

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA  
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESTUDIO COMPARATIVO DE METODOS ANALITICOS  
PARA LA DETERMINACION DE NITRATOS EN AGUAS

M. R. Bernal Rioboo y M. F. Olea Serrano

*Palabras clave:* Agua potable, nitratos.

*Key word:* drinking water, nitrates.

RESUMEN

Se ha realizado una puesta a punto y estudio comparativo de los métodos analíticos propuestos por la Legislación española para la determinación de ión Nitrato en aguas potables y el método ionométrico que utiliza electrodo selectivo de nitratos. El resultado de este estudio es favorable a la utilización del método ionométrico al ser más preciso y de mayor fiabilidad.

SUMMARY

A comparative study has been made between methods for determining the presence of  $\text{NO}_3^-$  in drinking water, that proposed by Spanish legislation, and the ionometric method which uses a selective nitrate electrode.

The result of this study ours the use of the ionometric method as being the most precise and of greater reliability.

INTRODUCCION

La calidad del agua puede modificarse al variar la composición de la misma debido al aumento o disminución de sus parámetros, algunos de los cuales deberán ser comprobados diariamente. Esta periodicidad en los análisis está perfectamente regulada por la legislación de la mayoría de los países. En nues-

tro país el Real Decreto 14-23-1982 de 13 de Junio, aprueba la "reglamentación técnico sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de aguas potables de consumo público". En los parámetros señalados como "orientadores de calidad" se indica que no se aceptarán más de 25 mg/l de ión nitrato y ausencia total de nitritos y a su vez los "niveles tolerables" de estos mismos iones están situados para los nitratos en un máximo de 50 mg/l y 0,1 mg/l para los nitritos.

Los métodos oficiales de análisis a seguir para la determinación de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  se han publicado con fecha de 30 de agosto de 1979 (BOE n.º 208). Aquí se recogen dos métodos para la determinación del nitrato: "9 a) Método colorimétrico y 9 b) Método ultravioleta".

Estos dos métodos se han comprobado en este trabajo y se han utilizado como referencia del método ionométrico.

El ión nitrato prácticamente no origina sales poco solubles en consecuencia, la mayoría de las técnicas analíticas utilizadas para su identificación y determinación se basan en su capacidad oxidativa.

Con brucina en medio sulfúrico concentrado se origina un derivado de color rojo intenso que pasa a anaranjado y se estabiliza en amarillo.

HOATHER y col. (1), han desarrollado un método rápido para la determinación de nitratos, realizando la lectura en la región UV del espectro a 210 nm y señalan la interferencia de diversos iones a concentraciones relativamente elevadas como es el caso de Fe(III), Pb(II), Mo(VI), Cr(III),  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , etc.

La interferencia de la materia orgánica, posiblemente presente en la muestra, se compensa con una lectura a 275 nm. Restando las absorbancias, se obtiene un cálculo más exacto del contenido en nitratos de la muestra.

WETERS y col. (2), han revisado y puesto a punto los electrodos de ión selectivo que son cada vez más empleados al responder generalmente de forma rápida y reproducible a las modificaciones de la concentración de la especie química problema. Este método ha sido ampliamente utilizado por numerosos autores. Así LANGMUIR y col. (3) comparan el método ionométrico con el de la brucina, encontrando menor número de interferencias en el primero, de igual modo TAUCHNITZ y col. (4) han realizado estudios comparativos entre métodos colorimétricos e ionométricos sin encontrar diferencias apreciables en los resultados. Por último citar que recientemente se ha puesto a punto por MUROS GUADIX y col. (5), en nuestro Departamento, la técnica ionométrica aplicada con posterioridad en el presente trabajo.

## PARTE EXPERIMENTAL.-

### *Material y métodos.*

- Espectrofotómetro UV-V, Perkin-Elmer, mod. 551 S.
- pH M 84, Research pH meter.
- Electrodo de calomelanos 945-102, mod. K 710.
- Electrodo selectivo de  $\text{NO}_3^-$ , Metrohm, mod. EA-301 -  $\text{NO}_3^-$

### Reactivos.

Nitrato potásico, ácido clorhídrico, sulfato sódico, ácido acético, acetato sódico, cloruro sódico, brucina, ácido sulfanílico, cloruro mercuríco, ácido sulfúrico.

### Comprobación de los métodos espectrofotométricos.

#### 1.º Espectrofotometría UV

Se ha seguido el método aconsejado por la legislación alimentaria española. La disolución de partida es de una concentración de 0,7218 g/l de  $\text{KNO}_3$  (0,4430 g/l de  $\text{NO}_3^-$ ).

La disolución de  $\text{NO}_3^-$  presenta en la región UV del espectro un máximo a 220 nm.

Se observa un máximo rendimiento de la absorbancia a pH 2 alcanzado con HCl 1 N.

La comprobación de la Ley de Beer demuestra que se cumple para valores comprendidos entre 3,61 y 28,88 g/l de  $\text{NO}_3^-$  (Fig. 1) y el error fotométrico

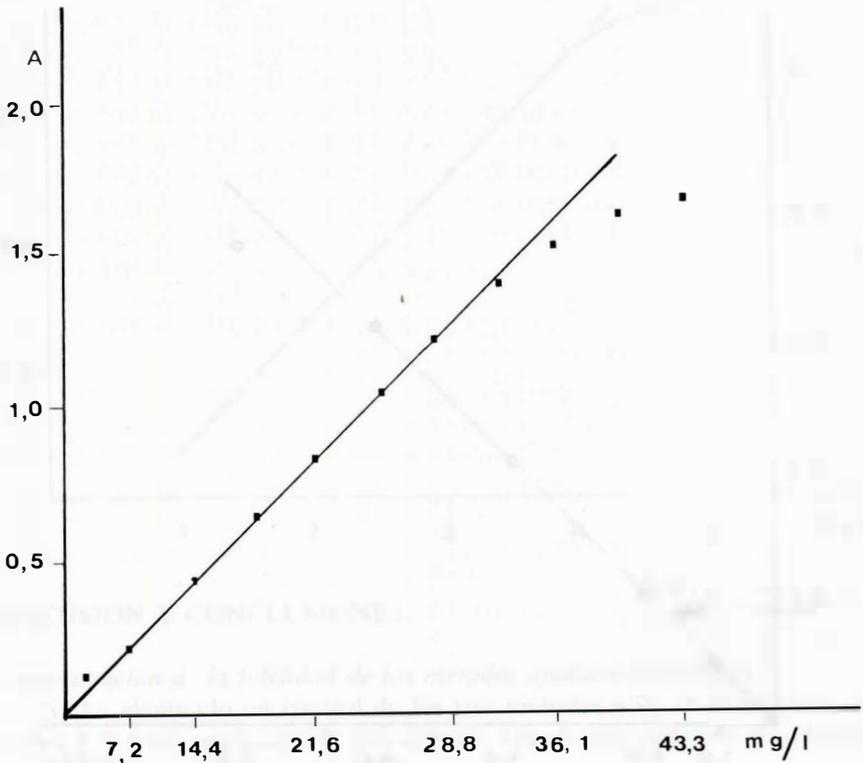


FIG 1

mínimo, calculado según la representación de Ringbom se presenta para valores comprendidos entre 7,22 y 28,88 g/l. La absorbividad molar deducida en las condiciones de trabajo, a partir de los valores de absorbancia obtenidos en la Ley de Beer, presenta un valor medio de  $E_{220}=2815,84 \text{ M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ .

## 2.º Espectrofotometría en región visible.

El anión  $\text{NO}_3^-$  reacciona en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con disolución de brucina y origina un derivado que presenta en la región visible del espectro un máximo a 410 nm.

En el presente trabajo se ha comprobado tanto la técnica descrita en el BOE n.º 208 de agosto de 1979 como la que recoge la AOAC en su XXX edición de 1980.

Según la primera técnica la Ley de Beer se cumple en el rango de 1 a 6 mg/l (Fig. 2). El error fotométrico mínimo se encuentra entre 2 y 6 mg/l y la absorbividad molar calculada presenta un valor de  $E_{410}=6493,5 \text{ M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ .

Según la técnica aconsejada por AOAC la Ley de Beer a 410 nm se cumple para valores comprendidos entre 1,96 y 5,90 mg/l, en este rango se encuen-

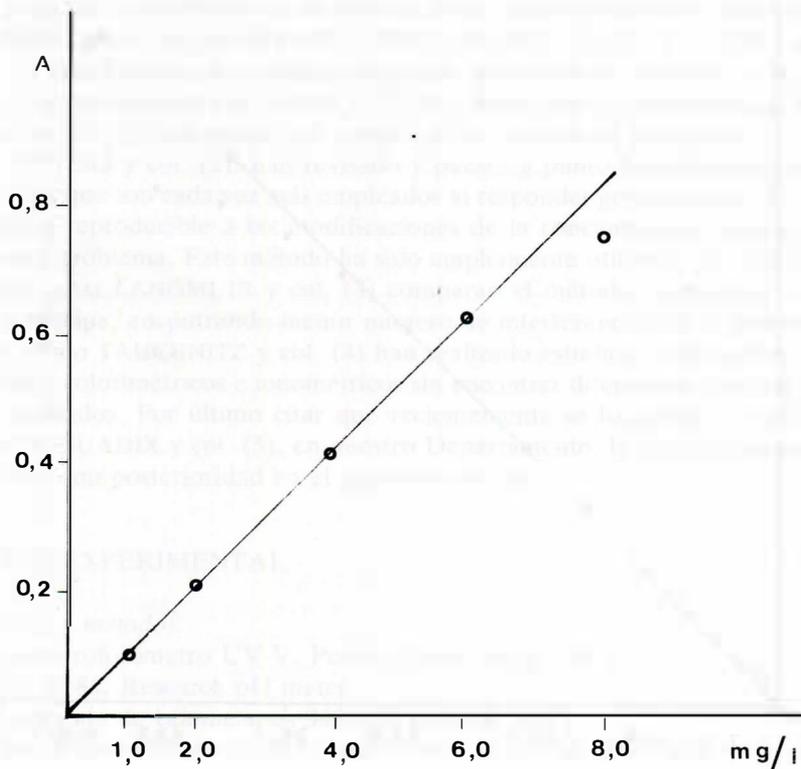


FIG 2

tra el error fotométrico mínimo, calculado según el método de Ringbom. La absorbividad molar en las condiciones de trabajo resulta ser:  $E_{410} = 7080 \text{ M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ .

#### Comprobación del método ionométrico.

Se ha puesto a punto un método ionométrico con electrodo selectivo de ión  $\text{NO}_3^-$ , para la determinación del citado ión en disolución acuosa. La respuesta potencial/concentración es lineal para valores comprendidos entre  $9 \times 10^{-2}$  y  $9 \times 10^{-5} \text{ M/l}$  ( $5,58$  a  $5,58 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$ ) (Fig. 3). El cálculo para concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  menores en agua, se realiza mediante el método de la adición simple.

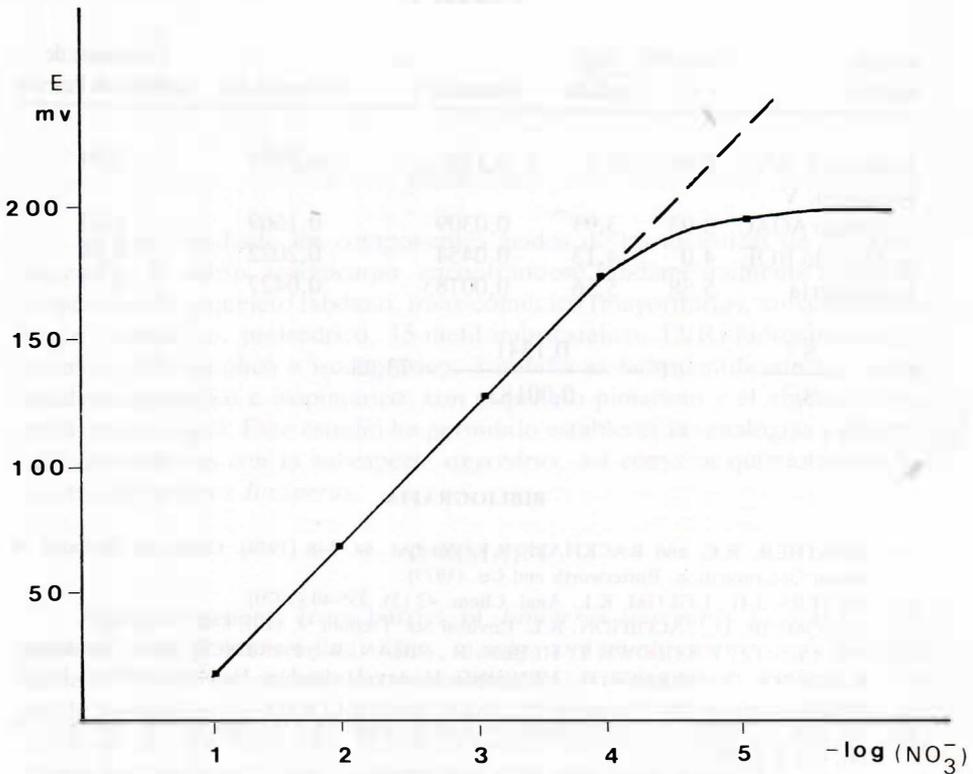


FIG 3

#### DISCUSION Y CONCLUSIONES.-

##### Comprobación de la fidelidad de los métodos analíticos estudiados.

Se ha efectuado un control de los tres métodos a fin de determinar cuál es más fiel y así proceder a la elección del mismo para aplicarlo a la determinación de  $\text{NO}_3^-$  en aguas de bebida.

A partir de disoluciones de concentración conocida y efectuando un número de medidas igual a 11, a fin de realizar el test estadístico que permita deducir si las dispersiones en las medidas de concentración de nitrato en disolución acuosa según los métodos espectrofotométricos en relación al método ionométrico son o no iguales. Se ha partido del hecho de que dichas concentraciones se hallan distribuidas según una ley normal, de tal forma los valores del estadístico de contraste  $s_a^2/s_b^2$  que a continuación figuran quedan en todos los casos fuera del intervalo de contraste (0,3, 2,98) correspondiente a un nivel de confianza del 95%. En consecuencia la técnica analítica de menos dispersión en los resultados es el método ionométrico.

**TABLA I**

Método analítico	Conc. $\text{NO}_3^-$ mg/l		Varianza ( $s^2$ )	Desviación (s)	Coeficiente de variación de Pearson
	$\bar{x}$	$\bar{x}$ hallado			
Espectrof. UV	8,86	10,4	0,1341	0,3475	3,34
Espectro. V					
— Método AOAC	3,93	3,94	0,0309	0,1669	4,23
— Método BOE	4,0	4,13	0,0454	0,2022	4,89
Ionometría	5,58	5,56	0,00183	0,0427	0,77

$$F = \frac{S_a^2}{S_b^2}$$

$$F = \frac{0,1341}{0,00183} = 73,23$$

**BIBLIOGRAFIA**

- (1) HOATHER, R.C. and RACKHAM, R.F. *Analyst*, 84, 548 (1959). Citado en *Hanbook of Anion Determination*. Butterworth and Co. (1979).
- (2) WETERS, J.H.; UGLGM. K.L. *Anal. Chem.* 42 (3), 335-40 (1970).
- (3) LANGMUIR, D.; JACOBSON, R.L. *Environ Sci. Technol.* 4, (10), 834- (1970).
- (4) TAUCHNITZ, J. KOLOWS, I.; HEBER, R.; PIHAN, W.; PARTISCH, M.; SCHNABEL, R.; KIEPEL, G.; WERNER, G.; HENNING, H. *Acta Hydrochim. Hidrobiol.* (10) (4), 311-21 (1982).
- (5) MUROS GUADIX, P.; OLEA SERRANO, M.F. GARCIA VILLANOVA, R. *Ars Phar.* 25 (4), 415-20 (1984).
- (6) RODIER, J. *Análisis de las aguas*, Ed. Omega (1981).