

4004UY

Determinación de amonio en aguas y efluentes



Flow Injection Analysis (FIA)

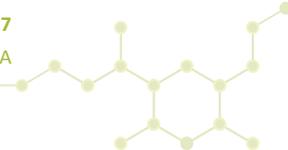
Elaborado - E. Broggi

Modificado - No aplica

Revisado - S. Azambuya, Jefe Sección Físico-Químico

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

1.1. Esta normativa técnica es adecuada para la determinación de amonio en aguas naturales, salobres o salinas y tratadas, así como en aguas residuales domésticas e industriales.

El rango de trabajo es de (0,013 – 250) mg NH_4^+ -N/L y el rango lineal (0,013 – 1,0) mg NH_4^+ -N/L. El límite de detección es de 0,0044 mg NH_4^+ - N/L

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 del equipo de análisis por inyección en flujo (INE 78)
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 16A, INE 16B, INE 06)
- 2.7. Ruta de análisis (RFQ 28)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

3.1. El método se basa en la reacción de Berthelot. El amonio reacciona con el fenol alcalino e hipoclorito de sodio para formar azul de indofenol. El nitroprusiato de sodio es añadido para aumentar la sensibilidad. La absorbancia del producto de reacción es medida a 630 nm y es directamente proporcional a la concentración de amonio original en las muestras. El método no ha sido validado considerando la posible necesidad de destilación de la muestra por lo cual la misma no aplica para este procedimiento.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requiere 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. Los siguientes reactivos tienen potencial de ser altamente tóxicos o peligrosos: fenol y nitroprusiato de sodio.

Nota 1: para evitar el olor del fenol en el ambiente donde se encuentra el FIAS se recomienda tapar con Parafilm el recipiente del reactivo de fenolato de sodio y el de descarte.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Los iones calcio y magnesio pueden precipitar si se encuentran en altas concentraciones. Se añade EDTA en línea a la muestra para prevenir la precipitación.
- 5.2. El color, la turbidez y ciertas especies orgánicas pueden causar interferencias. La turbidez es removida por filtración con filtro de 0,45 μm de tamaño de poro. El color de la muestra puede ser corregido corriendo las muestras en el equipo sin desarrollo de color o por dilución de la muestra.
- 5.3. Pueden existir interferencias por contaminación del agua desionizada, los reactivos, material de vidrio u otros materiales utilizados en la preparación de las muestras por lo cual se debe prestar mucha importancia a la limpieza de todo el material.
- 5.4. Eliminar cualquier diferencia marcada en el pH de las muestras dado que la intensidad del color es dependiente del mismo. En general esto no representa problemas ya que los efluentes industriales son diluidos en un factor de 200 y las aguas naturales no presentan grandes variaciones del pH.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar al menos 250 mL de muestra en frasco de vidrio o plástico (polietileno o equivalente) y refrigerar $\leq 6^\circ\text{C}$ ($> 0^\circ\text{C}$). Las muestras deben ser filtradas por filtro de 0,45 μm de tamaño de poro.
- 6.1. Realizar el análisis dentro de las 24 horas de realizado el muestreo.
- 6.2. De no ser posible congelar la muestra a -20°C y analizarla antes de los 28 días.

Nota 2: la preservación de las muestras por acidificación no es aplicable a esta metodología de la forma en que está presentada.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Balanza de resolución 0,001 g.
- 7.2. Balanza de resolución de 0,01 g.
- 7.3. Pipetas automáticas de volumen variable de rango de (1,00 - 10,00) mL y (100 – 1000) µL.
- 7.4. Matraces aforados de 100 mL.
- 7.5. Matraces Erlenmeyer de 150 ó 250 mL.
- 7.6. Sistema de análisis por inyección en flujo provisto de manifold para la determinación de amonio (LCHAT QuickChem 8500 o similar)
- 7.7. Equipo de filtración compuesto por: embudo Büchner, con portafiltro de 47 mm de diámetro y frasco de succión de 250 mL o 1000 mL.
- 7.8. Bomba de vacío.
- 7.9. Filtro de membrana de 47 mm de diámetro y 0,45 µm de tamaño de poro.

8. REACTIVOS

Nota 3: Es recomendable desgasear los reactivos que se utilizan en el sistema de inyección en flujo (excepto los estándares y controles) para prevenir formación de burbujas en el sistema. Se detalla la preparación de los reactivos para un batch de 10 muestras aproximadamente.

- 8.1. **Fenol:** (C_6H_5OH Nro. CAS 108-95-2) en una matraz Erlenmeyer apropiado verter 88,8 g de agua desionizada y agregar 8,3 g de fenol cristalino. Mientras se agita con agitador magnético agregar 3,2 g de hidróxido de sodio. Enfriar la solución y agitar circularmente para homogeneizar. **NO DESGASEAR ESTE REACTIVO.**
- 8.2. **Hipoclorito de sodio:** ($NaOCl$ Nro. CAS 7681-52-9) en un matraz apropiado verter 25 g de hipoclorito de sodio comercial 100 g de cloro activo por litro, y agregar 75 g de agua desionizada.
- 8.3. **Nitroprusiato de sodio:** [$Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ Nro. CAS 13755-38-9] en un matraz apropiado pesar 0,35 g de nitroprusiato de sodio y agregar 100 g de agua desionizada.
- 8.4. **Hidróxido de sodio 1M:** ($NaOH$ Nro. CAS 1310-73-2) en un matraz aforado de 100 mL. agregar 4,00 g de hidróxido de sodio sólido y 75 mL de agua desionizada. Disolver, enfriar y completar los 100 mL con agua desionizada.
- 8.5. **Buffer de agente quelante:** en un matraz aforado de 100 mL pesar 5,00 g de EDTA disódico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ Nro. CAS 6381-92-6) y agregar 70 mL de agua desionizada y 22,5 mL de solución de hidróxido de sodio 1 M. Disolver con agitador magnético y completar los 100 mL con agua desionizada.
- 8.6. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.7. Solución estándar de amonio. Solución de referencia certificada de 100 mg N/L.
- 8.8. Solución control de amonio de 200 mg N/L. Preparada a partir de cloruro de amonio solución de referencia certificada independiente de la solución estándar de amonio.

Nota 4: 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. No aplica.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Preparar una serie de estándares de acuerdo al siguiente cuadro y con una resolución de 0,001 g:



Conc. Std. (mg NH ₄ ⁺ N/L)	masa std (g)	masa fin (g)	Conc. aprox. fin (mg NH ₄ ⁺ N/L)
100	1,0	100	1,0
1,00	25	50	0,50
1,00	5,0	50	0,10
1,00	2,5	50	0,050
1,00	1,25	50	0,025
1,00	0,65	50	0,013
200	0,10	100	0,20

Nota 5: se asume una densidad de 1 g/mL.

Nota 6: el estándar sombreado corresponde a la solución control para el chequeo de la curva de calibración

- 10.2. Encender el equipo de inyección en flujo.
- 10.3. Colocar todas las líneas de reactivos en un recipiente con agua destilada y hacer circular por todo el sistema unos minutos.
- 10.4. Verificar que el calentador del manifold esté seteado a 60 °C y que comenzó a elevar la temperatura. Nunca trabajar con el calentador encendido sin hacer pasar líquido a través del mismo.
- 10.5. Colocar uno a uno y en el orden que aparecen en el manifold, cada línea de reactivos en el recipiente conteniendo el reactivo correspondiente y dejar estabilizar a la temperatura de trabajo por unos 10 minutos.
- 10.6. Colocar un blanco de agua desionizada, los estándares de la curva de calibración y el control en los tubos del rack del autosampler en el orden apropiado. Se recomienda comenzar con el blanco de agua desionizada y luego del estándar de menor a mayor concentración.
- 10.7. Verificar en el computador, en el ícono de la configuración del instrumento, que esté correctamente seteado el modelo del rack del autosampler que se está utilizando.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Colocar una porción de cada muestra (filtrada) a analizar en los tubos del rack del autosampler (enjuagar previamente cada tubo con la muestra a ser contenida en el mismo)
- 11.2. Las muestras de aguas naturales se analizan en forma directa (sin dilución).
- 11.3. Para efluentes cargados se aconseja realizar una dilución de unas 200 veces aproximadamente. Realizar y registrar la masa de la muestra y la masa final de la dilución.
- 11.4. Ingresar en el programa de control del sistema (PC) la secuencia de análisis a realizar con los estándares de calibración, control y muestras.
- 11.5. No ingresar los factores de dilución de aquellas muestras diluidas, los cálculos están considerados en la planilla de cálculo madre.
- 11.6. Iniciar la secuencia de análisis; una vez completada, el equipo finaliza automáticamente y eventualmente queda listo para otra secuencia.

12. ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. El programa construye automáticamente la curva de calibración Área en función de la Concentración y calcula la concentración de los controles y las muestras.
- 12.2. Verificar que la forma de los picos en el registro del programa sea la adecuada y no ha habido ninguna interferencia en la secuencia.
- 12.3. Generar el reporte de la secuencia en el programa e imprimirlo.
- 12.4. Ingresar los datos correspondientes en la planilla de cálculo de la técnica para verificar los resultados de exactitud, precisión y fortificaciones.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la exactitud:** Preparar el control de la curva de calibración de acuerdo a la tabla del punto 10.1. Analizar el control en la secuencia luego de la curva de calibración, cada 5 muestras de efluentes ó 10 muestras de aguas, y al final de toda la secuencia. Obtener el resultado del porcentaje de recuperación en la planilla de cálculo y contrastarlo con los límites de aceptación correspondientes. Si el resultado del control de la curva está fuera de control estadístico, se debe revisar el procedimiento, repetir la preparación del control o de la curva de calibración. Si algún resultado de los siguientes controles está fuera de control proceder de acuerdo a lo establecido por el Manual de Control de Calidad Analítico.
- 13.2. Adicionalmente, una vez obtenida la función de calibración, interpolar el área del pico del estándar de 0,013 mg/L y obtener la concentración resultante. La concentración obtenida no puede apartarse en más de un 10 % del valor real. En caso contrario la curva de calibración deberá construirse a partir del estándar de 0,020 mg/L.
- 13.3. **Control de la precisión:** Realizar una inyección por duplicado de una de cada cinco muestras de aguas y una de tres muestras de efluentes. Obtener de la planilla de cálculo el valor de rango normalizado para el duplicado y verificar que el mismo se encuentre bajo control estadístico en el gráfico de control. Si algún resultado se encuentra fuera de control, proceder de acuerdo a lo establecido por el Manual de Control de Calidad Analítico
- 13.4. **Porcentaje de recuperación:** en un recipiente adecuado pesar 50 g de la muestra a ser analizada y fortificar con 200 μ L, tomados con pipeta de (100 – 1000) μ L calibrada, de una dilución de la solución control de 20 mg N/L. Si los efluentes fueron diluidos se debe fortificar la dilución y no la muestra original. Se fortifican todos los efluentes y una de cada 5 muestras de aguas. Obtener de la planilla de cálculo los porcentajes de recuperación de las muestras fortificadas y verificar que los mismos se encuentren bajo control estadístico en el gráfico de control. Si algún resultado se encuentra fuera de control, proceder de acuerdo a lo establecido por el Manual de Control de Calidad Analítico.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. LCHAT, QuikChem® Method 10-107-06-1-J, Determination of ammonia by flow injection analysis.
- 14.2. American Public Health Association (APHA) (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500-NH₃ H Flow Injection Analysis pp. 4-118 a 4-119.