

4085UY

Determinación de Nitrato en aguas naturales (incluyendo aquellas con alto contenido salino) y tratadas, así como en aguas residuales domésticas e industriales.

Reducción por cadmio.

Método FIA



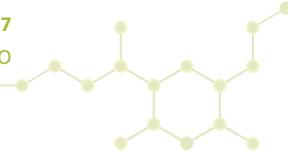
Elaborado - E. Rodó

Modificado - N. Barboza

Revisado - S. Azambuya, Jefe Sección Físicoquímico

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica es adecuada para la determinación de nitrato (NO_3^-) en aguas naturales (incluyendo aquellas con alto contenido salino) y tratadas, así como en aguas residuales domésticas e industriales. Mediante este procedimiento se puede determinar la concentración de nitrato en un rango de 0,06 - 20 mg N/L. Puede ampliarse el valor superior, por diluciones de la muestra. El límite inferior puede verse afectado por interferencias de la matriz. El límite de detección 0,020 mg NO_3^- 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 balanza de resolución 0,01 g (INE 15)
- 2.6. Instructivo de uso balanza de resolución 0,001 g (INE 16)
- 2.7. Instructivo de uso del FIAS (INE 78)
- 2.8. Ruta de análisis de nitrato y nitrito (RIN 33)
- 2.9. Instructivo para preparación de agua desionizada (DI)(INE 28)
- 2.10. Instructivo para el uso del destilador (INE 36)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El nitrato es reducido a nitrito (NO_2^-) al pasar la muestra a través de una columna de cadmio copperizado. El nitrito (nitrato reducido más nitrito original) es determinado mediante la formación de un compuesto azo de color rojo por la reacción con sulfanilamidazotada y N- (1-naftil)- etilendiaminadihidrocloro (NED dihidrocloro). El compuesto formado, altamente coloreado, es medido espectrofotométricamente a 520 nm de longitud de onda.

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.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. El cloro residual puede interferir oxidando el poder reductor de la columna.
- 5.2. Pueden obtenerse bajos resultados con muestras que presenten altas concentraciones de hierro, cobre u otros metales. En el presente método, EDTA es añadido al buffer de forma de reducir este tipo de interferencia.
- 5.3. Altas concentraciones de grasas y aceites podrían cubrir la superficie de cadmio, esta interferencia puede eliminarse realizando una pre-extracción de la muestra utilizando un solvente orgánico.
- 5.4. La turbidez puede interferir, pero esta puede ser removida filtrando la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm previo del análisis.
- 5.5. Muestras con alto contenido de cloruro de mercurio pueden interferir en el correcto desempeño de la columna de cadmio.
- 5.6. La muestra deberá presentar un pH entre 7 y 9, en caso contrario, deberá ajustarse con ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH) según corresponda.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar en frasco de vidrio o plástico (polietileno o equivalente). Se requiere al menos 250 mL de muestra para realizar el análisis.
- 6.2. Para contar con el dato de nitrato independiente al de nitrito, es necesario realizar el análisis antes de las 48 horas de recolectada la muestra.

- 6.3. Para Nitrato+Nitrito (combinado): si la muestra no va a ser analizada dentro de las 48 horas de recolectada, acidificarla hasta pH < 2 con 2 mL de ácido sulfúrico concentrado por litro de muestra, refrigerar a ≤ 6 °C (> 0 °C) y analizarla dentro de un periodo de 28 días. En este caso no se podrá determinar nitrato y nitrito como especies individuales.
- 6.4. Las muestras deben ser pre-filtradas por 0,45 μm si la concentración de los sólidos suspendidos pudiera afectar el flujo en la columna de cadmio. Muestras líquidas límpidas pueden medirse sin filtración previa sólo si se comprueba que su turbidez es menor a 1 NTU.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

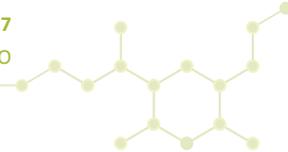
- 7.1. Equipo de inyección de flujo diseñado para tomar y reaccionar con la muestra y reactivos en el orden y en las proporciones requeridas (INE 78):
- Autosampler (IN328)
 - Bomba multicanal (IN329)
 - Unidad de reacción o manifold (IN330)
 - Detector colorimétrico (IN317)
 - Sistema de Datos OMNIOM 3.0
 - Celda de flujo de vidrio de 10 mm y 80 μL
- 7.2. Balanza de resolución 0,01 g (AND HF-2000G o similar)
- 7.3. Balanza de resolución de 0,001 g (Precisa 205A o similar)
- 7.4. Pipetas automáticas de volumen variable de rango de 1,00 a 10,00 mL
- 7.5. Matraces aforado de 1000 mL
- 7.6. Material de vidrio graduado de capacidad entre 100 y 500 mL

8. REACTIVOS

- 8.1. Hidróxido de sodio 15 N: Disolver lentamente 150 g de NaOH (Nro. CAS 1310-73-2) en 250 mL de agua desionizada en recipiente de vidrio. Agitar con agitador magnético hasta disolver completamente. Se debe tener precaución ya que esta solución libera calor por ser exotérmica. Una vez alcanzada la temperatura ambiente almacenar en botella de plástico.
- 8.2. Buffer de cloruro de amonio (NH_4Cl Nro. CAS. 12125-02-9), opción 1: en un recipiente de 1 L de capacidad, agregar 85 g de cloruro de amonio, 1,0 g de EDTA disódicodihidratado ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 6381-92-6) y 938 g de agua desionizada (DI). Agitar con agitador magnético hasta disolver. Ajustar el pH hasta 8,5 con la solución de hidróxido de sodio 15 N.
- 8.3. Buffer de cloruro de amonio, opción 2: en un recipiente de 1 L agregar 800 g agua desionizada, 126 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl Nro. CAS 7647-01-0), 85 g de cloruro de amonio y 1,0 g de EDTA disódicodihidratado. Agitar con agitador magnético hasta disolver. Ajustar el pH hasta 8,5 con la solución de hidróxido de sodio 15 N o HCl.

Nota 1: El cloruro de amonio utilizado en el buffer 8.2 puede llegar a presentar contaminación con nitrato; si se observan cambios en los blancos de reactivos se sugiere utilizar el buffer 8.3.

- 8.4. Reactivo colorante: añadir a un recipiente de capacidad 1 L color ámbar 876 g de agua desionizada, 170 g de ácido ortofosfórico 85 % (H_3PO_4 Nro. CAS 7664-38-2), 40,0 g de sulfanilamida y 1,0 g de N-(1 naftil)-etilendiaminadihidrocloro (NED). Agitar utilizando agitador magnético durante 30 minutos hasta disolver. Esta solución es estable durante un mes.
- 8.5. Solución stock de nitrato (200 mg N/L): pesar 1,444 g de nitrato de potasio (KNO_3 Nro. CAS 7757-79-1) seco, disolver con agua desionizada en matraz aforado de 1000 mL, agitar hasta disolución y luego enrasar. Esta solución es estable por 6 meses.
- 8.6. Solución control: solución independiente de la 8.5. Es posible utilizar solución comercial de concentración conocida, ORION 920706 o similar.
- 8.7. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).



Nota 2: Todos los reactivos deben ser almacenados en recipientes de vidrio, provistos de etiquetas con el nombre del reactivo, fecha de preparación e iniciales del analista responsable de la preparación.

Nota 3: 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. Para el cuidado de la columna de cadmio, se aconseja que las matrices correspondientes a aguas residuales doméstico e industriales, previo al análisis se diluyan 1 en 10.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

10.1. Dependiendo de las muestras a analizar, se sugiere la preparación de al menos 5 puntos (más el blanco) siguiendo la siguiente tabla:

Estándar de trabajo (Preparar diariamente)	A	B	C	D	E	F	G
(mg N/L)	20,0	5,0	1,0	0,5	0,25	0,125	0,06
Pesar (g) de la Sol Stock y diluir a un peso final de 50 g con agua DI	4,5	1,125					
Pesar (g) del estándar By diluir a un peso final de 50 g con agua DI			10	5,00	2,50	1,25	0,6

Nota 4: Se asume densidad de las muestras 1 g/mL.

Nota 5: Los reactivos y estándares deben estar a temperatura ambiente previo a su utilización en el equipo de FIA.

10.2. Encender y dejar estabilizar el Equipo FIA según INE 78 y seguir las instrucciones allí detalladas.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

11.1. Colocar las muestras en el orden establecido según registro en el programa correspondiente. Registrar la toma de muestra y volumen final si corresponde, en RIN 33.

11.2. Colocar los estándares y muestras en la gradilla del equipo comenzando de adelante hacia atrás y de izquierda a derecha, colocando en la primera posición el estándar más concentrado (ver INE 78).

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. El equipo realiza el análisis de la curva de calibración. Se debe chequear que la integración realizada por el equipo satisfaga al analista.

12.2. Obtener el reporte de resultados de acuerdo al INE 78.

12.3. Correr la misma serie de muestras, pero utilizando estándares de nitrito y sin la columna de cadmio (Off-line), de forma de determinar la concentración de nitrito de las muestras (ver SOP 85). Esta concentración debe restarse al valor obtenido de la corrida de nitrato+nitrito, determinando de esta forma el valor real de la concentración nitrato de las muestras. Ver nota 7.

$$\text{Concentración NO}_3 \text{ (mg-N/L)} = \text{Concentración NO}_2 + \text{NO}_3 \text{ (mg-N/L)} - \text{Concentración NO}_2 \text{ (mg-N/L)}$$

Nota 6: Si no se realiza la determinación de nitrito según 12.3, es posible obtener el dato de NO₃ + NO₂ e informar el resultado como estos dos parámetros combinados.

Nota 7: Si $NO_3 + NO_2 < LC$, se informa $NO_3 < LC$ sin analizar NO_2

Si $NO_2 < LC$, se calcula $(NO_3 + NO_2 - LD NO_2)$, se informa NO_3 como el valor obtenido matemáticamente.

Si $NO_2 < LD$, se informa $NO_3 = NO_3 + NO_2$

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. Control de la exactitud: Realizar una toma de la solución control 8.6, de forma tal que la concentración final resulte en el medio de los valores de la curva de calibración. Analizar esta solución simultáneamente con las muestras. Se compara el resultado con su valor de referencia, aceptándose entre un 80-120 % de recuperación.

13.2. Porcentaje de recuperación: Se deben adicionar los efluentes industriales y una de cada cinco muestras de agua, de forma de verificar el efecto matriz de las muestras en caso de detectar anomalías en los registros de análisis. La solución utilizada para fortificar deberá ser independiente de la utilizada para la curva de calibración.

Calcular el porcentaje de recuperación, según:

$$\% R = (C \text{ final} - C \text{ inicial}) / C \text{ adicionada}$$

donde:

C final: corresponde a la concentración obtenida en la muestra adicionada.

C inicial: corresponde a la concentración de la muestra sin adicionar.

C adicionada: corresponde a la concentración de la dilución de la solución utilizada para fortificar.

Se acepta entre 80-120 % de recuperación. En caso de no obtener resultados satisfactorios evaluar la repetición del análisis.

13.3 Control de la precisión: Se debe realizar el análisis por duplicado una de cada 5 muestras de aguas y todas las muestras de efluentes industriales. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites de control de rangos correspondientes. Los límites de aceptación quedan fijados por los gráficos de control correspondiente. Mientras no se cuente con un gráfico de control se acepta hasta 5 % de dispersión entre duplicados (expresado como rango normalizado).

13.4 Control de la eficiencia de la columna de cadmio: se debe correr en la corrida de Nitrato un estándar de concentración conocida de nitrato y un estándar de nitrito de la misma concentración, junto con los muestras. Calcular la eficiencia como:

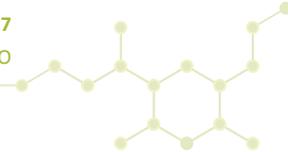
$$E = \frac{\text{Conc. } NO_3 \times 100}{\text{Conc. } NO_2}$$

donde:

Conc. NO_3 : concentración obtenida en la corrida

Conc. NO_2 : concentración obtenida en la corrida

La eficiencia debe calcularse cada día de análisis de muestras, aceptándose hasta un 90 % en la eficiencia de la columna. En caso de ser inferior, sustituir la columna de cadmio por una nueva o regenerada, siguiendo las instrucciones del FRE correspondiente.



14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Methods Manual Lachat, method QuickChem 10-107104-1-A
- 14.2. EPA Método N° 353.3. (1974). Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, Automated, CadmiumReduction)
- 14.3. EPA Método N° 353.4. (1997). Determination of Nitrate and Nitrite in estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis.
- 14.4. American Public Health Association (APHA) (2012) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 22th edition APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500-N B In – line UV/persulfate digestion and oxidation with flow injection analysis pp. 4-105 a 4-106.
- 14.5. Norma Mexicana NMX-AA-81-1986. Contaminación del Agua-Determinación de Nitrógeno de Nitrato en Agua Marina-Método de reducción de Nitrato a Nitrito en Columna de Cadmio.