



Proyecto de Norma Mexicana

PROY-NMX-AA-099-SCFI-2018

Análisis de Agua – Medición de Nitrógeno de Nitritos en Aguas Naturales, Residuales, Residuales Tratadas y Marinas – Método de Prueba (Cancela al PROY-NMX-AA-099-SCFI-2012 y cancelará a la NMX-AA-099-SCFI-2006).

Water Analysis - Measurement of Nitrogen from Nitrites in Natural Waters, Wastewaters, Treated Wastewaters and Sea Waters – Test Method



Prefacio

El Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COTEMARNAT) es el responsable de la elaboración del presente Proyecto de Norma Mexicana.

En la elaboración del presente Proyecto de Norma Mexicana, participaron las siguientes empresas e instituciones:

- AB Sciex, S.A. de C.V.
- Análisis de agua, S.A. de C.V.
- Agua, Asesoría, Gestión y Análisis Ambientales, S.A. de C.V.
- Analyze Labs, S.C.
- AQS Servicios Industriales, S.C.
- Araceli Sánchez Martínez
- Arva, Laboratorio de Análisis Industriales, S.A. de C.V.
- Centro de Estudios en Medio Ambiente, S.C.
- Centro Nacional de Metrología
- Cesar Clemente Alvarado García
- CIATEC, A.C.
- Comisión Estatal del Agua de Jalisco
- Comisión Nacional del Agua
- Consultores y Servicios en Calidad de Alimentos, S.A. de C.V.
- Control Químico Novamann Internacional, S.A. de C.V.
- Eccaciv, S.A. de C.V.
- Equipos para Diagnóstico Analítico, S.A. de C.V.
- Hach Company



- Ideca, S.A. de C.V.
- Index-Lab
- Ingeniería de Control Ambiental y Saneamiento, S.A. de C.V.
- Ingeniería en los Sistemas de Tratamientos de Aguas, S.A. de C.V.
- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
- Instituto Mexicano del Petróleo
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
- Intertek Testing Services de México, S.A. de C.V.
Laboratorio Ciudad de México-Ambiental
- Lab Plus QA, S.C.
- Laboratorio Ambiental Sigma, S. de R.L. de C.V.
- Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.A. de C.V.
- Laboratorio de Servicios Clínicos y Análisis Toxicológicos S.A. de C.V.
- Laboratorio del Grupo Microanálisis, S.A. de C.V.
- Laboratorio Hidrobiológico de Grupo Polé, S.A.P.I de C.V.
- Laboratorio y Asesoría en Control de la Contaminación, S.A. de C.V.
- Laboratorios ABC Química, Investigación y Análisis, S.A. de C.V.
- LAQUIN MR, S.A. de C.V.
- MAS Instrumentos, S.A. de C.V.
- Ma. Guadalupe Flores Montiel
- Mercury Lab, S.A. de C.V.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-099-SCFI-2018

- Métodos Rápidos, S.A. de C.V.
- Mónica Orozco Márquez
- Pemex Petroquímica Complejo Petroquímico Cangrejera
- Pemex Etileno Complejo Petroquímico Morelos
- Perkin Elmer de México, S.A.
- Phenomenex, Inc.
- Protección Ambiental y Ecología, S.A. de C.V.
- Proyectos y Estudios Sobre Contaminación Industrial, S.A. de C.V.
- Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, I.P.D.
Laboratorio Central de Calidad de Aguas
- Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León
- Sistema de Aguas de la Ciudad de México del Gobierno de la Ciudad de México
- Sistemas de Ingeniería Ambiental, S.A. de C.V.
- SPIN, S.A. de C.V.
- Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas
Área de Química
- Universidad del Noreste, A.C.
UNELAB - Centro multidisciplinario de servicios ambientales y de alimentos
- Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Instituto de Ingeniería



Índice del contenido

0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	2
2	Principio del método	2
3	Referencias normativas	2
4	Términos y definiciones	3
5	Equipo y materiales	3
6	Reactivos y patrones	3
7	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	7
8	Control de calidad	8
9	Calibración	8
10	Procedimiento	8
11	Cálculos	9
12	Interferencias	9
13	Concordancia con Normas Internacionales	10
14	Vigencia	10
15	Bibliografía	10



Proyecto de Norma Mexicana

PROY-NMX-AA-099-SCFI-2018

Análisis de Agua – Medición de Nitrógeno de Nitritos en Aguas Naturales, Residuales, Residuales Tratadas y Marinas – Método de Prueba (Cancela al PROY-NMX-AA-099-SCFI-2012 y cancelará a la NMX-AA-099-SCFI-2006).

Water Analysis - Measurement of Nitrogen from Nitrites in Natural Waters, Wastewaters, Treated Wastewaters and Sea Waters – Test Method

0 Introducción

El Aviso de consulta pública del Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-099-SCFI-2012, Análisis de agua -Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales - Método de prueba (Cancelará a la NMX-AA-099-SCFI-2006), fue publicado el día 26 de abril de 2013 en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública. En el año 2018 el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales decidió volver a publicarlo, dado que cambió sustancialmente su contenido inicial. Se amplía el alcance en a aguas marinas; en el principio del método se usa solo la longitud de onda de 543 nm, se elimina la longitud de onda de 540 nm conforme a bibliografía base. Se adicionó el reactivo de color para mantener el alcance en aguas marinas.

El nitrito considerado como una etapa intermedia en el ciclo del nitrógeno puede estar presente en el agua como resultado de la descomposición biológica de materiales protéicos. En aguas superficiales crudas, las huellas de nitritos indican contaminación. También se puede producir el nitrito en las plantas de tratamiento o en los sistemas de distribución de agua, como resultado de la acción de bacterias sobre el nitrógeno amoniacal.

El nitrito puede entrar en un sistema de abastecimiento a través de su uso como inhibidor de corrosión en agua de proceso industrial. El nitrito es un agente etiológico potencial de metahemoglobinemia. El ácido nitroso, que se forma de nitritos en disolución ácida, puede reaccionar con aminas secundarias (RR'-NH)

para formar nitrosaminas ($RR'-N-N=O$) muchas de las cuales son conocidas por ser potentes agentes carcinogénicos.

El nitrógeno de nitritos rara vez aparece en concentraciones mayores a 1 mg/L, aún en efluentes de plantas de tratamiento municipales. Su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente más baja de 0,1 mg/L. Debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos, es importante el monitoreo y control de descargas del mismo al ambiente.

1 Objetivo y campo de aplicación

Este Proyecto de Norma Mexicana especifica un método de prueba espectrofotométrico para la determinación de nitrógeno de nitritos. Aplica para aguas naturales, residuales, residuales tratadas y marinas en un intervalo de 0,01 mg/L a 1 mg/L de $N-NO_2^-$. Es de aplicación nacional.

2 Principio del método

El principio del método consiste en que los nitritos presentes reaccionan en medio ácido ($pH = 2,0$ a $2,5$), para formar ácido nitroso que reacciona con la sulfanilamida por una reacción de diazoación para formar una sal de diazonio, la cual por copulación con el diclorhidrato de N-(1-Naftil) etilendiamina forma un colorante azóico de color púrpura rojizo que se mide espectrofotométricamente a 543 nm.

3 Referencias normativas

Para la correcta aplicación de este Proyecto de Norma Mexicana se deben consultar las siguientes Normas Mexicanas vigentes:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 3.1 NMX-AA-089/1-2010 | Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1 (cancela a la NMX-AA-089-1-1986) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2011-03-03. |
| 3.2 NMX-AA-089/2-SCFI-2010 | Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 2 (cancela a la NOM-AA-89/2-1992). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2013-08-29. |



3.3 NMX-AA-115-SCFI-2015 Análisis de agua – Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. (Cancela a la NOM-AA-115-SCFI-2001). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2015-10-16.

4 Términos y definiciones

Para los propósitos de este Proyecto de Norma Mexicana, aplican los términos y definiciones contenidos en las Normas Mexicanas NMX-AA-089/1-2010 y NMX-AA-089/2-2010 (ver 3.1 y 3.2 respectivamente).

5 Equipo y materiales

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

5.1 Equipo

- 5.1.1** Espectrofotómetro o fotocolorímetro con filtro para leer a 543 nm, con celdas de paso de luz de 1 cm a 10 cm.
- 5.1.2** Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.
- 5.1.3** Potenciómetro.

5.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser clase A con certificado o en su caso debe ser verificado por el propio laboratorio.

- 5.2.1** Membrana filtrante de 0,45 μm .
- 5.2.2** Tiras reactivas de pH.
- 5.2.3** Electrodo combinado para medición de pH.

6 Reactivos y patrones

Todos los reactivos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otro grado.

6.1 Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

Conductividad = 5,0 μ S/cm a 25 °C máx.
pH = 5,0 a 8,0

6.2 Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4)

6.3 Sulfanilamida $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$; 4 aminobencensulfonamida

6.4 Diclorhidrato de N-(1-naftil) etilendiamina ($C_{10}H_7NH-CH_2NH_2 \cdot 2HCl$), NEDA

6.5 Reactivo para desarrollo de color

A 800 mL de agua agregar 100 mL de ácido fosfórico al 85 % (6.2) y 10 g de sulfanilamida (6.3). Antes de disolver la sulfanilamida, agregar 1 g de diclorhidrato de N-(1-naftil) etilendiamina ($C_{10}H_7NH-CH_2NH_2 \cdot 2HCl$), NEDA (6.4), agitar hasta disolver, llevar al aforo a 1L con agua, la disolución es estable por un mes si se conserva en frasco oscuro y en refrigeración

6.6 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

6.7 Acetato de sodio (CH_3COONa)

6.8 Reactivo para desarrollo de color para agua marina

A 250 mL de agua añadir 105 mL de ácido clorhídrico concentrado (6.6), 5 g de sulfanilamida (6.3), agregar 0,5 g de diclorhidrato de N-(1-naftil) etilendiamina ($C_{10}H_7NH-CH_2NH_2 \cdot 2HCl$), NEDA (6.4), agitar hasta disolver. Añadir 136 g de acetato de sodio (6.7), llevar al aforo a 500 mL con agua, la disolución es estable por un mes si se conserva en frasco oscuro y en refrigeración.

6.9 Oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$), patrón primario

6.10 Nitrito de sodio patrón primario ($NaNO_2$)

6.11 Permanganato de potasio ($KMnO_4$)

6.12 Cloroformo ($CHCl_3$)

6.13 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

6.14 Oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) 0,025 mol/L

Pesar 3,35 g de oxalato de sodio patrón primario (6.9), disolver y llevar al aforo a 1 L con agua.

6.15 Disolución estándar de nitritos

6.15.1 Generalidades

Utilizar nitrito de sodio grado reactivo al 99%. El nitrito se oxida fácilmente en presencia de humedad, conserve el frasco bien tapado cuando no esté en uso.

Para la determinación de nitrito de sodio agregar un exceso conocido de la disolución estándar de permanganato de potasio 0,01 mol/L, titular hasta decoloración con una cantidad conocida de estándar reductor. Tal como, oxalato de sodio 0,025 mol/L, retitular con la disolución estándar de permanganato de potasio.

6.15.2 Preparación de la disolución estándar de nitrito

Pesar aproximadamente y con precisión 1,232 g de nitrito de sodio (6.10), disolverlo y llevar al aforo a 1 L con agua. Preservar con 1 mL de cloroformo (6.12). 1,0 mL = 250 µg de N-NO₂⁻.

6.15.3 Valoración de la disolución estándar

Tomar 50 mL de la disolución de permanganato de potasio (6.16); transferir a un matraz erlenmeyer de 250 mL, agregar 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (6.13) y 50 mL de la disolución estándar de nitritos (6.15.2) de tal forma que la pipeta descargue bajo la superficie de la disolución en el matraz, agitar y calentar de 70 °C a 80 °C, titular con la disolución de oxalato de sodio (6.14) hasta decoloración, retitular el exceso de oxalato con la disolución titulante de permanganato de potasio (6.16) hasta la obtención de un color rosa tenue estable por 30 s.

$$C_{\text{N-NO}_2^-} = \frac{[(V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}) - (V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot G)] \cdot M \cdot H \cdot 1\,000}{V_{\text{NaNO}_2}}$$

En donde:

$C_{\text{N-NO}_2^-}$	concentración de masa de N-NO ₂ ⁻ en mg / mL
V_{KMnO_4}	volumen de la disolución de permanganato de potasio utilizado, en mL (el volumen adicionado para la titulación de 50 mL más el volumen empleado en la titulación)
C_{KMnO_4}	concentración de cantidad de sustancia del estándar de permanganato de potasio, en mol/L
$V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	volumen de la disolución del oxalato de sodio agregado, en mL.
$C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	concentración de cantidad de sustancia del estándar del oxalato de sodio, en mol/L.
V_{NaNO_2}	volumen de la disolución de nitrito de sodio gastada en la titulación, en mL
M	masa de un mol de N en g/mol (14 g/mol)

- G 0,4 (coeficiente estequiométrico de la reacción 1: por cada 2 moles de permanganato reaccionan 5 moles del oxalato. 2 moléculas de KMnO_4 por cada 5 moléculas $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
- H 2,5 (coeficiente estequiométrico de la reacción 2: por cada 5 mol de NaNO_2 reaccionan 2 moles de KMnO_4).
- 1 000 Factor de conversión de g a mg.

Estequiometría de la reacción de óxido-reducción que se lleva a cabo:



Cada mL de permanganato de potasio 0,01 mol/L consumido por la disolución de NaNO_2 equivale a 1 725 μg de NaNO_2 o a 350 μg N- NO_2^- .

6.15.4 Disolución intermedia de nitritos (50 mg/L)

Calcular el volumen (V) de la disolución estándar de nitritos (6.15.2) de manera que la alícuota contenga 12,5 mg de N- NO_2^- , requerido para la disolución intermedia por medio de la siguiente ecuación.

$$V = \frac{12,5}{A}$$

En donde:

- V volumen de la disolución estándar de nitritos, en mL
A es la concentración de la disolución estándar de nitritos en mg/L.

Medir el volumen calculado (V) (aproximadamente 50 mL) de la disolución estándar de nitritos (6.15.2), diluir y llevar al aforo a 250 mL con agua. 1 mL = 50 μg de N- NO_2^- . Preparar diariamente según se requiera

NOTA: Se puede utilizar una disolución comercial con certificado como material de referencia.

6.15.5 Disolución de trabajo de nitritos

Diluir 10 mL de la disolución intermedia de nitritos (6.15.4) llevar al aforo a 1 L con agua. 1 mL = 0,50 μg de N- NO_2^- . Preparar diariamente según se requiera.

6.16 Disolución titulante de permanganato de potasio (KMnO_4), 0,01 mol/L

Disolver 1,6 g de permanganato de potasio (6.11) en 1 L de agua, conservar en frasco obscuro durante al menos una semana. Cuidadosamente decantar o pipetear el sobrenadante sin agitar el sedimento. Estandarizar esta disolución antes de ser usada con el siguiente procedimiento:

Medir 25 mL de la disolución de oxalato de sodio (6.14), agregar 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (6.13) calentar rápidamente de 90 °C a 95 °C, titular con rapidez con la disolución titulante de permanganato de potasio (6.16). Mantener la agitación hasta el punto final, cuando una tonalidad rosa ligero persista por al menos un minuto. La temperatura no debe disminuir por debajo de 85 °C, de ser necesario use una placa de calentamiento durante la titulación. Correr un blanco de agua con H₂SO₄.

Calcular la concentración de la disolución de KMnO₄ con la siguiente ecuación:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_2 \cdot C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_1}$$

En donde:

C_{KMnO_4} = concentración de KMnO₄, en mol/L

$C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ = concentración de Na₂C₂O₄, en mol / L

V_1 = volumen de la disolución de KMnO₄ gastado en la titulación, en mL.

V_2 = volumen de la disolución del Na₂C₂O₄ empleado para la titulación, en mL.

El resultado de la concentración de KMnO₄, en mol/L será el promedio de las tres valoraciones.

6.17 Disolución de hidróxido de sodio 1 mol/L
Pesar aproximadamente y con precisión 40 g de hidróxido de sodio (NaOH), disolverlos y llevar a un volumen de 1 L con agua.

6.18 Disolución de HCl 1 mol / L
En 500 mL de agua adicionar lentamente 30 mL de ácido clorhídrico concentrado (6.6), llevar a 1 L con agua

7 Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

7.1 Las muestras deben ser colectadas y conservadas en frascos de vidrio o polietileno, a una temperatura de 4 °C ± 2 °C, para evitar la conversión de nitritos a nitratos o amoniaco.

7.2 El análisis debe realizarse durante las 24 h posteriores a su recolección.

7.3 Las muestras congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pueden conservarse máximo 48 h antes de ser analizadas.

8 Control de calidad

8.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad en referencia a la norma NMX-AA-115-SCFI- 2015 ver 3.3 Referencias normativas).

9 Calibración

9.1 Curva de calibración

En matraces volumétricos de 50 mL preparar una serie de al menos cinco disoluciones de material de referencia que contengan de 0,01 mg/L de N-NO_2^- a 1 mg/L de N-NO_2^- , a partir de la disolución de referencia intermedia de nitrito de 50 mg/L de N-NO_2^- (ver 6.15.4).

10 Procedimiento

10.1 Pretratamiento de la muestra

Si la muestra contiene sólidos suspendidos, filtrar a través de membrana de 0,45 μm de diámetro de poro.

10.2 Desarrollo de color

Si la muestra no se encuentra en el intervalo de pH de 5 a 9 unidades ajustar a este intervalo con HCl 1 mol/L o NaOH 1 mol/L. Tomar 50 mL de muestra o una porción de muestra diluida de 50 mL, agregar 2 mL del reactivo para desarrollo de color (6.5) y mezclar.

NOTA: En caso de agua marina agregar 2 mL del reactivo para desarrollo de color (6.5)

10.3 Medición fotométrica



Medir la absorbancia por triplicado de las muestras y estándares a una longitud de onda de 543 nm. Realizar la lectura entre 10 minutos y hasta 2 horas después de adicionar el reactivo para desarrollo de color.

10.4 Llevar un blanco durante todos los pasos del método

NOTA: Seguir las instrucciones del fabricante del equipo en cuanto a la resta automática del blanco de ensayo.

11 Cálculos

11.1 Calcular la concentración de masa de $\gamma_{N-NO_2^-}$ expresada en mg/L de N- NO_2^- utilizando la siguiente ecuación:

$$a(\lambda) = b \cdot \gamma_{N-NO_2^-} + a$$

En donde:

$a(\lambda)$ = es la absorbancia del N- NO_2^- a la longitud de onda;

$\gamma_{N-NO_2^-}$ = es la concentración de masa de $\gamma_{N-NO_2^-}$ expresada como mg/L de N- NO_2^- ;

b = es la pendiente; y

a = es la ordenada al origen.

Multiplicar el resultado por el factor de dilución cuando aplique.

11.2 Reportar los resultados como mg/L de N- NO_2^- .

12 Interferencias

Por su propiedad de precipitación en las condiciones de la prueba interfieren los iones siguientes:

Sb^{3+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , $PtCl_6^{2-}$, VO_3^{2-} , Bi^{3+} . El ión cúprico puede causar resultados bajos por la descomposición catalítica de la sal diazonio. Iones coloridos

pueden alterar el color pudiendo ser absorbidos. Remover los sólidos suspendidos por filtración.

Para aguas marinas la presencia de oxidantes y reductores fuertes en las muestras afectarán rápidamente las concentraciones de nitritos. Alta alcalinidad (> 600 mg/L) dará bajos resultados debido al cambio de pH.

13 Concordancia con Normas Internacionales

Este Proyecto de Norma Mexicana no es equivalente (NEQ), con ninguna Norma Internacional, por no existir ésta última al momento de elaborar el Proyecto de Norma Mexicana.

14 Vigencia

El presente Proyecto de Norma Mexicana, una vez que concluya su período de consulta pública, entrará en vigor 120 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación.

15 Bibliografía

- Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1992-07-01 y sus reformas.
- Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 1999-01-14, última reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2012-11-28.
- Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales 2016, Comisión Nacional del Agua, Edición 2016.
Disponible en:
http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/105138/Ley_Federal_de_Derechos.pdf
- NOM-001- SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1997-01-06.



- NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2002-11-27.
- Method 353.3 Colorimetric Method N-NO₂⁻ Nitrite. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, U.S. 1979.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition 2012, 4500-NO₂⁻-B, Colorimetric Method.

Ciudad de México, a 8 de marzo de 2019

DIRECCIÓN GENERAL DE NORMAS

RRM