

Comparación analítica de los métodos ultravioleta selectivo y test spectroquant 1.14773.0001 en la determinación del ión nitrato en aguas tratadas¹

Analytical comparison of test methods spectroquant ultraviolet 1.14773.0001 selective in the determination of nitrate ion in treated waters

Comparaçãõ analítica de métodos de ensaio spectroquant ultravioleta 1.14773.0001 selectiva na determinaçãõ de ião de nitrato em águas tratadas

Fecha de recepción: abril de 2013
Fecha de aprobación: agosto de 2013

Carlos Alberto Severiche Sierra²
Pablo Gregorio Barreto Martinez³

Resumen

La meta de un análisis químico de aguas es generar resultados correctos y confiables, siendo la comparación de métodos uno de los aspectos más importantes para conseguir este propósito; además, constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos. La determinación de ion nitrato en aguas es una de las metodologías analíticas más discutidas que se conoce en el ámbito científico técnico del análisis de aguas, dado los procedimientos complejos con los que se cuentan, la gran posibilidad de encontrar sustancias interferentes y los rangos de concentración limitados que presentan las diferentes técnicas. En la presente investigación, se hizo el cotejo de dos métodos analíticos, el UV selectivo y el test spectroquant 1.14773.0001, para la determinación del ión nitrato en aguas tratadas. El objetivo fue confirmar correctamente la aplicación de los métodos para el análisis de aguas; las muestras analizadas se tomaron de la red de agua potable de la ciudad de Cartagena de Indias, donde para ambos métodos se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud.

Palabras clave: agua, nitrato, spectroquant, ultravioleta.

Abstract

The goal of a chemical analysis of water is to generate accurate and reliable results, comparison of methods being one of the most important aspects to achieve this purpose, in addition, is a key factor for the provision of analytical services. The determination of nitrate ion in water is one of the most discussed analytical methods known in the scientific technical analysis of water, given the complex procedures which include the possibility of finding large interfering substances and the concentration ranges limited to present various techniques. In the present investigation was the

1 Artículo de investigación.

2 Docente Catedrático de la Universidad de Cartagena, Especialista Grado Superior Laboratorio de Calidad de Aguas de la Empresa Aguas de Cartagena SA ESP, docente catedrático e investigador del Grupo de Investigaciones en Sistemas Ambientales y Materiales GISAM de la Universidad Tecnológica de Bolívar. Cartagena, Colombia. Contacto: cseveriches@gmail.com

3 Químico Farmacéutico, especialista Grado Superior del Laboratorio de Calidad de Aguas, Aguas de Cartagena SA ESP. Cartagena, Colombia. Contacto: pbarreto@acuacar.com

comparison of two analytical methods, Selective UV and 1.14773.0001 Spectroquant Test for the determination of nitrate ion in water treated, the aim was to confirm the correct application of the methods for water analysis, the samples were taken from the drinking water network of the city of Cartagena de Indias, where both methods were found satisfactory precision and accuracy.

Keywords: water, nitrate, Spectroquant ultraviolet.

Resumo

O objetivo de uma análise química da água é gerar resultados precisos e confiáveis, a comparação de métodos, sendo um dos aspectos mais importantes para alcançar este objetivo, além disso, é um fator chave para a prestação de serviços de análise. A determinação do íon de nitrato na água é um dos métodos analíticos mais discutidos conhecidos na técnica de análise científica de água, tendo em conta os procedimentos complexos, que incluem a possibilidade de encontrar grandes de substâncias interferentes e as gamas de concentrações limitam a apresentar várias técnicas. Na presente investigação foi a comparação de dois métodos analíticos, UV seletiva e 1.14773.0001 Teste Spectroquant para a determinação de íons nitrato na água tratada, o objetivo foi confirmar a correcta aplicação dos métodos de análise de água, as amostras foram tomadas a partir da rede da cidade de Cartagena de Indias, onde ambos os métodos foram encontrados precisão e exatidão satisfatórias água potável.

Palavras-chave: água, nitrato, ultravioleta spectroquant.

Introducción

El crecimiento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento demográfico mundial, al rápido desarrollo económico y social, a la urbanización acelerada y a las mejoras en el nivel de vida y de los ecosistemas circundantes (Cheng, 2009) (Sarabia, 2011). El control de la potabilidad y la calidad del agua son muy importantes, ya que este es el medio de transporte de todas las sustancias y compuestos tanto biológicos como fisicoquímicos (Arboleda, 200).

Para llevar a cabo la inspección, vigilancia y control, es necesario realizar un seguimiento de las características fisicoquímicas y microbiológicas del proceso de potabilización de agua y del producto terminado, con el fin de compararlos con los valores normativos (Simanca, 2010) (EPA, 2007) (Larios, 2009).

El nitrato es uno de los analitos que hace parte de la caracterización de la calidad del agua, es una

especie química frecuente en las aguas superficiales y subterráneas. La contaminación de acuíferos por la presencia de este ión es un hecho en creciente estudio desde hace varios años (Kanfi, 1983). Se requiere tomar medidas para limitar la magnitud y velocidad del aporte de nitratos a la masa acuosa del planeta. Su uso en fertilizantes es vital para los alimentos, pero si se realiza de manera excesiva en menos de dos décadas (Larios, 2009). Por otra parte, es conocido que por múltiples y versátiles mecanismos, los nitritos en medios diferentes y en presencia de substratos portadores del grupo amino dan lugar a la formación de compuestos nitrosos, especies con capacidad cancerígena probada (Pacheco, 2007).

La reglamentación colombiana especifica los criterios y los valores respectivos para evaluar las condiciones físicas, químicas y microbiológicas de las aguas destinadas para consumo humano a través de la resolución 1575 de 2007, y establece como valor máximo admisible 10 mg/L para el ion nitrato (Ministerio de la Protección Social, 2007);

otros países establecen 45 mg/L en Estados Unidos, 55 mg/L en Europa 7 y 45mg/L en Argentina (EPA, 2007).

La determinación de nitratos en aguas es compleja, debido a las sustancias interferentes y a los intervalos de concentración limitados que presentan las diferentes técnicas (Pacheco, 1997). Entre los métodos que aparecen en la bibliografía para la cuantificación de nitratos, se pueden citar: cromatografía iónica, espectro fotométrico ultravioleta selectivo, ión electrodo selectivo de nitrato, automatizado de reducción de hidracina y reducción de cadmio que también puede ser automatizado (Belgrano, 2003).

Los nitratos son medidos por ultravioleta a una longitud de onda de 220 nm, pero a esta misma longitud de onda, la materia orgánica presente en las muestras también puede absorber, por lo que se mide a una longitud de onda de 275 nm para corregir el valor de nitrato. Sin embargo, esta corrección es empírica, dado que las concentraciones de materia orgánica pueden variar de un agua a otra (APHA-AWWA-WPCF, 2011).

En el presente trabajo se llevó a cabo la comparación de dos métodos de determinación de ión nitrato en muestras de aguas: el método espectrofotométrico ultravioleta selectivo (UV) y el método test spectroquant (spectroquant); se evaluó la aplicabilidad y veracidad de los resultados de los kits Spectroquant en las condiciones del laboratorio, la comparación se hizo contra el método de referencia UV selectivo. Las técnicas comparadas se diferencian en su especificidad, ya que el UV no es un método específico para la determinación de ión nitrato en agua y debe ser utilizado con muestras que tengan pocas interferencias como es el caso de las aguas tratadas.

Materiales y métodos

El método original trabajado es el 4500-NO₃⁻ B. APHA-AWWA-WEF (2012), contenido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition [y el kit Spectroquant

1.14773.0001 suministrado por Merck para la cuantificación de nitratos (2008).

Los métodos son aplicables a aguas de bajo contenido de materia orgánica, especialmente agua potable. Están dirigidos fundamentalmente a verificar el cumplimiento de la legislación vigente para agua para consumo humano.

La comparación analítica consistió en analizar la misma muestra por los dos métodos seleccionados y por los dos equipos en funcionamiento, posteriormente, a esto se le aplicó un análisis estadístico donde se detallaron las semejanzas y diferencias.

Las muestras fueron tomadas del monitoreo diario de la red de agua potable de Cartagena y fueron inmediatamente refrigeradas, procesándolas dentro de las 24 horas siguientes; en ambos métodos se trabajó en dos equipos: Genesys - 2 de Milton Roy, y en un Helios α de Thermo Electron Corp. Se utilizó patrón certificado marca Hach, cuya concentración es de 4.43 mg/L NO⁻³. Se utilizaron blancos de reactivo para establecer el cero del equipo en cada método, tratándolos de la misma manera que a las muestras. En el método, UV selectivo, se tomaron 50 ml de la muestra previamente filtrada, adicionándole 1 ml de HCl 1N, agitando para homogenizar. Se dejó reposar por 5 minutos, seguidamente, la muestra se llevó a celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico y se leyeron los nitratos en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 220 nm, de forma contigua, se leyó a 275 nm, para ver las interferencias (APHA-AWWA-WPCF, 2012).

Cuando se empleo el método spectroquant, en un tubo de ensayo seco se adicionó una cucharada a ras de reactivo 1° y luego 5 mL de reactivo 2°. Se agitó vigorosamente hasta lograr la total disolución de reactivo 1° en reactivo 2°, a continuación se tomaron 1.5 mL de la muestra previamente filtrada y se añadió de forma cuidadosa al tubo de ensayo pues la reacción es exotérmica, por 30 min aproximadamente y en celdas de vidrio de 10 mm de paso óptico se llevó al espectrofotómetro y se leyó a una longitud de onda de 525 nm [12].

Resultados y discusiones

Las principales interferencias son materia orgánica disuelta, surfactantes, nitrito y cromo hexavalente, pueden interferir al igual que hidróxidos y carbonatos en contenidos superiores a 1000 mg CaCO₃/L. No obstante, las interferencias más comunes se deben a la turbiedad y a la materia orgánica y pueden atenuarse mediante filtración o adición de HCl 1N, respectivamente. Este último, también previene las interferencias de hidróxidos y carbonatos (test nitratos 1.14773.0001 NO₃ spectroquant, 2008).

A efectos de comparar y caracterizar ambos métodos, se realizaron análisis estadísticos e inferenciales. Determinando el contenido de nitrato en la misma muestra por los dos métodos. En el análisis estadístico, los datos fueron procesados con el Software Microsoft Excel en combinación con el Software estadístico Statgraphics¹.

En la tabla 1, se muestran los datos promedio de concentración de ión nitrato en mg/L obtenidos por los dos métodos y por los dos equipos para muestras de agua de la red de distribución de agua potable de Cartagena de Indias, evidenciando a simple vista unas diferencias entre métodos y similitudes en los resultados de los equipos; para lo cual se realizó el ejercicio de encontrar las variables estadísticas descriptivas para los dos métodos por ambos equipos, como se muestra en la tabla 2, de forma resumida, qué datos se agrupan o se dispersan.

Equipo	GENESYS-2		HELIOS α	
	UV	Spectroquant	UV	Spectroquant
Total muestras				
23	1.21	2.41	1.23	2.51

Tabla 1. Concentración promedio de ión nitrato en mg/L obtenidos por los dos métodos y por los dos equipos

Fuente: elaboración propia

La prueba-t, evalúa la hipótesis de que las medias son igual a 0, contra la hipótesis alterna de que la

media es no igual a 0.0. Debido a que el valor-P para esta prueba es menor que 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula con un 95.0% de confianza. Como la población estudiada sigue una distribución normal y el tamaño es relativamente pequeño, se utiliza este análisis discriminante; como se ilustra en la tabla 3 para el método UV y para el método spectroquant los datos de la prueba se esbozan en la tabla 4.

Método	UV		Spectroquant	
	GENESYS-2	HELIOS α	GENESYS-2	HELIOS α
Media	1,24	1,25	2,43	2,51
Error típico	0,08	0,07	0,01	0,07
Mediana	1,28	1,28	2,49	2,53
Moda	0,69	0,09	2,39	2,72
Desviación estándar	0,48	0,44	0,46	0,48
Varianza de la muestra	0,23	0,2	0,21	0,19
Rango	1,75	1,66	1,41	1,56
Mínimo	0,5	0,42	1,75	1,7
Máximo	2,25	2,08	3,16	3,26
Suma	49,64	49,86	97,28	100,36
N	40	40	40	40
Nivel de confianza (95,0 %)	0,15	0,14	0,15	0,14

Tabla 2. Variables estadísticas descriptivas para los dos métodos por ambos equipos

Fuente: elaboración propia

El nivel de concentración media de nitratos por ambas técnicas arrojó diferencias significativas, por defecto, con el valor límite superior de 10 mg/L, establecido por el Ministerio de la Protección Social, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia, para aguas tratadas. Los coeficientes de variabilidad —desviación estándar/media— para ambos métodos son semejantes, 0,45 para el UV, y 0,47 para el spectroquant. El UV se presenta un poco más estable a las diferencias de concentración. Se

1 Software de Estadística Statgraphics Centurion XV version 2008.

aplicó la prueba t por parejas, o sea que se analizó la diferencia entre cada par de determinaciones dadas por los dos métodos. Los resultados obtenidos para esta prueba se muestran en la tabla 3 y 4. Se puede observar que no hay diferencias significativas entre las dos varianzas, a un nivel de confianza del 95%.

Método	UV	
	GENESYS-2	HELIOS α
Equipo		
Media	1,24	1,25
Varianza	0,07	0,2
Observaciones	1,28	40
Coefficiente de correlación de Pearson	0,09	0,09
Desviación estándar	0,99	0,1
Diferencia hipotética de la media	0	0
Grados de libertad	39	39
Estadístico t	-128,72	-115,7
P(t<=t) una cola	0	0
Valor Crítico de t (una cola)	1,68	1,68
P(t<=t) dos colas	0	0
Valor Crítico de t (dos colas)	2,02	2,03

Tabla 3. Prueba t para media de muestras emparejadas, ambos equipos para método UV

Fuente: elaboración propia

En definitiva, los resultados para el método UV selectivo están por debajo de los resultados del test spectroquant. De igual forma, los métodos no presentan diferencias en resultados con respecto a los equipos.

Método	Spectroquant	
	GENESYS-2	HELIOS α
Equipo		
Media	2,43	2,51
Varianza	0,21	0,19
Observaciones	40	40

Tabla 4. Prueba t para media de muestras emparejadas, ambos equipos para método spectroquant

Fuente: elaboración propia

El rechazo de la hipótesis nula indica que ambos métodos presentan valores para las concentraciones medias de nitratos, que difieren significativamente entre sí, para un nivel de confianza del 95%. Para comparar la precisión de ambos métodos, se llevó a cabo la prueba F. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

Método	UV		Spectroquant	
	GENESYS-2	HELIOS α	GENESYS-2	HELIOS α
Equipo				
Media	1.24	1.25	2.43	2.51
Varianza	0.23	0.20	0.21	0.19
Observaciones	40	40	40	40
Grados de Libertad	39	39	39	39
F	1.09	1,01		
P(F<=t) una cola	0.39	0,48		
Valor Crítico de F (una cola)	1.7	1.7		

Tabla 5. Prueba f para varianzas de dos muestras, ambos equipos para los dos métodos.

Fuente: elaboración propia

Se puede observar que no hay diferencias significativas entre las dos varianzas, a un nivel de confianza del 95%.

Conclusiones

De forma detallada, las conclusiones que se extraen del presente estudio, se pueden puntualizar de la siguiente manera:

- El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la espectrofotometría y la colorimetría. Esta herramienta proporciona una técnica fiable y rápida.
- La comparación propuesta presenta características adecuadas de desempeño, por lo que puede definirse como un método preciso, veraz —no presenta sesgo significativo—, con un adecuado intervalo de concentración y

una incertidumbre baja. Estas características permiten que él mismo se ajuste al propósito para el cual fue diseñado, el cual consiste en la determinación de nitratos en muestras de aguas tratadas. La precisión evaluada en repetitividad y reproducibilidad en ambos equipos para los dos métodos fue satisfactoria, con coeficientes de variación inferiores al 10%. La exactitud de los dos métodos es buena, porque el coeficiente de variación en las lecturas del patrón certificado, no superó el 10%. Las técnicas utilizadas permiten una buena interpretación de los resultados y se corroboran entre sí.

- De acuerdo con los resultados obtenidos, el método de análisis de nitratos en agua por UV selectivo y spectroquant se ajusta al uso propuesto y es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio de calidad de aguas, de la empresa aguas de Cartagena SA ESP, además se vuelve un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, al estar este parámetro acreditado ante el Ideam, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.

Referencias bibliográficas

- APHA-AWWA-WPCF. (2012). *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*. 22th Edition pp. 4-122 y 4-123, método 4500-NO₃.
- Arboleda, J. (2000). *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Editorial Mc Graw Hill: Colombia.
- Blanch, N. y Joeques, S. (1997). *Estadística aplicada a la investigación*. 6ta. ed. Universidad Nacional de Córdoba: Argentina.
- Belgrano R., Colasurdo, V. y Díaz O. (2003). Métodos Ultravioleta Selectivo y de reducción con Hidracina en la determinación del ión nitrato en aguas subterráneas. *Quím Nova*, 26(5).
- Cheng, H., Hu, Y. and Zhao, J. (2009). Meeting China's Water Shortage Crisis: Current Practices and Challenges. *Environmental Science and Technology Journal*, 43(2), 240-244.
- EPA. (2007). Part III, 40 CFR, Part 122, 136 et al. *Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act: national Primary Drinking Water regulations; and National Secondary Drinking Water Regulations; Analysis and Sampling Procedures; Final Rule*.
- Kanfi Y., Ronen D. and Magaritz, M. (1983). Nitrate trends in the Coastal Plain aquifer of Israel. *Journal of Hydrology*, 66, 66-331.
- Larios, L. (2009). Contaminación del agua por nitratos: significación sanitaria. *Revista archivo médico de camaguey*, 13(2) 23-32.
- Luis Potosí, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(2) 103-113.
- Ministerio de la Protección Social, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2007). *Resolución número 2115, por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua de consumo humano*. Colombia.
- Pacheco, J. and Cabrera, A. (1997). Groundwater Contamination by Nitrates in the Yucatan Peninsula-Mexico, *Hydrogeology Journal*, 5(2) 47-53.
- Sarabia, I. (2011). Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San
- Simanca, M., Álvarez, B. y Paternina, R. (2010). Calidad física, química y bacteriológica del agua envasada en el municipio de Montería. *Temas Agrarios*, 15, (1) 71-83.
- Test Nitratos 1.14773.0001 NO₃ Spectroquant. (2008). Acceso: 20 de julio de 2008. Recuperado de: <http://photometry.merck.de>