

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

## **NORMA MEXICANA NMX-AA-81-1986**

### **CONTAMINACION DEL AGUA-DETERMINACION DE NITROGENO DE NITRATO EN AGUA MARINA-METODO DE REDUCCION DE NITRATO A NITRITO EN COLUMNA DE CADMIO-COBRE**

#### **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 la Salud Ambiental y Ocupacional.
- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS  
Centro de Investigación y Entrenamiento para el Control de la Calidad del Agua.
- SECRETARIA DE MARINA  
Dirección General de Oceanografía.
- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL  
Dirección General de Reordenación Urbana y Protección Ecológica.  
Laboratorio Central de Control.
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACION  
Mexalit, S.A.
- FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.
- LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
Centro de Ciencias de la Atmósfera.
- PETROLEOS MEXICANOS.

#### **1.- OBJETIVO**

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

#### **2.- CAMPO DE APLICACION**

Esta Norma 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  $1 \mu\text{g-t/L} = 1 \mu\text{mol/L}$ .

#### **3.- REFERENCIAS**

Esta norma se complementa con las siguientes Normas Mexicanas vigentes:

- |           |   |
|-----------|---|
| NMX-B-231 | Industria Siderúrgica-Cribas de laboratorio para clasificación de materiales granulares-Especificaciones. |
| NMX-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 sulfanilamida 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  $1.0 \text{ cm}^3$ .

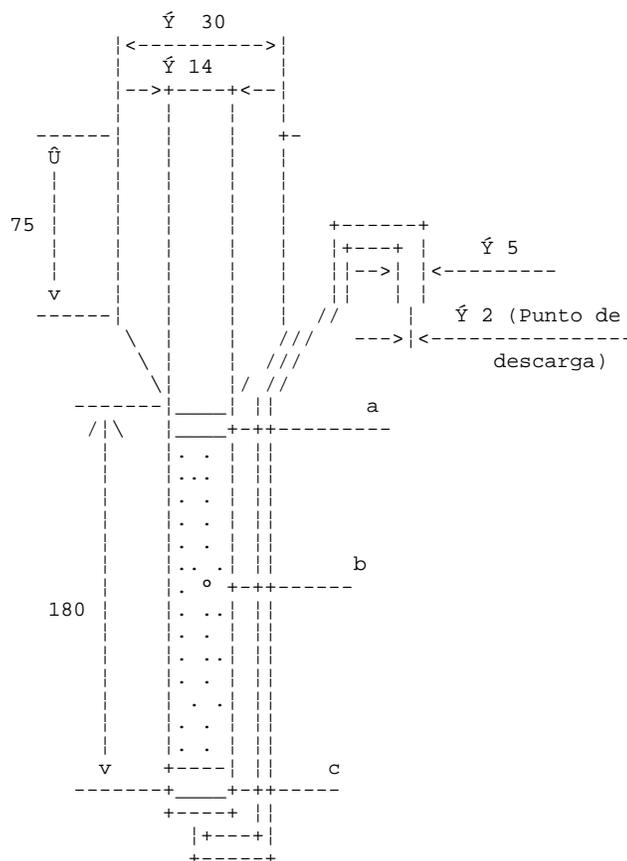
NOTA: El material de vidrio no debe tener grasa, debe lavarse perfectamente.

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  $125 \text{ cm}^3$  de capacidad.
- Espectrofotómetro capaz de usarse a  $545 \text{ nm}$ , provisto de un trayecto de luz para celdas de  $1 \text{ cm}$  a  $10 \text{ cm}$ .

**FIGURA No. 1**

COLUMNA DE REDUCCION PARA ANALISIS DE NITRATOS



- a) Tapón con partículas de cobre semicoloidales
- b) Limaduras de Cd - Cu
- b) Tapón con partículas de cobre semicoloidales

## 6.- REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser 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 ( $\text{NH}_4 \text{Cl}$ ).

Disolver 125 g de cloruro de amonio en  $500 \text{ cm}^3$  de agua, guardar la solución en botella de vidrio o plástico.

#### 6.1.2 Solución patrón de cloruro de amonio.

Diluir  $50 \text{ cm}^3$  de la solución madre de cloruro de amonio a  $2000 \text{ cm}^3$  con agua, guardar la solución en botellas de vidrio o 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 150 mm enterrado en arena seca. Dejar que solidifique 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 (2 mm), 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  $500 \text{ cm}^3$  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 formen partículas de cobre semicoloidal (conglomerados esféricos de color gris-azul), las cuales quedan 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  $50 \text{ cm}^3$  de ácido clorhídrico concentrado (densidad relativa 1.18) y  $300 \text{ cm}^3$  de agua. Diluir a  $500 \text{ cm}^3$  de agua. La solución es estable por varios meses.

#### 6.1.7 Solución de dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina ( $\text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{NHC}_{10} \text{H}_7$ ).

Disolver 0.5 g de dihidrocloruro en  $500 \text{ cm}^3$  de agua destilada. La solución se guarda en frascos oscuros a una temperatura de 277 K (4 C). La solución debe ser renovada cada mes o tan pronto se desarrolle un color café oscuro.

#### 6.1.8 Agua de mar sintética.

Disolver 310 g de cloruro de sodio (NaCl); 100 g de sulfato magnesio ( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2 \text{O}$ ) en  $10 \text{ dm}^3$  de agua.

#### 6.1.9 Solución madre de nitrato.

Secar nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) en estufa a una temperatura de 378 K (105 C) por 24 horas, enfriar en un desecador.

Disolver 1.02 g de  $\text{KNO}_3$  en  $1000 \text{ cm}^3$  de agua. La solución es estable por tiempo indefinido cuando no hay evaporación.

Concentración = 10 mg-at N- $\text{NO}_3$  /L.

6.1.10 Solución patrón de nitrato.

Diluir  $4 \text{ cm}^3$  de la solución madre de nitrato a  $2000 \text{ cm}^3$  con agua de mar sintética.

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

Concentración = 20  $\mu\text{g}$ -at N- $\text{NO}_3$  /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 éstas 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  $100 \text{ cm}^3$  de solución fluyan completamente a través de la columna en 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 minutos, 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 (6.1.2).

## 8.- MUESTREO Y CONSERVACION DE LAS MUESTRAS

### 8.1 Muestreo

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

Es recomendable hacer el análisis en un lapso de 12 horas; si esto no es posible, congelar a 253 K (-20 C) 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<sup>3</sup> de la solución patrón de nitrato (6.1.10) en un matraz Erlenmeyer de 125 cm<sup>3</sup>, agregar 2 cm<sup>3</sup> de solución madre de NH<sub>4</sub> Cl (6.1.1) se mezclan y se vierten a la columna, se descartan los primeros 50 cm<sup>3</sup> del efluente y se miden los siguientes 50 cm<sup>3</sup> en una probeta de vidrio, inmediatamente se agrega 1 cm<sup>3</sup> de solución de sulfanilamida (6.1.6), se deja reaccionar por 2 minutos (si se deja más de 10 minutos, se efectúan reacciones secundarias); se agrega 1 cm<sup>3</sup> de solución de dihidrocloruro N (1-naftil) etilendiamina (6.1.7), mezclar y leer después de 10 minutos mínimo y 2 horas máximo la absorbancia a 543 nm en celdas de 1 cm contra un blanco de reactivos. Es conveniente hacer el procedimiento de calibración por triplicado y sacar la media de 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-NO<sub>3</sub>

A = Absorbancia

Cuando C es 20 µg-at/L de N-NO<sub>3</sub>, F tienen un valor aproximado a 25.

## 9.2 Eficiencia de la columna.

Una columna recién preparada reduce aproximadamente el 15% de NO<sub>3</sub>, pasando de 3 a 4 dm<sup>3</sup> de agua conteniendo alrededor de 60 µg-at de N-NO<sub>3</sub>/L y 20 cm<sup>3</sup> de NH<sub>3</sub> Cl (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 cm<sup>3</sup> de solución de ácido clorhídrico al 5% (v/v), agitar rápidamente, decantar y repetir el procedimiento.

Finalmente enjuagar el cadmio con 50 a 75 cm<sup>3</sup> de agua hasta que ya no esté muy ácida (pH 5), después decantar para dejar el cadmio lo más 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 5 minutos, después proceder igual que con los patrones.

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

### 10.1 Blanco de reactivos.

100 cm<sup>3</sup> de agua bidestilada se tratan igual que las muestras; usar la columna previamente lavada con 50 cm<sup>3</sup> (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 10 cm.

### 10.2 Corrección por turbidez.

Verificar 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.

Am = Absorbancia de la muestra.

At = Absorbancia de turbidez.

## 11.- CALCULOS

La concentración de N-NO<sub>3</sub> se calcula por la siguiente fórmula:

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

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 microgramos de nitrógeno por  $\text{cm}^3$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de N); microgramos átomos de nitrógeno por  $\text{cm}^3$  ( $\mu\text{g-at}/\text{cm}^3$  de N) y microgramos de nitrato ( $\mu\text{g-NO}_3$ ).

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

	C N	C N	C NO <sub>3</sub>
	$\mu\text{gat}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$
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 NO <sub>3</sub> = 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	0.016	0.225	1

## 12.- BIBLIOGRAFIA

12.1 J.D.H. STRICKLAND ADN T.R. PARSONS. A Practical Handbook of Sea Water Analysis F.R.B. of Canadá, Ottawa. 1972.

12.2 ROSALES, LETICIA Manual de Ciencias del Mar y Limnología. U.N.A.M 1980

12.3 INTERGOVERNMENTAL OCEANOGRAPHIC COMMISSION. Chemical Methods for use in Marine Environmental Monitoring. Manual and Guides. U.N.E.S.C.O No. 12 1983