



**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN
AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-079-1986)**

**WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF NITRATE IN
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**

0 INTRODUCCIÓN

El nitrato es una de las formas de nitrógeno de mayor interés en las aguas naturales, residuales y residuales tratadas, se presenta generalmente a nivel de trazas en el agua de superficie, pero puede alcanzar niveles elevados en las subterráneas.

El nitrato se encuentra sólo en pequeñas cantidades en las aguas residuales domésticas, pero en el diluyente de las plantas de tratamiento biológico desnitrificante, el nitrato puede encontrarse en concentraciones de hasta 30 mg de nitrato como N/L. El nitrato es un nutriente esencial para muchos autótrofos fotosintéticos, y en algunos casos ha sido identificado como el determinante del crecimiento de estos.

Una concentración alta de nitratos es indicio de una etapa mayor de mineralización de los compuestos nitrogenados. En las aguas de algunos pozos suele encontrarse cantidades apreciables de nitratos, lo que es objetable desde el punto de vista sanitario.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece dos métodos de prueba para la determinación de nitratos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

2.1 Método de reducción con cadmio cuperizado

El nitrato (NO_3^-) siempre se reduce cuantitativamente a nitrito (NO_2^-) en presencia de cadmio (Cd). Este método emplea gránulos de cadmio, disponible comercialmente, tratado con sulfato de cobre (CuSO_4) y empacado en columna de vidrio.

El nitrito producido se determina entonces por diazotización de la Sulfanilamida acoplada con dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina para formar un azo compuesto altamente colorido que se mide espectrofotométricamente o colorimétricamente.

Para determinar la presencia de nitritos en la muestra y realizar las correcciones necesarias se puede hacer un análisis sin el paso de reducción.

Este método es aplicable en el intervalo de concentraciones entre 0,01 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ a 1,0 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. El método se recomienda especialmente para niveles de nitrato por debajo de 0,1 mg N/L , donde otros métodos carecen de la sensibilidad adecuada.

2.2 Método de sulfato de brucina

La brucina es un complejo que reacciona con los nitratos bajo condiciones ácidas y temperatura elevada para producir un complejo de color amarillo. Generalmente las muestras deben ser diluidas para obtener una concentración de nitrógeno de nitratos en el intervalo de concentraciones de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L. La intensidad del color desarrollado es función del tiempo y la temperatura; ambos factores deben ser cuidadosamente controlados.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma mexicana se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

3.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.3 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se realizará en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

3.4 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

3.5 Blanco

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

3.6 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

3.7 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.8 Descarga

Resultado de la acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.9 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.10 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.11 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

3.12 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

3.13 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de en que se lleva a cabo el método.

3.14 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de en que se lleva a cabo el método.

3.15 Material de referencia



Material o sustancia en el cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

3.16 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.17 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

3.18 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.19 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.20 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.21 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.22 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.23 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.24 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.25 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

3.26 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

3.27 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

3.28 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

3.29 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- \bar{x} es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;
- $t_{\alpha/2}$ es el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %;
- s es la desviación estándar de la muestra;
- n es el número de réplicas, y
- x es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

3.30 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

3.31 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

4 EQUIPOS Y MATERIALES

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

4.1 Equipo

Generales.

4.1.1 Equipo colorimétrico. Se requiere uno de los siguientes equipos:

4.1.1.1 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 nm a 900 nm y equipado con celdas de 5 cm y/o 1 cm de paso óptico de luz.

4.1.1.2 Fotómetro equipado con un filtro que tenga transmitancia máxima cercana a 540 nm (reducción con cadmio cuperizado) y 410 nm (sulfato de brucina).

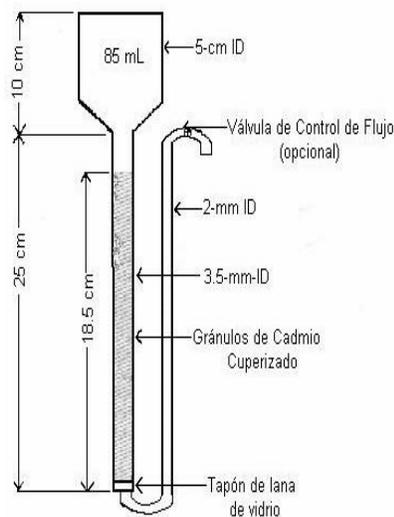
4.1.2 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

- Método de reducción con cadmio cuperizado.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- 4.1.3 Columna de reducción. Adquirir la columna o construirla (ver figura 1) a partir de una pipeta volumétrica de 100 mL, eliminando la porción superior. La columna se puede construir también a partir de 2 piezas acopladas de tubos de vidrio: Acoplar un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro interior (di) y 10 cm de longitud a otro de 3,5 mm di y 25 cm de longitud. Añadir una llave de teflón para controlar la velocidad del flujo.



Columna de Reducción

FIGURA 1.- Columna de reducción

- Método de sulfato de brucina.
- 4.1.4 Baño de agua con agitación para mantener temperatura de ebullición del agua.

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe ser clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

5 REACTIVOS Y PATRONES

5.1 Reactivos

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

Agua. Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

- Método de reducción con cadmio cuperizado

5.1.1 Gránulos de cadmio cuperizado. Lavar 25,0 g de gránulos malla 40 a 60 de cadmio (ver inciso 5.1.18) con ácido clorhídrico (6 N) (ver inciso 5.1.17) y enjuagarlos con agua. Colocar el cadmio en 100 mL de la disolución de sulfato de cobre (ver inciso 5.1.22) agitar durante 5 min o hasta que palidezca parcialmente el color azul. Decantar y repetir la operación con sulfato de cobre fresco hasta iniciar el desarrollo de un precipitado coloidal de color café. Limpiar generosamente a chorro de agua y retirar todo el cobre precipitado.

5.1.2 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

5.1.3 Ácido fosfórico (H_3PO_4)

5.1.4 Sulfanilamida ($4\text{-(H}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$)

5.1.5 N-(1-naftil) etilendiamina dihidroclorada

5.1.6 Cloruro de amonio (NH_4Cl)

5.1.7 Sal sódica del ácido etilendiamintetracético (EDTA)

5.1.8 Hidróxido de amonio concentrado (NH_3OH)

5.1.9 Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

5.1.10 Oxalato de sodio anhidro ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

5.1.11 Permanganato de potasio (KMnO_4)

5.1.12 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

- 5.1.13 Nitrato de potasio (KNO_3)
- 5.1.14 Cloroformo (CHCl_3)
- 5.1.15 Nitrito de sodio (NaNO_2)
- 5.1.16 Hidróxido de sodio (NaOH)
- 5.1.17 Ácido clorhídrico 6 N (HCl)
- 5.1.18 Gránulos de cadmio metálico malla 40 a 60
- 5.1.19 Reactivo de color. Pesar aproximadamente y con precisión 10,0 g de sulfanilamidamida (ver inciso 5.1.4) y añadirla a 800 mL de agua adicionando 100 mL de ácido fosfórico (ver inciso 5.1.3). Después de disolver completamente la sulfanilamidamida, pesar aproximadamente y con precisión 1,0 g de N-(1-naftil) etilendiamina dihidroclorada (ver inciso 5.1.5) y adicionarla, mezclar hasta disolver y aforar a 1 L con agua. La disolución es estable hasta por un mes cuando se almacena en un frasco oscuro y en refrigeración.
- 5.1.20 Disolución de EDTA en buffer amonio/amoniaco: Pesar aproximadamente y con precisión 13,0 g de cloruro de amonio (ver inciso 5.1.6) y 1,7 g de EDTA (ver inciso 5.1.7) y diluir en 900 mL de agua. Ajustar el pH a 8,5 con hidróxido de amonio concentrado (ver inciso 5.1.8) y aforar a 1 L.
- 5.1.21 Disolución diluida de EDTA en buffer de amonio/amoniaco: Tomar una alícuota de 300 mL de la disolución de EDTA en buffer amonio/amoniaco (ver inciso 5.1.20) y aforar a 500 mL con agua.
- 5.1.22 Disolución de sulfato de cobre al 2 %: Pesar aproximadamente 20,0 g de sulfato de cobre pentahidratado (ver inciso 5.1.9), disolver en 500 mL de agua y aforar a 1 L.
- Método de sulfato de brucina
- 5.1.23 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- 5.1.24 Arsenito de sodio (NaAsO_2)
- 5.1.25 Ácido clorhídrico (HCl).
- 5.1.26 Ácido sulfanílico ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)
- 5.1.27 Cloruro de sodio (NaCl)

- 5.1.28 Sulfato de brucina [(C₂₃H₂₆N₂O₄)₂ H₂SO₄ 7H₂O]
- 5.1.29 Disolución de ácido sulfúrico: Añadir 500 mL de ácido sulfúrico concentrado a 125 mL de agua. Enfriar a temperatura ambiente. Mantener el frasco bien tapado para evitar la adsorción de humedad atmosférica.
- 5.1.30 Disolución de arsenito de sodio: Pesar aproximadamente pero con precisión 5 g de arsenito de sodio y llevar a 1 L con agua.
- 5.1.31 Disolución de cloruro de sodio: Pesar aproximadamente pero con precisión 300 g de cloruro de sodio. Disolver y aforar a 1 L con agua.
- 5.1.32 Disolución de brucina-ácido sulfanílico. Disolver 1,0 g de sulfato de brucina y 0,1 g de ácido sulfanílico en aproximadamente 70 mL de agua caliente. Añadir 3,0 mL de ácido clorhídrico concentrado, enfriar y aforar a 100 mL. Esta solución es estable durante varios meses. El color rosa que desarrolla lentamente no afecta la utilidad de la disolución. Almacenar en botella oscura y en refrigeración.
- 5.2 Patrones
- Método de reducción con cadmio cuperizado
- 5.2.1 Disolución de oxalato de sodio (0,05 N). Pesar aproximadamente y con precisión 3,350 g de oxalato de sodio, disolver en agua y aforar a 1 L.
- 5.2.2 Disolución de permanganato de potasio (0,05 N): Pesar aproximadamente y con precisión 1,60 g de permanganato de potasio (ver inciso 5.1.11) disolver y aforar a 1 L con agua. Guardar en un frasco ámbar y dejarlo reposar por una semana. Sin agitar decantar el sobrenadante con mucho cuidado evitando el paso de cualquier sedimento. Valorar la disolución cada vez que se utilice.
- 5.2.2.1 Valoración de la disolución de permanganato de potasio (ver inciso 5.2.2): Pesar con aproximaciones de 0,1 mg varias muestras de 100 a 200 mg de oxalato de sodio anhidro (ver inciso 5.1.10). Colocar las muestras en matraces Erlenmeyer de 500 mL, adicionar a cada una 100 mL de agua y agitar para disolver. Agregar 10 mL de ácido sulfúrico (1:1) y calentar en seguida a 80°C - 92°C. Inmediatamente titular con la disolución madre de permanganato de potasio (ver inciso 5.2.2) a ser valorada, hasta llegar a un color rosa tenue que persista hasta 1 min. La temperatura no debe ser menor de 85°C. Si es necesario durante la titulación mantenga con calentamiento el matraz a titular; 100 mg consumen alrededor de 6 mL de disolución madre de permanganato de potasio. Llevar un blanco de agua y

ácido sulfúrico.

$$\text{Molaridad de el } KMnO_4 = \frac{gNa_2C_2O_4}{(A - B) \times 0.33505}$$

donde:

- A son los mL consumidos por muestra;
B son los mL consumidos por el blanco, y
Normalidad de $KMnO_4 = 5 \times$ Molaridad de $KMnO_4$

- 5.2.3 Disolución madre de nitratos ($100 \mu\text{g/mL}$ de $N\text{-NO}_3^-$): Secar aproximadamente 1 g de nitrato de potasio (ver inciso 5.1.13) en una estufa a 105°C por 24 h. Pesar aproximadamente y con precisión 0,7218 g de nitrato de potasio diluir en agua y aforar a 1 L, $1,00 \text{ mL} = 100 \mu\text{g}$ $N\text{-NO}_3^-$. Después de valorar, preservar la disolución con 2 mL de cloroformo (ver inciso 5.1.14), la disolución es estable al menos por 6 meses. Almacenar en una botella color ámbar y en refrigeración.
- 5.2.4 Disolución estándar intermedia de nitratos ($10,0 \mu\text{g/mL}$ de $N\text{-NO}_3^-$): Tomar una alícuota de 100 mL de la disolución madre de nitratos (ver inciso 5.2.3) y aforar a 1 L, con agua; $1,00 \text{ mL} = 10,0 \mu\text{g}$ $N\text{-NO}_3^-$. Preservar la disolución con 2 mL de cloroformo, la disolución es estable por 6 meses.
- 5.2.5 Disolución madre de nitritos. Pesar aproximadamente y con precisión 1,232 g de nitrito de sodio (ver inciso 5.1.15) diluir en agua y aforar a 1 L; $1,00 \text{ mL} = 250 \mu\text{g}$ de $N\text{-NO}_2^-$, preservar con 1 mL de cloroformo.
- 5.2.5.1 Valoración de la disolución madre de nitritos. Agregar en este orden las siguientes alícuotas: 50,0 mL de disolución de permanganato de potasio (0,05 N) estandarizado (ver inciso 5.2.2), 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.1.12) y 50,0 mL de la disolución madre de nitritos (ver inciso 5.2.5) Para adicionar la disolución madre de nitritos, sumergir la punta de la pipeta, debajo de la superficie de la disolución de permanganato de potasio y ácido sulfúrico y adicionar la disolución madre de nitritos. Agitar suavemente y calentar a $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ en una parrilla. Eliminar el color del permanganato de potasio con las adiciones necesarias de alícuotas de 10 mL de la disolución de oxalato de sodio anhidro (0,05 N) (ver inciso 5.2.1). Valorar el exceso de oxalato de sodio anhidro con permanganato de potasio (0,05 N) identificando el punto final con la presencia de un color rosa opaco. Llevar un blanco durante todo el proceso.

- Cálculos de N-NO_2^- contenidos en la disolución patrón de nitritos.

$$A = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F}$$

donde:

- A son los mg N-NO_2^- / mL en la disolución madre de nitrito de sodio;
- B son los mL totales usados de permanganato de potasio;
- C es la normalidad del permanganato de potasio estandarizado;
- D son los mL totales adicionados del estándar reductor (oxalato de sodio);
- E es la normalidad del estándar reductor (oxalato de sodio), y
- F son los mL de la disolución madre de nitrito de sodio (50 mL).

- 5.2.6 Disolución estándar intermedia de nitritos. Para preparar la disolución estándar intermedia de nitritos, calcular el volumen G de la disolución madre de nitritos requerida para la disolución estándar intermedia de nitritos, de acuerdo a la siguiente fórmula:

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

Tomar una alícuota del volumen calculado en G (aproximadamente 50,0 mL) y aforar a 250 mL con agua. 1,00 mL = 50,0 μg N. Preparar diariamente.

- 5.2.7 Disolución estándar de trabajo de nitritos I. Tomar una alícuota con pipeta volumétrica de 10 mL de la disolución estándar intermedia de nitritos (ver inciso 5.2.6) y aforar a 1 L; 1,00 mL = 0,500 μg de N. Preparar diariamente.

- 5.2.8 Disolución estándar de trabajo de nitritos II. Tomar una alícuota de 50 mL con pipeta volumétrica de disolución estándar intermedia de nitritos (ver inciso 5.2.6) y aforar a 500 mL con agua libre de nitrato; 1 mL = 5 μg N-NO_2^-

- Método de sulfato de brucina

- 5.2.9 Disolución madre de nitratos (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de N-NO_3^-). Secar



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

aproximadamente 1 g de nitrato de potasio (ver inciso 5.1.13) en una estufa a 105°C por 24 h. Pesar aproximadamente y con precisión 0,7218 g de Nitrato de Potasio diluir en agua y aforar a 1 L, 1,00 mL = 100 µg N-NO₃⁻. Preservar la disolución con 2 mL de cloroformo, la disolución es estable al menos por 6 meses.

- 5.2.10 Disolución estándar intermedia de nitratos (1,0 µg/mL de N-NO₃⁻). Tomar una alícuota de 10 mL de la disolución madre de nitratos (ver inciso 5.2.3) y aforar a 1 L, con agua; 1,00 mL = 1,0 µg N-NO₃⁻. Preservar la disolución con 2 mL de cloroformo, la disolución es estable por 6 meses.

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 6.1 Recolectar 500 mL de muestra en frascos de vidrio o polietileno.
- 6.2 Si la muestra presenta turbiedad, filtrarlas a través de un filtro de 0,45µm.
- 6.3 Los análisis deben realizarse lo más pronto posible. Se puede almacenar hasta por 48 h a 4°C. Para un periodo mayor, preservar con 2 mL de ácido sulfúrico/L y almacenar a 4°C. Sin embargo cuando la muestra es preservada con ácido, no es posible determinar nitritos y nitratos individualmente.

7 CONTROL DE CALIDAD

- 7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:
- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
 - Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
 - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;

- g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
- h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 7.3 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

8 CALIBRACIÓN

Todos los datos de calibración deben quedar asentados en la bitácora.

- 8.1 Calibración del espectrofotómetro:
- 8.1.1 Encender el espectrofotómetro y estabilizarlo de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
 - Método de reducción con cadmio cuperizado
- 8.2 Empleando la disolución estándar intermedia de N-NO_3^- , preparar las disoluciones de trabajo en el intervalo de concentraciones de 0,05 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ a 1 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Medir 0,5 mL, 1,0 mL, 2,0 mL, 5,0 mL y 10,0 mL y aforar a 100 mL en matraces volumétricos
- 8.2.1 Transferir una alícuota de cada disolución de trabajo en la celda de 1 cm y medir su absorbancia a 543 nm.
 - 8.2.2 Efectuar la reducción de los estándares exactamente como se describe para muestras (ver inciso 9.1). Comparar al menos un estándar de nitritos con un estándar de nitratos reducido a la misma concentración para verificar la eficiencia de la columna de reducción.
 - 8.2.3 Desarrollo de color: Seguir el mismo procedimiento que las muestras (ver inciso 9.4).
 - Método de sulfato de brucina



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- 8.3 Empleando la disolución estándar intermedia de N-NO_3^- , preparar las disoluciones de trabajo en el intervalo de 0,01 a 1,0 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Medir 1,0, 2,0, 4,0, 7,0 y 10,0 mL y llevar a 10 mL.
- 8.3.1 Desarrollo de color. Seguir el mismo procedimiento que las muestras (ver inciso 9.2).
- 8.3.2 Transferir una alícuota de cada estándar en la celda de 1,0 cm y medir su absorbancia a 410 nm.
- 8.4 Verificación de la calibración de la balanza analítica.

9 PROCEDIMIENTO

- 9.1 Método de reducción con cadmio cuperizado
 - 9.1.1 Preparación de la columna de reducción. Insertar un tapón de lana de vidrio o algodón en la base de la columna de reducción y llenar con agua. Añadir suficientes gránulos de cadmio cuperizado (ver inciso 5.1.1) para empacar una columna de 18,5 cm. Mantener el nivel de agua por encima de los gránulos de cadmio cuperizado para evitar burbujas de aire. Lavar la columna con 200 mL de disolución EDTA en buffer amonio/amoniaco (ver inciso 5.1.19). Activar la columna haciéndole pasar, a velocidad de 7 a 10 mL/min, 100 mL o más de una disolución compuesta por 25% de estándar de 1,0 mg de $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ y 75% de disolución de EDTA en buffer amonio/amoniaco.
 - 9.1.2 Ajuste de pH de las muestras. Si es necesario ajustar el pH de las muestras entre 7 y 9, con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. Esto asegura un pH de 8,5 después de añadir la disolución de EDTA en buffer amonio/amoniaco.
 - 9.1.3 Reducción de la muestra: Medir con pipeta volumétrica la alícuota de la muestra (25 ml) o menor según sea requerido y llevar a 100 ml con la disolución EDTA en buffer amonio/amoniaco. Vertir la muestra mezclada en la columna (ajustar el flujo a una velocidad de 7 mL/min a 10 mL/min) y colectarla, descartando los primeros 25 mL. Colectar el resto en el matraz de muestra original. No es necesario lavar la columna entre muestras, sino cuando las columnas no son reutilizadas durante varias horas, vertir 50 mL de disolución diluida de EDTA en buffer amonio/amoniaco por la parte superior y dejarla pasar a través del sistema. Almacenar la columna de cadmio cuperizado en esta disolución y no permitir que se seque.

9.1.4 Medición y desarrollo del color. Tan pronto como sea posible y no más de 15 min. después de la reducción, añadir 2,0 mL de reactivo de color (ver inciso 5.1.19) a una alícuota de la muestra reducida de 50,0 mL y mezclar. Después de 10 min y antes de 2 h. Medir la absorbancia a 543 nm contra un blanco de reactivos

NOTA.- Si la concentración de NO_3^- excede el intervalo de la curva (aproximadamente 1 mg N- NO_3^- /L), usar el sobrante de muestra reducida para hacer una dilución apropiada y analizar nuevamente.

9.1.5 Reactivar los gránulos cadmio cuperizado como se indica en el inciso 5.1.1 cuando la eficiencia de reducción está por debajo del 75 % aproximadamente.

9.2 Método de sulfato de brucina

9.2.1 Si la muestra contiene cloro residual libre, remover por adición de una gota (0,05mL) de disolución de arsenito de sodio por cada 0,10 mg de cloro y mezclar.

9.2.2 Filtrar la muestra para remover turbiedad.

9.2.3 Transferir una alícuota de 10 mL de muestra o una alícuota diluida a 10 mL, al tubo de reacción.

9.2.4 Colocar en la gradilla los tubos de reacción necesarios incluyendo un tubo para el testigo y patrones.

9.2.5 Colocar la gradilla en un baño de agua fría y añadir 2,0 mL de la disolución de cloruro de sodio a cada tubo. Mezclar y añadir 10,0 mL de disolución de ácido sulfúrico (ver inciso 5.1.29). Mezclar y enfriar.

9.2.6 Si se desarrolla color o turbiedad sacar los tubos y leer los testigos de muestra contra el testigo de reactivos a 410 nm.

9.2.7 Colocar la gradilla en el baño de agua fría y añadir 0,5 mL del reactivo brucina - ácido sulfanílico (ver inciso 5.1.32) Mezclar y colocar la gradilla en el baño de agua en ebullición manteniendo la temperatura de ebullición. Después de 20 min exactamente sacar los tubos y sumergirlos en agua fría.

9.2.8 A temperatura ambiente, leer los patrones y muestras contra el testigo de reactivo a 410 nm.

10 CÁLCULOS

- 10.1 Método de reducción con cadmio cuperizado
- 10.1.1 Obtener una curva de calibración graficando la absorbancia contra la concentración de N-NO_3^- de los estándares. Calcular las concentraciones de la muestra directamente de la curva de calibración. Reportar como miligramos de N por litro (la suma de N-NO_3^- más N-NO_2^-) a menos que la concentración de N-NO_2^- se determine y reste separadamente.
- 10.1.2 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y asegurarse de obtener el coeficiente de correlación aceptable.
- 10.1.3 Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración representada por la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

donde:

- m es la pendiente;
b es la ordenada al origen;
Y es la absorbancia, y
X es la concentración ($\text{mg N-NO}_3^-/\text{L}$).

- 10.1.4 Reportar $\text{mg N-NO}_3^-/\text{L}$ con la precisión correspondiente.
- 10.2 Método de sulfato de brucina
- 10.2.1 Obtener una curva de calibración graficando la absorbancia contra la concentración de N-NO_3^- de los estándares. Calcular las concentraciones de la muestra directamente de la curva de calibración. Reportar como miligramos de N por L (la suma de N-NO_3^- más N-NO_2^-) a menos que la concentración de N-NO_2^- se determine y reste separadamente.
- 10.2.2 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y asegurarse de obtener el coeficiente de correlación aceptable.
- 10.2.3 Reportar $\text{mg N-NO}_3^-/\text{L}$ con la precisión correspondiente.

11 INTERFERENCIAS



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-079-SCFI-2001
19/22

- 11.1 La materia suspendida en la columna restringirá el flujo de la muestra. Para muestras turbias, seguir el procedimiento indicado en el inciso 6.2.
- 11.2 La eficiencia en la reducción se ve afectada por la presencia de hierro, cobre u otros metales.
- 11.3 Las grasas y aceites cubrirán la superficie del cadmio. Es posible eliminarlas por pre-extracción con un disolvente orgánico (por ej. hexano).
- 11.4 El cloro residual puede interferir al oxidar la columna de cadmio, reduciendo su eficiencia. Verificar las muestras para cloro residual.
- 11.5 Todos los agentes fuertemente oxidantes o reductores, y altas concentraciones de materia orgánica interfieren.
- 11.6 El efecto de la salinidad se elimina adicionando cloruro de sodio a los estándares y blancos.
- 11.7 Las muestras turbias deben filtrarse antes del análisis para eliminar interferencias de partículas.
- 11.8 Si las muestras tienen color o si las condiciones de prueba causan una coloración extraña, esta interferencia debe corregirse analizando una muestra bajo las mismas condiciones, pero en ausencia del reactivo de brucina.

12 SEGURIDAD

- 12.1 No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión, por lo que cada sustancia química debe tratarse como potencialmente peligrosa para la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 12.2 Estos métodos puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.
- 12.3 El ácido sulfúrico concentrado es un compuesto químico altamente corrosivo y debe manipularse con cuidados extremos. La adición del ácido sulfúrico al agua produce una reacción exotérmica fuerte y debe realizarse muy lentamente.



- 12.4 Cuando se trabaje con las sustancias químicas descritas en este método, se deben tener las condiciones de seguridad apropiadas. Usar ropa de protección como: batas de algodón, guantes y lentes de seguridad.
- 12.5 La preparación de todos los reactivos debe efectuarse en la campana de extracción.
- 12.6 El sulfato de brucina y el arsenito de sodio son tóxicos, evitar el contacto directo.

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 13.2 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden ser descargadas en el mismo sistema.

14 BIBLIOGRAFÍA

- NOM-001-ECOL-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 6 de enero de 1997.
- NOM-008-SCFI-1993 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
- NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.



- NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
- NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- Method 4500-NO₃⁻, "Nitrogen-Nitrate", Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, DC 20005, 19th Edition., 1995, pp. 4-85 a 4-91.
- Wood, E.D., F.A.J. Armstrong & F.A. Richards. 1967. Determinación de nitratos en agua de mar a través de reducción por cadmio-cobre a nitritos. J. Mar. Biol. Assoc. U.K. 47:23
- U.S. Environmental Protection Agency. 1979. Métodos para análisis químicos de agua y desechos, Método 353.3. U.S. Environmental Protection Agency., Washington D.C.
- Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

15 **CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

**MÉXICO D.F., A
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

MIGUEL AGUILAR ROMO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-079-SCFI-2001
22/22

JADS/AFO/DLR/MRG

NMX-AA-079-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN
AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-079-1986)**

**WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF NITRATE IN
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**



P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA



- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.

- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES
Campus Monterrey.

- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.

- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE
POZOS

- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.

- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.

- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.

- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE
C.V.

- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.

- NOVAMANN, S.A. DE C.V.
Laboratorio Control Químico.

- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.

- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.

- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.



- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química;
Instituto de Geofísica;
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-079-SCFI-2001

| Número del capítulo | | Página |
|----------------------------|--|---------------|
| 0 | Introducción | 1 |
| 1 | Objetivo y campo de aplicación | 1 |
| 2 | Principio del método | 2 |
| 3 | Definiciones | 2 |
| 4 | Equipo y materiales | 7 |
| 5 | Reactivos y patrones | 9 |
| 6 | Recolección, preservación y almacenamiento de muestras | 14 |
| 7 | Control de calidad | 15 |
| 8 | Calibración | 15 |
| 9 | Procedimiento | 17 |
| 10 | Cálculos | 18 |
| 11 | Interferencias | 19 |
| 12 | Seguridad | 20 |
| 13 | Manejo de residuos | 21 |
| 14 | Bibliografía | 21 |
| 15 | Concordancia con normas internacionales | 22 |