

NORMA Mexicana NMX-AA-099-1987 Protección al Ambiente-Calidad del Agua -
Determinación de Nitrógeno de Nitritos en Agua
(Environmental Protection-Water Quality-Determination of Nitrogen from Nitrites in Water)

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 Regulación Ambiental y Desarrollo.
Dirección General de Regulación Sanitaria y Bienes y Servicios.
- SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO
Dirección General de Geografía.
- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS
Centro de Investigación y Entrenamiento Comisión de Plan Nacional Hidráulico.
- SECRETARIA DE MARINA
Dirección General de Oceanografía.
- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Reordenación Urbana y Protección Ecológica.
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica.
Laboratorio Central de Control.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Centro de Ciencias de la Atmósfera.
Facultad de Química.
- LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.
- FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACION-
- ASOCIACION MEXICANA CONTRA LA CONTAMINACION DEL AGUA Y DEL AIRE.
- CELANESE MEXICANA, S.A.
- MEXALIT, S.A.

0 INTRODUCCION

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 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 su uso como inhibidor de corrosión en agua de proceso industrial. El nitrito es como un agente etiológico potencial de metahemoglobinemia. El ácido nitroso, que se forma de nitritos en solución ácida, puede reaccionar como 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.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma Mexicana especifica un método espectrofotométrico para la determinación de nitritos en agua potable, cruda, residual y marina. Es aplicable para la determinación del contenido de nitritos, expresado como nitrógeno, hasta 0.250 mg/L usando un volumen de muestras de 40 cm³. Muestras de concentración mayor no obedecen la ley de Lambert y Beer por lo que deben ser diluidas para su análisis. El límite de detección del método es de 0.001 mg/L cuando no existen interferencias.

2 REFERENCIAS

Esta norma se complementa con las siguientes Normas Mexicanas vigentes:

NMX-AA-003 Aguas residuales-Muestreo.

NMX-AA-014 Cuerpos receptores-Muestreo.

NMX-AA-089/1 Protección al ambiente - Calidad del agua-Vocabulario.Parte 1

NMX-B-231 Industria siderurgica- Cribas de laboratorio para clasificación de materiales granulares- Especificaciones.

NMX-BB-014 Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorio.

NMX-Z-001 Sistema Internacional de Unidades.

3 PRINCIPIO

El principio del método consiste en que los nitritos presentes reaccionan en medio de ácido (pH = 1.9 a 2.5), por diazotación con la sulfanilamida para formar una sal de diazonio, la cual por copulación con el dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina forma un colorante azóico color púrpura rojizo que se mide espectrofotométricamente a 543 nm.

4 INTERFERENCIAS

Por su propiedad de precipitación en las condiciones de la prueba interfieren los iones siguientes: férrico (Fe³⁺), mercurioso (Hg²⁺), plata (Ag⁺), bismuto (Bi³⁺), antimonioso (Sb³⁺), plomo (Pb²⁺), aurífero (Au³⁺), hexacloroplatinato (PtCl₆²⁻) y metavanadato (VO₂⁺). Interfieren el método ciertas sustancias frecuentemente encontradas en muestras de agua, principalmente: cloraminas, tiosulfatos, polifosfatos de sodio. Para considerar los efectos de interferencia de otras sustancias ver el apéndice.

5 REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra especificación; cuando se hable de agua debe entenderse como agua destilada libre de nitritos o de pureza equivalente.

5.1 Reactivos para pretratamiento de muestra:

5.1.1 Hidróxido de amonio (NH₄OH) concentrado (29% m/m; $\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$)

5.1.2 Suspensión clarificadora de hidróxido de aluminio.

Disolver 125 g de sulfato de aluminio y potasio (Al K (SO₄)₂ · 12H₂O) ó de sulfato de aluminio y amonio (Al NH₄ (SO₄)₂ · 12H₂O) en 1000 cm³ de agua.

Calentar a 333 K (60°C) y adicionar 55 cm³ de NH₄OH concentrado (5.1.1), lentamente con agitación, dejar que la mezcla repose 3 horas y decantar. Lavar el precipitado con adiciones sucesivas de agua destilada con mezclado manual y decantación hasta que se encuentre libre de olores amoniacales. Decantar la mayor cantidad posible de agua y almacenar la suspensión concentrada, en un frasco herméticamente cerrado.

5.1.3 Solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 N.

Diluir 30 cm³ de H₂SO₄ concentrado (96-98% m/m; $\rho = 1.835 \text{ g/cm}^3$) y aforar a 1000 cm³ con agua.

5.1.4 Solución hidróxido de sodio (NaOH) 1 N.

Pesar 40 g de NaOH; disolverlo y aforar a 1000 cm³ con agua.

5.1.5 Solución de fenolftaleína

Disolver 0.5 g de sal de fenolftaleína en 50 cm³ de alcohol etílico o isopropílico al 95% y aforar a 100 cm³ con agua.

5.2 Reactivos para desarrollo del color

5.2.1 Acido clorhídrico (HCl) concentrado (37% m/m: =1.19 g/cm³).

5.2.2 Solución de sulfanilamida (NH₂C₆H₄SO₂NH₂); 4 aminobencensulfonamida.

Disolver 5.0 g de sulfanilamida en una mezcla de 50 cm³ de HCl (5.2.1) y 300 cm³ de agua, aforar a 500 cm³, con agua. La solución es estable por varios meses.

5.2.3 Solución de dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina (C₁₀ H₇ NH-CH₂ NH₂ . 2HCl); NEDA.

PRECAUCION: Este reactivo es tóxico. Debe evitarse su ingestión o contacto con la piel.

Disolver 500 mg de NEDA y aforar a 500 cm³ con agua; almacenar en frasco ámbar y poner en refrigeración a 277 K (4oC). Renovar la solución mensualmente o si aparece un color café intenso.

5.3 Reactivos para la valoración de soluciones

5.3.1 Acido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (96-98m/m; =1.835 g/cm³)

5.3.2 Solución de oxalato de sodio (Na₂C₂O₄) 0.05 N.

Secar aproximadamente 6 g de Na₂C₂O₄ a 378 K (105oC) por lo menos 1 hora; pesar 3.35 g, disolver y aforar a 1000 cm³ con agua.

5.3.3 Solución de permanganato de potasio (KMnO₄) 0.05 N.

Disolver 1.60 g de KMnO₄ y aforar a 1000 cm³ con agua; almacenarlo en frasco ámbar.

Valoración de la solución

Medir 25 cm³ de la solución de oxalato de sodio (5.3.2) agregar 10 cm³ de H₂SO₄ (5.3.1) calentar a 353 K (80oC) titular con la solución de KMnO₄ hasta la obtención de un color rosa tenue estable por 30 segundos.

Calcular la concentración de KMnO₄ (N₁) con la siguiente ecuación:

$$N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1}$$

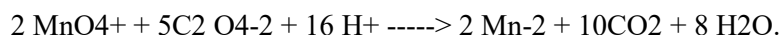
Donde:

V₁ = Volumen de la solución de KMnO₄ en cm³, gastado en la titulación.

V₂ = Volumen de la solución de Na₂C₂O₄ (25 cm³).

N₂ = Concentración de la solución de Na₂C₂O₄ (0.05N).

Nota.- Para simplicidad en los cálculos, la concentración en las soluciones se expresa como normalidad (N); la equivalencia con la concentración molar (mol / L) empleada en el Sistema Internacional de Unidades debe involucrar la estequiometría de la reacción de óxido-reducción que se realiza.



5.4 Reactivos para la curva de calibración

5.4.1 Solución madre de nitritos (250mg/L)

Secar aproximadamente 5 g de nitrito de sodio (NaNO₂) por lo menos 2 horas a 378 K (105oC); pesar 1.2320 g de este reactivo, disolverlo y aforar a 1000 cm³ con agua.

Preservar con 1 cm³ de cloroformo.

$$1.0 \text{ cm}^3 = 250 \text{ mg de N-NO}_2$$

Valoración de la solución:

Tomar 50 cm³ de la solución de KMnO₄ (5.3.3); transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 cm³, agregar 5 cm³ de H₂SO₄ (5.3.1) y 50.00 cm³ de la solución madre de nitritos de tal forma que la pipeta descargue bajo la superficie de la solución en el matraz, agitar y calentar hasta 353 K (80°C), titular con la solución de oxalato de sodio (5.3.2) hasta decoloración, retitular el exceso de oxalato con la solución de KMnO₄ (5.3.3) hasta la obtención de un color rosa tenue por 30 segundos. Calcular la concentración de la solución madre de nitritos (Co) en mg/L con la siguientes ecuación:

$$Co = \frac{(V1 N1 - V2 N2) (7) 1000}{V3}$$

Donde:

N1 = Concentración de la solución de KMnO₄ (0.05N).

N2 = Concentración de la solución de Na₂C₂O₄ (0.05N).

V1 = Volumen de la solución de KMnO₄ adicionado para la valoración de 50 cm³ más el volumen empleado en la retitulación.

V2 = Volumen de la solución Na₂C₂O₄ gastado en la valoración en cm³

V3 = Volumen de la solución madre de nitritos que se valora (50cm³).

7 = Peso equivalente del nitrógeno.

1000 = Factor de conversión.

5.4.2 Solución intermedia de nitritos (50 mg/L)

Calcular el volumen (V) de la solución madre de nitritos (5.4.1) de manera que la alícuota contenga 12.5 mg de nitrógeno de nitritos, requerido para la solución intermedia por medio de la siguiente ecuación:

$$V = \frac{12.5}{Co}$$

Donde:

Co = Concentración de la solución madre de nitritos en mg/L. Medir con bureta el volumen calculado (V) (aproximadamente 50 cm³) de la solución madre de nitritos (5.4.1); diluir y aforar a 250 cm³ con agua.

1 cm³ = 50 mg de N-NO₂

5.4.3 Solución patrón de nitritos (0.5 mg/L)

Diluir 10 cm³ de la solución intermedia de nitritos (5.4.2) y aforar a 1000 cm³ con agua.

1 cm³ = 0.5 mg de N-NO₂

Nota.- Esta solución debe ser preparada momentos antes de utilizarse.

6 MATERIAL Y EQUIPO

Material común de laboratorio, además de 6.1 Tubos de Nessler de 50 cm³ con tapón o matraces volumétricos de 50 cm³.

6.2 Papel filtro de poro medio.

6.3 Espectrofotómetro o fotocolorímetro con filtro para leer a 543 nm, con celdas de paso de luz de 1, 2 ó 10 cm.

6.4 Potenciómetro.

6.5 Filtro de fibra de vidrio.

7 PREPARACION Y ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS

El muestreo se realiza de acuerdo a las NMX-AA-003 y NMX-AA-014. Las muestras deben ser colectadas y conservadas en frascos de vidrio o polietileno, a una temperatura de 275-278 K (2-5°C), para evitar la conversión de nitritos o a amonio.

El análisis debe realizarse durante las 24 horas posteriormente a su recolección; almacenar las muestras a 263 K (-10°C); se pueden conservar los periodos mayores, pero esto no debe verificarse para cada tipo de muestra.

8 PROCEDIMIENTO

8.1 Pretratamiento de la porción de muestra

La muestra debe estar libre de turbiedad y color; para lograr esto, pasarla a través de un filtro de fibra de vidrio (6.5) o adicionar a 2 cm³ o la cantidad necesaria de suspensión clarificadora (5.1.2), a aproximadamente 100 cm³ de muestra con agitación y filtrar a través de papel de poro medio (6.2). Si existe color en la muestra, continuar con el procedimiento y efectuar la corrección por color establecida en 8.6.

8.2 Porción de muestra

De la disolución obtenida en 8.1, tomar una porción de muestra, dependiendo del contenido esperado de nitritos según la tabla 1.

TABLA 1

Contenido esperado de N-NO ₂ (mg/L)		Alicuota de muestra (cm ³)
0.05	40.0	
0.10	25.0	
0.50	10.0	
1.00	5.0	

Proceder con la determinación como se indica en 8.5.

8.3 Prueba blanco

Correr un blanco de reactivos empleando agua en el lugar de la muestra durante el procedimiento.

8.4 Curva de calibración

8.4.1 Tomar una serie de patrones en los tubos de Nessler (6.1) como se indica en la tabla 2.

8.4.2 Una vez tomados los patrones realizar la determinación de nitrógeno de nitritos a partir de 8.5.2.

8.4.3 Ajustar por el método de mínimos cuadrados las absorbancias leídas.

8.4.4 Graficar en papel milimétrico los microgramos de N-NO₂ contra las absorbancias ajustadas y trazar la recta más probable.

TABLA 2 :

TUBO	VOLUMEN DE SOLUCION PATRON	micro mg de N-NO ₂
	DE NITRITOS (cm ³) (5.4.3)	
0	0.00	0.00
1	0.10	0.05
2	0.20	0.10
3	0.40	0.20
4	0.60	0.30
5	1.00	0.50
6	2.00	1.00

7	2.50	1.25
8	4.00	2.00
9	6.00	3.00
10	10.00	5.00
11	12.00	6.00
12	15.00	7.50
13	18.00	9.00
14	20.00	10.00
15	22.00	11.00
16	25.00	12.50

Nota.- Correr un mínimo de 10 patrones eligiéndolos de acuerdo a la concentración de nitritos esperada en la muestra.

8.5 Determinación

8.5.1 Transferir la porción de muestra (8.2) a un tubo de Nessler o a un matraz volumétrico de 50 cm³ (6.1). Neutralizar a un pH aproximado de 7.0 con las soluciones de H₂SO₄ (5.3.1) utilizando potenciómetro o fenolftaleína (5.1.5) como indicador.

8.5.2 Adicionar 1 cm³ de solución de sulfanilamida (5.2.2), agitar varias veces el tubo de Nessler.

8.5.3 Permitir que la mezcla reaccione por más de 2 minutos pero no más de 8 minutos.

8.5.4 Adicionar 1 cm³ de NEDA (5.2.3), agitar varias veces el tubo de Nessler.

Revisar que el pH esté entre 1.9 y 2.5.

8.5.5 Aforar a 50 cm³, dejar reposar por lo menos 10 minutos pero no más de una hora; la presencia de nitritos desarrolla una coloración púrpura rojizo.

8.5.6 Ajustar el aparato a cero de absorbancia de la onda de 543 nm.

8.5.7 Leer en espectrofotómetro la absorbancia de la solución a 543 nm.

Utilizar la celda adecuada según la tabla 3.

TABLA 3

Longitud de paso de la luz de las celdas (cm)	Concentración de N-NO ₂ (mg/L)
1	2-250
2	2--6
10	2

8.6 Corrección por color

Si el color de la muestra pretratada persiste, puede interferir con la medición de la absorbancia.

Tratar el volumen igual de muestra como se describe en 8.2. En lugar de agregar las soluciones de sulfanilamida y NEDA, adicionar un cm³ de HCl al 10% y leer la absorbancia (AC).

Nota.- Se recomienda preparar blancos, patrones y muestras, mínimos, por duplicado.

9 EXPRESION DE RESULTADOS

9.1 Método de cálculo

9.1.1 Corregir la absorbancia de la muestra por medio de la ecuación:

$$A = A_M - A_B - A_C$$

Donde:

A = Absorbancia corregida.

A_M = Absorbancia de la muestra determinada.

A_B = Absorbancia del blanco (8.3).

AC= Absorbancia de la muestra empleada para corrección de color (8.6),
 en caso de muestras incoloras AC= 0.

9.1.2 Obtener los mg de N-NO₂ (m) interpolando en la curva de calibración
 usando la absorbancia (A).

Calcular la concentración con la siguiente fórmula:

$$\text{CN - NO}_2 = \frac{m}{v} \text{ -----}$$

Donde:

CN-NO₂ = Concentración de N-NO₂ en la muestra (mg/L).

m = mg de N-NO₂ leídos en la curva de calibración (8.4).

v = volumen de muestra utilizados en cm³.

9.1.3 Una concentración de 1mg/L de N-NO₂ equivale a una concentración de 3.29 mg/L de NO₂
 ó a 71.4 mmol/L de nitritos.

Expresar CN-NO₂ hasta la tercera cifra significativa (0.001 mg/L).

9.2 Precisión

9.2.1 Repetibilidad

La diferencia entre el valor obtenido por un analista y el promedio de una serie de determinaciones
 efectuadas por el mismo analista, para una misma muestra, no debe exceder de 5%.

9.2.2 Reproducibilidad

La diferencia entre el valor obtenido por un analista y el promedio de una serie de determinaciones
 efectuadas por diferentes laboratorios para la misma muestra, no debe exceder del 10%.

10 INFORME DE PRUEBA

El informe de la prueba incluye la siguiente información:

- Referencia a esta Norma Mexicana.
- Todos los detalles para la total identificación de la muestra.
- Detalles concernientes al almacenamiento de la muestra colectada previo a su análisis.
- Una declaración de la repetibilidad obtenida por el laboratorio cuando siguió este método.
- Los resultados y los métodos de expresión usados.
- Detalles de cualquier desviación del procedimiento especificado en esta norma o cualquiera otra
 circunstancia que pueda influir en el resultado.

11 APENDICE

EFFECTOS DE OTRA SUSTANCIAS SOBRE EL RESULTADO

SAL		MASA DE LA		EFFECTOS		SOBRE LA	
DETERMINACION**							
SUSTANCIA		CORRESPONDIENTE				SUSTANCIA* EN mg	
Mn=0.00 mg	MN=1.00 mg	Mn=10.0 mg					
MAGNESIO	ACETATO	1000	0.00	0.00	-0.07		
POTASIO	CLORURO	100	0.00	0.00	-0.07		
POTASIO	CLORURO	1000	0.00	-0.03	-0.13		
SODIO	CLORURO	100	0.00	0.00	-0.02		

SODIO	CLORURO	1000	0.00	-0.01	-0.13			
BICARBONATO	SODIO	6 100 (HCO3)	0.00	+0.03	+0.01			
BICARBONATO	SODIO	12 200 (HCO3)	0.03	+0.03	+0.06			
NITRATO	POTASIO	1000 (N)	0.00	0.00	-0.06			
AMONIO	CLORURO	100 (N)	0.00	-0.01	-0.03			
CADMIO	CLORURO	100	0.00	-0.03	-0.03			
ZINC	ACETATO	100	0.00	-0.04	0.00			
MANGANESO	CLORURO	100	0.00	+0.04	-0.03			
FIERRO (III)	CLORURO	10	0.00	+0.04	-0.03			
FIERRO (III)	CLORURO	100	0.00	-0.06	-0.51			
COBRE	ACETATO	100	-0.06	-0.06	-0.07			
ALUMINIO	SULFATO	100	0.00	0.00	-0.03			
SILICATO	SODIO	100 (SiO2)	0.00	0.00	-			
UREA -	100	0.00	+0.04	-0.09				
TIOSULFATO	SODIO	100 (S2O3)	0.00	-0.03	-0.82			
TIOSULFATO	SODIO	1000 (S2O3)	0.00	0.00	-0.77			
CLORO	-	2 (Cl2)	0.00	-0.22	-0.25			
CLORO	-	20 (Cl2)	-0.01	-0.01	-2.81			
CLORAMINA	-	2 (Cl2) -	-0.06	-0.07				
CLORAMINA	-	20 (Cl2)	-0.01	-0.30	-2.78			
CLORHIDRATO DE HIDROXIL AMONIO		100	0.00	0.00	-0.01			
POLIFOSFATO DE SODIO (HEXAMETAFOSFATO)		50	0.00	-0.03	-			
0.82								
POLIFOSFATO DE SODIO (HEXAMETAFOSFATO)		500	0.00	-0.80	-			
8.10								

* Masa de la sustancia es la porción de prueba. Se da como el elemento o compuesto, a menos que se indique otra cosa entre parentesis.

** Los efectos máximos. Suponiendo que no haya interferencia son: 0.00 0.02 mg; 1.00 0.08 mg 10.00 0.14 mg (límite de confianza del 95%).

NOTA.- Para efectos de la NMX estos valores son indicativos y no deben considerarse como cuantitativos.

12 BIBLIOGRAFIA

- FERTIMEX A523/ 3/060227

CONTAMINACION DEL AGUA- Determinación de nitrógeno nitroso-Método colorimétrico.

- ISO 6777-1984 Water Quality-Determination of nitrite-Molecular absorption spectrometric method.

- Standards Methods for the examination of water and wastewater.

14 edition, 15th edition, 1980 y 16th edition 1985.

APHA-AWWA-WPCF.

Washington D.C 20 005.

- EPA Method 3541 Nitrogen-Nitrite-Spectrometric.

Strickland, J.D.H y T.R. Parsons. A practical Handbook of seawater analysis.

- Fisheries Research board. Ottawa Canadá 1972.

- NMX-Z-012 Muestreo para la inspección por atributos.

13 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

La concordancia de esta Norma Mexicana con la Norma Internacional ISO 6777 es parcial. El principio del método y algunas de las condiciones establecidas en el procedimiento son idénticas. Difieren en el uso de algunos reactivos, en la concentración de otros y en algunas indicaciones del procedimiento.

México, D.F., Febrero 11, 1987

LA DIRECTORA GENERAL DE NORMAS.

LIC. CONSUELO SAEZ PUEYO.

Fecha de aprobación y publicación: Febrero 11, 1987