . Registrar en la ruta de análisis correspondiente el volumen agregado. Medir el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 10.12. Proseguir según los puntos 10.9 y 10.10.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Colocar un Erlenmeyer sobre la balanza y tarar la misma. Agregar aproximadamente 100 mL de muestra, o una toma apropiada de la misma y llevar a 100 mL con agua destilada. Registrar la toma de muestra (Pm) y el volumen final (Vf), agua + muestra, en caso de ser necesaria una dilución.
- 11.2. Agregar 2,00 mL de solución reguladora de fuerza iónica o la cantidad necesaria para obtener un pH mayor a 11 (la coloración de la solución debe ser azul). Registrar la cantidad de ISA adicionada. Agitar suavemente y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.

Nota 3: En caso de haber acidificado la muestra, neutralizarla con NaOH previo al análisis, registrando el factor de dilución.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. La concentración de amonio para cada agregado de estándar se calcula según:

$$\text{Amonio, mg N /L} = \frac{V_{\text{agregado}} \times C_{\text{estándar}}}{(V_{\text{agregado}} + V_{\text{inicial}} + I)}$$

donde:

V_{agregado} : corresponde a la suma de los volúmenes agregados de estándar en mL.

V_{inicial} : corresponde a P_i en g (se considera la densidad de la solución acuosa 1,0 g /mL)

$C_{\text{estándar}}$: corresponde a la concentración del estándar que se adiciona en mg/L.

I: corresponde a los mililitros de ISA agregados a la curva.

Nota 4: La curva de calibración se puede realizar preparando los estándares por separado y midiendo el voltaje para cada uno de los mismos.

12.2. Graficar el logaritmo decimal de la concentración de amonio expresada como nitrógeno, en función al opuesto del potencial registrado en mV (-mV).

12.3. Para concentraciones mayores a 1 mg NH_4^+ N /L la curva de calibración del logaritmo decimal de la concentración de amonio en función del opuesto del potencial es una recta, en concentraciones menores a 1 mg NH_4^+ N /L la curva de mejor ajuste es una cuadrática:

$$\text{curva de calibración lineal: } \log (\text{mg } \text{NH}_4^+ \text{N /L}) = a \times (-\text{mV}) + b$$

$$\text{curva de calibración cuadrática: } \log (\text{mg } \text{NH}_4^+ \text{N /L}) = a \times (-\text{mV})^2 + b \times (-\text{mV}) + c$$

donde:

a, b y c: corresponden a los coeficientes de ajuste de las curvas.

12.4. La concentración de amonio en aguas naturales o en muestras de concentraciones menores a 1 mg NH_4^+ -N /L se calcula:

$$\text{Amonio, mg } \text{NH}_4^+ \text{N /L} = 10\text{EXP}[(a \times (-\text{mV})^2 + b \times (-\text{mV}) + c) \times (V_f)/(V_m)]$$

12.5. La concentración de amonio en el rango lineal se calcula:

$$\text{Amonio, mg } \text{NH}_4^+ \text{-N /L} = 10\text{EXP} [a \times (-\text{mV}) + b] \times (V_f/V_m)$$

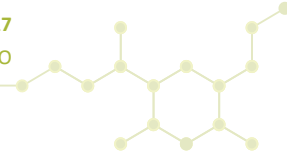
donde:

mV: corresponde al potencial de la muestra.

V_f : corresponde al volumen final dado por peso de la muestra (asumiendo densidad igual a 1 g/mL) + agua (si fuese necesaria una dilución) + volumen de ISA agregado.

V_m : corresponde al peso de muestra en g, se asume densidad igual a 1 g /mL.

a, b y c: corresponden a los coeficientes de la curva de calibración respectiva.



13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la exactitud:** analizar la solución de “Control de Amonio” (elaborada por el sector Control de Calidad) simultáneamente con las muestras, realizar una toma de la solución control de forma tal que se ajuste a la curva de calibración a elaborar. Se compara el resultado con su valor de referencia y límites de aceptación, obtenidos a partir del gráfico de control. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites, se debe revisar el procedimiento y repetir el análisis (según Manual de Control de Calidad Analítico).
- 13.2. **Control de la precisión:** Se debe realizar el análisis por duplicado cada cinco muestras, mínimo uno por serie de muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites de control correspondientes (según Manual de Control de Calidad Analítico).

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2005) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21th edition APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500 NH₃- D Ammonia Selective Electrode Method pp. 4-111 a 4-112.
- 14.2. ORION RESEARCH INCORPORATED. Instruction Manual ammonia electrode. 2003.