



# NORMA TÉCNICA

L5.138

Jan/1978  
9 PÁGINAS

Determinação de nitrito em águas - método da sulfanilamida e  
N-(1-Naftil) etilenodiamina: método de ensaio

**Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**  
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345  
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP  
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

[http: // www.cetesb . sp . gov . br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB

L5.138

DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM ÁGUAS

MÉTODO DA SULFANILAMIDA E N-(1-NAFTIL) ETILENODIAMINA

SUMÁRIO

	Páginas
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Aparelhagem.....	2/4
3 Execução do ensaio.....	4/7
4 Resultados.....	7
Anexo A .....	a/1
Anexo B .....	b/1

INTRODUÇÃO

Das formas bioquimicamente interconvertíveis do ciclo do nitrogênio, as que tem maior interesse no estudo da água e de águas residuárias são o nitrato, o nitrato, a amônia e o nitrogênio orgânico.

Nitrito é uma forma intermediária do N, que pode resultar tanto da oxidação da amônia pelos Nitrosomonas em condições aeróbicas, como da redução de nitratos em condições anaeróbicas. Dificilmente a concentração de nitritos em águas naturais ou em águas residuárias passa de 1 mg/l, e em geral as águas naturais tem menos de 0,1 mg/l. Sendo o nitrito um redutor muito empregado no abastecimento industrial, como inibidor, pode vir a contaminar cursos d'água.

O método usual de determinação de nitrito é o da diazo-copulação, empregando sulfanilamida e N - (1-naftil) etileno diamina, podendo também ser usado o método de ácido sulfanílico, ou o método espectrofotométrico no ultravioleta.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de nitritos em amostras de águas naturais em geral, águas de abastecimento, águas residuárias domésticas e industriais e águas de mar.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de concentrações de nitritos de 0,01 mg/l NO<sub>2</sub> em N até 0,1 mg/l NO<sub>2</sub> em N, empregando tubo de 1/2" para leituras espectrofotométricas. Para concentrações superiores é necessário diluir a amostra.

## 2 APARELHAGEM

### 2.1 Vidraria, materiais e equipamentos

2.1.1 Balões volumétricos, tipo pyrex, classe A, 1000 ml, 250 ml.

2.1.2 Balões volumétricos, tipo pyrex, classe B, 50 ml.

2.1.3 Pipetas volumétricas, tipo pyrex, classe A, volumes diversos.

2.1.4 Pipetas volumétricas, tipo pyrex, classe B, volumes diversos.

2.1.5 Erlenmeyers, tipo pyrex, 250 ml.

2.1.6 Funil de vidro, diâmetro 70 mm.

2.1.7 Espectrofotômetro, para uso a 543 nm.

2.1.8 Acessórios do espectrofotômetro:

- tubos calibrados, 10 mm ( ou de 1/2").

NOTA: Ver em anexo, cuidados com o espectrofotômetro.

### 2.2 Reagentes

2.2.1 Água destilada isenta de nitritos: a 1 litro de água destilada adicionar um cristal de  $\text{KMnO}_4$ , p.a., e uma lentilha de NaOH, p.a. Redestilar em sistema de vidro tipo pyrex, e descartar os primeiros 50 ml de destilado. Coletar a porção de destilado isenta de permanganato. Testar com reagente ortotoluidina, que reage com permanganato, resultando composto de coloração amarela.

2.2.2 Reagente orto-toluidina (preparar cada 6 meses): dissolver 1,35 g de  $(\text{C}_2\text{H}_3-4-\text{NH}_2-3-\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$  em 500 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Adicionar esta solução, com agitação constante, a uma mistura de 350 ml de água destilada e 150 ml HCl p.a., conc. Guardar em frasco ambar, a temperatura ambiente. Evitar contato com borracha. Evitar inalação, ingestão e contato com a pele.

2.2.3 Solução ácido clorídrico 1 + 3: acrescentar 750 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1), devagar e pelas paredes do frasco, a 250 ml de HCl, conc., p.a.

2.2.4 Suspensão de hidróxido de alumínio: dissolver 125 g de sulfato de alumínio e potássio,  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , p.a., ou sulfato de alumínio e amônio,  $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , p.a., em 1 litro de água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Aquecer a 60°C e adicionar 55 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc., lentamente e com agitação. Deixar a mistura em repouso por 1 hora, transferi-la para um becher de 2 litros, e lavar o precipitado várias vezes por adição de água destilada isenta de nitritos (2.2.1), mistura e decantação, até que os testes indiquem ausência de amônio, cloreto, nítrito e nitrato. Remover o máximo de sobrenadante possível, restando a solução concentrada.

2.2.5 Reagente sulfanilamida (estabilidade de alguns meses): dissolver 5 g  $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ , p.a., em uma mistura de 50 ml HCl conc. e 300 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Diluir a 500 ml com água destilada isenta de nitritos (2.2.1).

2.2.6 Solução dicloreto de N - (1-naftil) etilenodiamina (estabilidade de 1 mês).

Dissolver 500 mg  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , p.a., em 500 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Guardar em frasco ambar. Descartar se aparecer coloração marrom intensa.

2.2.7 Solução permanganato de potássio 0,05N, padronizada: dissolver 1,6 g  $\text{KMnO}_4$ , p.a., em 1000 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Aquecer até a fervura e manter à temperatura pouco inferior à da ebulição por 1 hora. Filtrar por lã de vidro. Transferir o filtrado para frasco ambar de tampa esmerilhada, bem lavado com mistura sulfocrômica. Refiltrar e repadronizar se aparecer depósito de  $\text{MnO}_2$ .

- Padronização: pesar 3 porções de 100 a 200 mg (precisão  $\pm 0,1$  mg) de oxalato de sódio anidro,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , p.a., e colocar em bechers de 400 ml.

Adicionar a cada becher 100 ml de água destilada isenta de nitritos (2.2.1), e mexer para dissolver o oxalato.

Adicionar a cada becher 10 ml de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 + 1 e aquecer imediatamente a 90 - 95°C.

Titular cada becher rapidamente com a solução de permanganato, com agitação, até que se forme a cor rosa clara do ponto final, que persista por pelo menos 1 minuto. Ter o cuidado de não deixar a temperatura baixar a menos de 85°C.

Efetuar um branco com água destilada isenta de nitritos (2.2.1).

Para cada solução de oxalato:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{(A - B) 0,06701}$$

onde: A = ml solução  $\text{KMnO}_4$  gastos na titulação

B = ml solução  $\text{KMnO}_4$  gastos na titulação da prova em branco.

A normalidade da solução de  $\text{KMnO}_4$  é a média das normalidades encontradas.

2.2.8 Solução oxalato de sódio 0,05N, padrão primário: dissolver 3,350 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , p.a., padrão primário, em água destilada isenta de nitritos (2.2.1), e completar para 1000 ml com água destilada isenta de nitritos, em balão volumétrico.

2.2.9 Solução-estoque de nitrito, padronizada: dissolver 1,232 g  $\text{NaNO}_2$ , p.a., (que permaneceu em dessecador por 24 horas) em água destilada isenta de nitritos (2.2.1), e diluir a 1000 ml. Manter o frasco bem fechado.

NOTA: Utilizar, de preferência, um frasco de reagente novo, cada vez que for preparado novo reagente.

- Padronização: pipetar 50,00 ml de solução de  $\text{KMnO}_4$  0,05N padrão (2.2.7), 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e 50,00 ml de solução-estoque de nitrito num Erlenmeyer de 250 ml com tampa, tendo o cuidado de imergir a pipeta contendo nitrito no líquido.

Misturar e aquecer a 70 - 80°C em chapa elétrica.

Adicionar solução de oxalato de sódio 0,05N padrão (2.2.8) em porções de 10 ml, até desaparecer a cor do permanganato.

Titular o excesso de oxalato de sódio com solução  $\text{KMnO}_4$  0,05N padrão (2.2.7) até o ponto final rosa claro.

Efetuar um branco com água destilada isenta de nitrito (2.2.1), e fazer as correções necessárias.

$$\text{mg/l NO}_2 \text{ em N} = \frac{[(B \times C) - (D \times E)]7}{V}$$

onde: B = volume total de solução  $\text{KMnO}_4$  0,05N padrão (2.2.7) empregado

C = normalidade da solução  $\text{KMnO}_4$  empregada

D = volume total de solução de oxalato empregado

E = normalidade da solução de oxalato empregada

V = volume de solução-estoque de nitrito.

2.2.10 Solução intermediária de nitritos (preparar diariamente): diluir um volume.

$$V = \frac{12,5}{\text{mg/l N - NO}_2 \text{ da solução 2.2.9}} \text{ ml}$$

de solução-estoque padronizada (2.2.9) a 250 ml em balão volumétrico, com água destilada isenta de nitritos (2.2.1). 1,00 ml = 50  $\mu\text{g N - NO}_2$ . Guardar em geladeira.

2.2.11 Solução-padrão de nitrito (preparar diariamente): diluir 10,00 ml da solução intermediária de nitrito (2.2.10) a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada isenta de nitritos (2.2.1). Preparar 2 litros 1,00 ml = 0,500  $\mu\text{g NO}_2$ .

2.2.12 Membrana filtrante, 0,45  $\mu\text{m}$ .

2.2.13 Papel de filtro, Whatman 41.

### 3 EXECUÇÃO DO ENSAIO

#### 3.1 Princípio do método

Ocorre diazotação da sulfanilamida pelo nitrito em condições ácidas. O sal de diazônio formado reage com N - (1-naftil) etilenodiamina, formando-se um composto roxo avermelhado, cuja intensidade é lida a 540 nm, em espectrofotômetro.

#### 3.2 Interferentes

3.2.1 Material em suspensão interfere, e é removido por filtração através de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ .

3.2.2 A cor interfere, e é removida por tratamento da amostra com hidróxido de alumínio.

3.2.3 A alcalinidade interfere quando superior a 600 mg/l. A interferência é eliminada através do ajuste de pH.

3.2.4 O cloro residual e o tricloreto de nitrogênio interferem, embora seja pouco provável que nitrito, cloro residual e tricloreto de nitrogênio ocorram simultaneamente. Verificar, em separado, a presença de cloro residual e de tricloreto de nitrogênio.

3.2.5 O tricloreto de nitrogênio confere uma falsa coloração vermelha, quando se adicionam os reagentes na ordem comum. O método minimiza a interferência do tricloreto de nitrogênio, através da mudança na sequência de adição de reagentes.

3.2.6 Interferem os ions: antimonioso, aurico, bismuto, fêrrico, chumbo, mercuroso, prata, cloroplatinato, metavanadato, porque precipitam nas condições do teste.

3.2.7 Ion cúprico interfere, porque cataliza a reação de decomposição do sal de diazônio, da reação de diazo-copulação.

3.2.8 Oxidantes e redutores em geral interferem.

### 3.3 Coleta de amostras

3.3.1 As amostras para determinação de nitritos são coletadas em frasco de vidro tipo pyrex ou plástico. O volume necessário é 200 ml.

3.3.2 Amostras não analisadas imediatamente se preservam por até 24 horas por refrigeração a 4°C.

### 3.4 Procedimento

3.4.1 Ajuste do espectrofotômetro.

3.4.1.1 Ligar o aparelho e permitir um aquecimento durante 20 minutos.

3.4.1.2 Ajustar o comprimento de onda em 543 nm.

3.4.1.3 Ajustar o zero, colocando o ponteiro em transmitância zero, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.

3.4.1.4 Encher um tubo com líquido de referência até a metade, coloca-lo no aparelho e fechar a tampa (ver itens 3.4.2.9 e 3.4.3.2).

3.4.1.5 Ajustar a transmitância em 100%.

3.4.2 Processamento da amostra.

3.4.2.1 Se a amostra apresentar material em suspensão, filtrar 200 ml através de filtro de 0,45  $\mu$ m, e utilizar 50 ml do filtrado, ou um volume menor diluído a 50 ml.

3.4.2.2 Se a amostra apresentar cor e turbidez, clarificar pela adição de 2 ml de suspensão de hidróxido de alumínio (3.3) a 100 ml de amostra, e filtrar por papel Whatman 41. Desprezar a primeira porção de filtrado.

3.4.2.3 Num Erlenmeyer colocar 50 ml de amostra (ou de amostra filtrada, ou de amostra clarificada), ou um volume menor diluído a 50 ml em balão volumétrico.

OBS: Se a amostra contiver tricloreto de nitrogênio, processar a amostra observando a seguinte ordem: 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.4.2.3, 3.4.2.4, 3.4.2.7, 3.4.2.5, 3.4.2.8.

3.4.2.4 Ajustar o pH em torno de 7.

3.4.2.5 Adicionar 1 ml de reagente de sulfanilamida (2.2.5).

3.4.2.6 Esperar 2 a 8 minutos.

3.4.2.7 Adicionar 1 ml de dicloreto de N - (1-naftil) etilenodiamina (2.2.6).

3.4.2.8 Entre 10 minutos e 2 horas após a adição, transferir um pouco da mistura para um tubo de 1/2", e ler a % de transmitância em espectrofotômetro a 543 nm.

3.4.2.9 Efetuar uma prova em branco, tratando 50 ml de água destilada isenta de nitritos conforme os itens 3.4.2.4, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7 e utilizando-a para ajustar a transmitância 100%, ou tratando 50 ml de amostra (ou de amostra filtrada ou de amostra clarificada) conforme 3.4.2.4, 3.4.2.5 e 3.4.2.6, e utilizando-a para ajustar transmitância 100% (ver itens 3.4.1.4 e 3.4.1.5).

3.4.2.10 Correr 2 padrões com cada lote de amostra, para verificar a validade da curva.

3.4.3 Construção da curva-padrão.

3.4.3.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de nitrito, fazendo diluições da solução-padrão (2.2.11) em balão volumétrico, conforme a Tabela abaixo:

Preparo de Soluções-Padrão

Concentração de N em $\text{NO}_2^-$ , mg/l	Volume de solução 2.2.11 a elevar a 1000 ml com água destilada isenta de nitritos, ml
0 (branco)	0
0,01	20
0,03	60
0,05	100
0,07	140
0,09	180
0,10	200

3.4.3.2 Tratar cada uma destas soluções-padrão conforme os itens 3.4.2.3, 3.4.2.4, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7, 3.4.2.8, empregando a solução-padrão de concentração 0 mg/l N em  $\text{NO}_2^-$  para ajustar o espectrofotômetro em transmitância 100% (ver itens 3.4.1.4 e 3.4.1.5).

3.4.3.3 Construir uma curva % Transmitância x mg N -  $\text{NO}_2^-$ /l, utilizando papel mililog. A partir da curva-padrão, elaborar uma Tabela % Transmitância x mg N- $\text{NO}_2^-$ /l.

NOTA 1: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração, e, com a equação obtida elaborar uma Tabela.

NOTA 2: A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes ou for feita alguma alteração no aparelho (troca de lâmpada, de filtro, etc.).

#### 4 RESULTADOS

##### 4.1 Expressão do resultado

$$4.1.1 \text{ mg/l NO}_2 \text{ em N} = \frac{\text{mg/l NO}_2 \text{ em N} \times 50}{V_{AM}}$$

onde: mg/l NO<sub>2</sub> em N é obtido da curva  
V<sub>AM</sub> = volume de amostra, em ml.

4.1.2 O resultado é expresso com 2 casas decimais.

##### 4.2 Precisão e exatidão

A literatura não apresenta dados a respeito.

/Anexo



ANEXO AUSO E VERIFICAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

A-1 Uso adequado e cuidados com o espectrofotômetro.

A-1.1 Reajustar a transmitância 100% cada vez que for mudado o comprimento de onda.

A-1.2 Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.

A-1.3 Quando se operar a um comprimento de onda durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste em 100%.

A-1.4 Os tubos calibrados devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.

A-1.5 Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água destilada e secos na estufa. Tubos em uso há muito tempo podem ser limpos com mistura sulfocrômica.

A-2 Verificação do desempenho do espectrofotômetro.

A-2.1 Verificação ocasionalmente o seletor de comprimento de onda, procedendo conforme instruções constantes do manual do aparelho, a saber:

- Colocar o seletor em 500 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada;
- Ajustar o zero;
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a transmitância em 100%;
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto, e ler a % transmitância;
- Solução de cobalto - dissolver 22-23 g  $\text{CoCl}_2$  p.a. em ácido clorídrico 1% e completar o volume até 1000 ml, em balão volumétrico, com ácido clorídrico 1%;
- Repetir os itens anteriores para 505, 510, 515 e 520 nm.

O seletor está em ordem se a % transmitância for menor entre 505 e 515 nm.

A-2.2 Verificar ocasionalmente a escala.

- Colocar o seletor em 510 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada;
- Ajustar o zero;
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a transmitância em 100%;
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto e ler a absorbância ( $A_1$ );
- Diluir a amostra com igual volume de água destilada e ler a absorbância ( $A_2$ );
- Diluir a amostra diluída com igual volume de água destilada e ler a absorbância ( $A_4$ ).

A escala está correta se  $A_4 = \frac{A_2}{2} = \frac{A_1}{4}$

ANEXO BREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 13 ed. New York, AWWA, APHA, WPCF, 1971.

B-2 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 14 ed. New York, AWWA, APHA, WPCF, 1975.

B-3 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of methods for chemical analysis of water and wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974. (EPA-625/6 - 74 - 003).

B-4 SAWYER, C.N. & Mc CARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2 ed. New York, Mc Graw - Hill Book Co., c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).

B-5 BOLTZ, D.F. - Colorimetric determination of nonmetals. New York, Interscience Publishers, 1958.

B-6 BAUSCH & LOMB - Spectronic 20; colorimeter/spectrophotometer instructions. 3 ed. New York, s.d.