



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**Revisión de la metodología para la determinación de la
Demanda Química de Oxígeno (DQO), contenida en las
normas mexicanas NMX-AA-030/2-SCFI-2011 y NMX-AA-
030-SCFI-2001**

TESIS

Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta:

INGENIERO CIVIL EDUARDO GARCÍA HERNÁNDEZ

Director de Tesis:

**DOCTOR EN INGENIERÍA AMBIENTAL
EZEQUIEL GARCÍA RODRÍGUEZ**

Co-Director de Tesis:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
RICARDO RUIZ CHÁVEZ**

Morelia, Michoacán, agosto del 2015

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Historia	5
2.2 Uso del dicromato	5
2.3 Espectrofotometría de ultravioleta-visible	7
2.4 Calibración del método instrumental	8
2.5 Curva de calibración	8
2.6 Método de Mínimos Cuadrados	9
2.7 Limitaciones e Interferencias	9
3. ANTECEDENTES	12
4. JUSTIFICACIÓN	14
5. HIPÓTESIS	15
6. OBJETIVOS	15
6.1 General	15
6.2 Específicos	15
7. METODOLOGÍA	16
7.1 Reactivos y equipo	17
7.2 Calibración de material y equipo	19
7.3 Preparación de disoluciones	21
7.4 Determinación de la DQO por el método de la NMX-030-SCFI-2001	22
7.5 Determinación de la DQO por medio del método de Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater	23
7.6 Determinación de la DQO por el método de NMX-AA-030/2-SCFI-2011	24
7.7 Determinación simultánea de la DQO por medio de las tres metodologías	25
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
8.1 Determinación de la DQO para NMX-AA-030-SCFI-2001	28
8.2 DQO para Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D	31
8.3 DQO para NMX-AA-030/2-SCFI-2011	34
8.4 Determinación simultánea de la DQO por medio de las tres metodologías	38
8.4.1 Determinación de la DQO para Intervalo alto	38
8.4.2 Determinación de la DQO para intervalo bajo	42

9. CONCLUSIONES	47
10. BIBLIOGRAFÍA	49
ANEXO 1 NMX-AA-030-SCFI-2001	51
ANEXO 2 NMX-AA-030/2-SCFI-2011	61
ANEXO 3 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Interacción de la radiación con la materia.....	7
Figura 2 Material y equipo usado en la etapa experimental.....	19
Figura 3 Calibración de la cristalería	20
Figura 4 Soluciones de la curva de calibración y blanco a la derecha, soluciones de muestra a digerir a la izquierda.....	23
Figura 5 Recipientes con las disoluciones usadas en la digestión de muestras	26
Figura 6 Gráfica de los valores de la DQO para la curva de calibración obtenidos mediante la NMX-AA-030-SCFI-2001	29
Figura 7 Muestras para la curva de calibración de la NMX-030-SCFI-2001	30
Figura 8 Grafica de las muestras de DQO conocida dentro de la curva de calibración obtenidas con la NMX-AA-030-SCFI-2001	31
Figura 9 Disoluciones de la curva de calibración de Standard Methods en concentración ascendente	31
Figura 10 Curva de calibración para Standard Methods.....	33
Figura 11 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para Standard Methods (mg/L)	34
Figura 12 Coloración de las disoluciones para la curva de calibración y el blanco de reactivos para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011	35
Figura 13 Curva de calibración de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011	36
Figura 14 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 (mg/L)	37
Figura 15 Curva de calibración que es usada para los 3 métodos en intervalo alto	38
Figura 16 Disoluciones en digestión de la curva de calibración y de la muestra de DQO propuesta para los 3 métodos	40
Figura 17 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para los tres métodos en rango alto (mg/L).....	41
Figura 18 Tubos de la curva de calibración para intervalo bajo de mayor a menor concentración de izquierda a derecha	43
Figura 19 Curva de calibración usada para los 3 métodos en intervalo bajo	44
Figura 20 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para los tres métodos en rango bajo (mg/L).....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Compuestos parcialmente oxidables por el dicromato en medio ácido.....	6
Tabla 2 Reactivos y cantidades usadas en la disolución de digestión de intervalo alto para cada método.....	22
Tabla 3 Disoluciones y cantidades (mL) usadas en la digestión en cada metodología...	25
Tabla 4 Concentraciones de DQO obtenidas con la NMX-030-SCFI-2001 para la curva de calibración en mg/L.....	28
Tabla 5 DQO de las muestras con valor dentro de la curva de calibración, obtenidas con la NMX-AA-030-SCFI-2001 en mg/L	30
Tabla 6 Absorbancia medida de las disoluciones de la curva de calibración de Standard Methods.....	32
Tabla 7 Valor de los residuales para la absorbancia calculada con la ecuación de la curva de calibración de Standard Methods.....	32
Tabla 8 DQO conocida y de DQO calculada con la ecuación de la curva de calibración para Standard Methods (mg/L)	33
Tabla 9 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011	34
Tabla 10 Concentración conocida y calculada de DQO por medio de la ecuación de la curva de calibración para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 en mg/L.....	36
Tabla 11 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración para intervalo alto, digeridas mediante Standard Methods	38
Tabla 12 Valor de los residuales entre la absorbancia medida y la absorbancia calculada por medio de la ecuación de la curva de calibración	39
Tabla 13 DQO conocida y concentración de DQO calculada con la ecuación de la curva de calibración, para cada una de las 3 metodologías en mg/L	40
Tabla 14 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración en intervalo bajo	42
Tabla 15 Valor de los residuales de la absorbancia medida y calculada por medio de la ecuación de la curva de calibración.....	44
Tabla 16 Concentración de DQO conocida y calculada con la ecuación de la curva de calibración, para cada una de las 3 metodologías para intervalo bajo en mg/L.....	45

RESUMEN

Una de las metodologías más utilizadas en la calidad del agua es la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, conocida como DQO. En la legislación mexicana existen dos normas referentes a la determinación de la DQO: la NMX-AA-030/1-SCFI-2012 método de reflujo abierto y NMX-AA-030/2-SCFI-2011 método de tubo sellado a pequeña escala. El procedimiento metodológico indicado en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 en su parte de reflujo cerrado presentaba irregularidades. La norma que la sustituye, la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 no está hecha a partir de la corrección y depuración del método de la NMX-AA-030-SCFI-2001 y toma como base una metodología extranjera haciendo una traducción de la misma. La experimentación realizada en el presente trabajo, está enfocada en identificar si los errores presentes en la normatividad anterior fueron corregidos e identificar las irregularidades presentes en ambas metodologías con la finalidad de lograr el establecimiento de una metodología lo más precisa posible. Para ello se hizo un análisis comparativo de ambos métodos, usando como método de control el establecido en Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Después de la etapa experimental se concluyó que la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 no contiene los errores de la NMX-AA-030-SCFI-2001, pero no es lo precisa que podría ser la metodología de la NMX-AA-030-SCFI-2001 si a esta se le realizara un cambio para incluir una disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico, lo que la convertiría en una mejor opción para determinar la DQO, tanto por facilidad de aplicación y costo, como por precisión de los resultados.

Palabras clave:

Norma, Calidad, Agua, DQO, Metodología

ABSTRACT

One of the most common methodologies used in the water quality is the determination of Chemical Oxygen Demand, called COD. In Mexican's legislation there are two standards for the determination of COD: NMX-AA-030/1-SCFI-2012 open reflux method and NMX-AA-030/2-SCFI-2011 sealed tube method on a small scale. The methodological procedure contained in the NMX-AA-030-SCFI-2001 standard in its part of closed reflux showed irregularities. The standard that replaces it, the NMX-AA-030/2-SCFI-2011, is not made from the correction and depuration of the method of the NMX-AA-030-SCFI-2001 and it's based on a foreign methodology making a translation thereof. The experimentation carried out in this paper, is focused on identifying whether the errors in the previous regulations were corrected and to identify irregularities in both methodologies in order to achieve the establishment of a methodology as accurate as possible. For this purpose, it was made a comparative analysis of the two methods, using as a control method that established in Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. After the experimental stage it was concluded that the NMX-AA-030/2-SCFI-2011 contains no errors from the NMX-AA-030-SCFI-2001, but is not as accurate as could be the methodology of the NMX-AA-030-SCFI-2001 if it were performed a change to the standard for including a solution of silver sulfate in sulfuric acid, which would make it a better option to determine COD, for its ease of application and low cost, as well for accuracy of results.

1. INTRODUCCIÓN

La actividad comercial internacional ha propiciado la necesidad de tomar como referencia normas que son acordadas por consenso mundial dentro de organismos internacionales. Surge así un foro que crea un lenguaje común y un mínimo a exigir en lo que se integra al comercio mundial; con el fin de evitar barreras técnicas o una competencia injusta. En este contexto la normalización es un instrumento indispensable para la economía nacional y el comercio internacional. La Normalización es el proceso mediante el cual se regulan las actividades desempeñadas por los sectores tanto privado como público, a través del cual se establecen la terminología, clasificación, especificaciones, las características, los métodos de prueba o las prescripciones aplicables a un producto, proceso o servicio. Los principios básicos en el proceso de normalización son: representatividad, consenso, consulta pública, modificación y actualización. Este proceso se lleva a cabo mediante la elaboración, expedición y difusión a nivel nacional, de las normas que pueden ser de tres tipos principalmente:

1. Norma oficial mexicana (NOM): es la regulación técnica de observancia obligatoria expedida por las dependencias normalizadoras competentes a través los Comités Consultivos Nacionales de Normalización, conforme al artículo 40 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN), la cual establece reglas, especificaciones, atributos, directrices, características o prescripciones aplicables a un producto, proceso, instalación, sistema, actividad, servicio o método de producción u operación, así como aquellas relativas a terminología, simbología, embalaje, marcado o etiquetado y las que se le refieran a su cumplimiento o aplicación.
2. Norma mexicana (NMX): de aplicación voluntaria, salvo en los casos en que los particulares manifiesten que sus productos, procesos o servicios son conformes con las mismas y sin perjuicio de que las dependencias requieran en una norma oficial mexicana su observancia para fines determinados. Su campo de aplicación puede ser nacional, regional o local. Para su elaboración deberán incluirse en el Programa Nacional de Normalización, tomar como

base las normas internacionales, salvo que las mismas sean ineficaces o inadecuadas para alcanzar los objetivos deseados y ello esté debidamente justificado; y estar basadas en el consenso de los sectores interesados que participen en el comité y someterse a consulta pública por un periodo de cuando menos 60 días naturales antes de su expedición, mediante aviso publicado en el Diario Oficial de la Federación que contenga un extracto de la misma.

3. Normas de referencia (NRF): cuando las normas mexicanas o internacionales no cubran los requerimientos de las mismas, o bien las especificaciones contenidas en dichas normas se consideren inaplicables u obsoletas, las entidades de la administración pública federal, deberán constituir comités de normalización para la elaboración de las normas de referencia. ([Ley Federal Sobre Metrología y Normalización, 1992](#))

Dentro del contexto metodológico, es necesario contar con normas confiables, las cuales den plena certeza de análisis a los laboratorios, industrias, plantas de tratamiento de aguas residuales, etcétera de que siguiendo el procedimiento establecido en la norma los resultados obtenidos serán confiables.

Una de las metodologías más utilizadas en la calidad del agua es la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, conocida por sus iniciales como DQO, la cual se utiliza para la determinación de manera indirecta del contenido de materia orgánica presente en las aguas naturales, residuales, industriales, etcétera.

Existen dos métodos para la determinación de DQO, el método a reflujo abierto que es conveniente para aguas en donde se requiera utilizar grandes cantidades de muestra, y el método a reflujo cerrado el cual es más económico en la utilización de reactivos, pero requiere una mayor homogeneización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles.

En la normatividad mexicana, el método para determinar la DQO no está registrado en las NOM, pero si en las NMX:

1. NMX-AA-030/1-SCFI-2012 “Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba - parte 1 – Método de Reflujo Abierto”
2. NMX-AA-030/2-SCFI-2011 “Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba - parte 2 - Determinación del Índice de la Demanda Química de Oxígeno – Método de Tubo Sellado a Pequeña Escala”

Normas que entraron en vigor el 14 de agosto del 2013 y el 24 de septiembre del 2013, respectivamente; ambas normas sustituyen a la NMX-AA-030-SCFI-2001, publicada el 17 de abril del 2001.

El oxígeno disuelto y la materia orgánica están íntimamente relacionados y por lo tanto pueden estudiarse en conjunto. La cantidad de oxígeno disuelto, medida como mg O₂/L es un indicador importante de la calidad del agua, ya que es un elemento indispensable para la vida en el seno de la misma: los peces necesitan los niveles de oxígeno disuelto más altos y las bacterias los más reducidos. La ley de Henry indica que la solubilidad de un gas depende de la presión, además de variar con la temperatura; para que un agua se considere poco contaminada la concentración de oxígeno debe ser al menos superior al 50% del valor de saturación a una presión y temperatura determinadas.

La DQO se define como la cantidad de oxígeno requerido para lograr la oxidación de la materia orgánica e inorgánica presente en una muestra líquida por medio de un compuesto altamente oxidante en un medio ácido y en condiciones controladas. Se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg O₂/L). La DQO se utiliza con frecuencia como un parámetro de calidad en aguas naturales y residuales, sin embargo no se toma como un indicador del Carbono Orgánico Total (COT) presente en un cuerpo de agua, debido a que algunos compuestos orgánicos no son oxidados con este método, mientras que algunos compuestos inorgánicos sí llegan a ser oxidados.

Otro método para estimar el grado de contaminación del agua es la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), la cual es la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos en el agua para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica presente, a 20 °C en un periodo de cinco días. La DBO guarda una estrecha relación con la DQO y puede ser estimada a partir de los valores resultantes de esta última, teniendo en cuenta la caracterización del agua que sea objeto de la prueba. La DQO de un agua residual es, por lo general, mayor que la DBO debido al número mayor de compuestos que pueden oxidarse químicamente en comparación con los degradados biológicamente. La relación entre la DBO y la DQO da una idea de la naturaleza de los contaminantes orgánicos existentes en el agua.

Los valores de DBO_5/DQO menores a 0.2 indican la presencia predominante de contaminantes de naturaleza orgánica no biodegradable y los valores de DBO_5/DQO mayores a 0.6 señalan la presencia predominante de contaminación orgánica de naturaleza biodegradable (Orozco, 2003)

Debido a la importancia de conocer la calidad de las aguas residuales y naturales, la DQO es una prueba de uso común en todas aquellas áreas donde se requiera una determinación rápida de la demanda de oxígeno, a causa de las ventajas que presenta frente a la DBO, siendo la principal el tiempo en que se obtienen los resultados, ya que el tiempo mínimo requerido para una prueba de DBO es de 5 días mientras que en la DQO los resultados pueden conocerse al cabo de un par de horas.

2. MARCO TEÓRICO

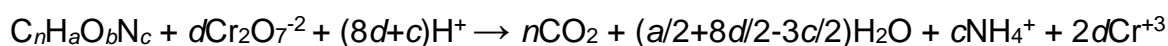
2.1. Historia

Durante 16 años el permanganato de potasio se utilizó como agente oxidante para la medición de la DQO. La eficacia del permanganato de potasio como oxidante de compuestos orgánicos varía ampliamente, y en muchos casos las mediciones de la DBO eran mucho mayores que los resultados de las mediciones de la DQO. Esto indicó que el permanganato de potasio no era capaz de oxidar eficazmente todos los compuestos orgánicos en el agua, lo que lo convertía en un agente oxidante relativamente pobre para la determinación de la DQO. Otros agentes oxidantes como el sulfato de cerio, yodato de potasio y el dicromato de potasio son compuestos químicos que han sido estudiados ampliamente como compuestos oxidantes (Szabadvary, 1960).

Se ha encontrado que el dicromato de potasio es el más práctico de todos, ya que es relativamente barato, fácil de purificar y es capaz de oxidar una amplia variedad de sustancias orgánicas, casi completamente a dióxido de carbono y agua. En estos métodos de oxidación química se añade un volumen fijo con una cantidad en exceso conocida del oxidante a una muestra de la solución que se analiza. Después de una etapa de digestión de reflujo, la concentración inicial de sustancias orgánicas en la muestra se calcula a partir de una determinación volumétrica o espectrofotométrica del oxidante que aún permanece en la muestra (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003).

2.2 Uso del dicromato

El dicromato de potasio es un compuesto que puede ser obtenido en un alto grado de pureza. El ion dicromato es un agente oxidante muy potente en soluciones fuertemente ácidas tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (Ashworth, 1965). En el caso de los compuestos orgánicos la reacción llevada a cabo se representa de forma general como:



Donde:

$$d=2n/3+a/6+b/3-c/2$$

Con el fin de que el dicromato de potasio pueda oxidar la materia orgánica por completo, la solución debe ser fuertemente ácida y encontrarse a una temperatura elevada. Como resultado, los materiales volátiles presentes y los que se forman durante el período de digestión se pierden a menos que se realicen consideraciones para prevenir su escape, los condensadores de reflujo se utilizan normalmente para este propósito y permiten que la muestra alcance su punto de ebullición sin pérdida significativa de compuestos orgánicos volátiles. Algunos compuestos orgánicos (Tabla 1), principalmente los ácidos grasos de bajo peso molecular, no se oxidan bajo la acción del dicromato a menos que esté presente un catalizador. Los hidrocarburos aromáticos y la piridina no se oxidan bajo ninguna circunstancia (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003).

Tabla 1 Compuestos parcialmente oxidables por el dicromato en medio ácido

Compuesto	Oxidación %	Compuesto	Oxidación %
Metilamina	3.7	Etilamina	36.1
Dimetilamina	1.9	Dietilamina	27.8
Trimetilamina	5.2	Trietilamina	37.4
Piridina	4.4	2,4 Dimetilpiridina	58.0
Metil Piridina	30.0	2,4,6 Trimetilpiridina	85.2
3 Metil Piridina	27.8		

(Menéndez, García, & Pérez, 2007)

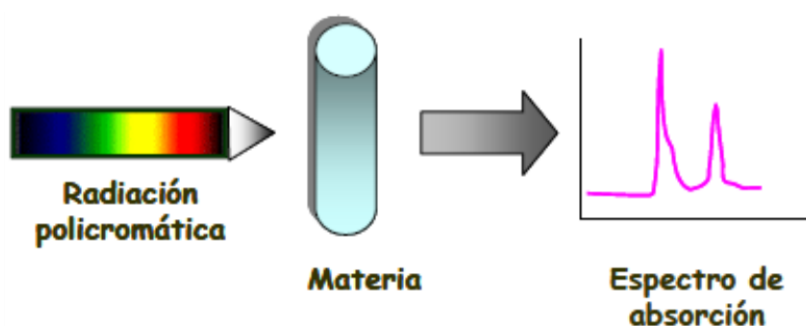
La prueba de DQO es precisa para las muestras con una DQO de 50 mg/L o mayor. Para muestras más diluidas es preferible que se utilice una solución más diluida de dicromato de manera que haya una diferencia significativa entre la cantidad de dicromato añadido y el restante después de la prueba de reflujo. Con muestras diluidas, se debe tener cuidado para evitar la contaminación de la muestra, y deben utilizarse técnicas de análisis adecuadas para poder obtener resultados con una precisión razonable. También es importante que entre cualquier modificación del volumen de ácido sulfúrico concentrado y el volumen de la muestra más la solución de dicromato se mantenga una relación de 1:1. Si es menor, el poder oxidante de la solución disminuirá significativamente, mientras que si es más grande, el consumo de espacio en el blanco por parte del dicromato se hace excesivo (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003)

Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato, Cr(VI), a ion crómico Cr(III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua. La utilización de la espectrofotometría de ultravioleta-visible para la determinación de la DQO se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI), que absorbe longitudes de onda en torno a 440 ± 20 nm (color añil) y el Cr(III), que absorbe en torno a 600 ± 20 nm (color naranja), por lo que ambas especies se pueden detectar independientemente con la ayuda de un espectrofotómetro. Para muestras turbias y de color atípico, se usa la titulación con sulfato de amonio y hierro (II) (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2012).

2.3 Espectrofotometría de ultravioleta-visible

La espectrofotometría de ultravioleta-visible es una técnica de medición de concentración de masa de elementos y compuestos (especies) químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio: es la interacción de la energía electromagnética con la materia.

En forma más específica la espectrofotometría ultravioleta-visible se fundamenta en medir la radiación monocromática absorbida por un elemento o molécula causante de desplazamientos electrónicos a capas superiores, estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción. En la [Figura 1](#) se muestra la interacción de la radiación con la materia.



[Figura 1](#) Interacción de la radiación con la materia (León Gil, 2009)

Los equipos comúnmente utilizados en las técnicas analíticas de espectrofotometría son los espectrofotómetros y los fotocolorímetros o fotómetros. Los

espectrofotómetros son equipos que tienen en su sistema un monocromador que permite la selección de la longitud de onda con una alta resolución. Un fotocolorímetro a diferencia del espectrofotómetro utiliza sólo sistemas de filtros para seleccionar un intervalo de longitudes de onda con una menor resolución que el espectrofotómetro (Centro Nacional de Metrología & Entidad Mexicana de Acreditación A.C., 2008).

2.4 Calibración del método instrumental

Los métodos instrumentales requieren una calibración, proceso que relaciona la señal analítica medida con la concentración del constituyente de interés en soluciones patrón o estándar. Con este fin se preparan curvas de calibración que generalmente tienen un comportamiento lineal, de este modo la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración. Para emplear este método de análisis cuantitativo, la composición de las soluciones estándar deben ser preparadas lo más semejante posible a la composición de la muestra para compensar o eliminar interferencias (Douglas, 2001).

2.5 Curva de calibración

Para realizar el método de la curva de calibración se introducen en el instrumento varios patrones que contienen concentraciones exactamente conocidas del constituyente de interés y se registra la señal instrumental. Normalmente esta señal se corrige con la correspondiente señal obtenida con el blanco. En condiciones ideales el blanco contiene todos los componentes de la muestra original excepto el constituyente de estudio.

Los datos obtenidos se representan para obtener una gráfica de la señal corregida del instrumento frente a la concentración de las soluciones patrón. A menudo se obtienen representaciones gráficas que son lineales en un amplio intervalo de concentración (intervalo útil) lo cual es deseable, ya que están menos sujetas a error que las curvas no lineales. El éxito del método de la curva de calibrado depende, en gran medida, de la exactitud que tengan la concentración de los patrones y el nivel de similitud entre los componentes de los patrones y los componentes de las muestras a analizar (Douglas, 2001).

2.6 Método de Mínimos Cuadrados

La mayoría de los métodos analíticos se basan en una curva de calibración en la que una cantidad medida y se representa en función de la concentración conocida x de una serie de estándares. Lo más habitual (y deseable) es que la gráfica se aproxime a una línea recta. Sin embargo no todos los datos quedan exactamente sobre dicha línea debido a los errores aleatorios del proceso de medida. Por tanto, se debe intentar ajustar la “mejor” línea recta que pase a través de los puntos. La forma más habitual de encontrar dicha línea es utilizar el método de mínimos cuadrados.

Al aplicar el método de mínimos cuadrados, se supone que la línea recta es un buen modelo para relacionar el área de los picos “y” y la concentración de la muestra “x” que está dada por la ecuación:

$$y = mx + b$$

En la que m es la pendiente de la línea recta y b la ordenada en el origen. La pendiente y la ordenada en el origen se conocen como parámetros del modelo, que en este caso corresponde a una línea recta. También se supone que cualquier desviación de los puntos individuales respecto a la línea recta, proviene del error en la medida del área y que no existe error en los valores de x, esto es, que las concentraciones de las disoluciones estándar se conocen exactamente.

La desviación vertical de cada punto respecto a la línea recta se denomina residual. La línea obtenida por el método de mínimos cuadrados es aquella que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales de todos los puntos (Douglas, James, & Timhoty, 2001).

2.7 Limitaciones e Interferencias

- I. Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal no se oxidan en cantidad apreciable, en parte debido a que están presentes en la fase de vapor y no entran en contacto con el líquido oxidante; tales compuestos se oxidan más efectivamente cuando se agrega sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Sin embargo, éste reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro

produciendo precipitados que son oxidados parcialmente (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2012)

- II. La interferencia más común son los cloruros, pues reaccionan con el dicromato potásico dando un error en la determinación. Para evitarlo se añade a la disolución sulfato mercúrico (HgSO_4) en exceso, que por acomplejamiento antes del proceso de reflujó con HgSO_4 , forma el cloruro mercúrico, muy poco soluble en medio acuoso y elimina la interferencia. La técnica no se debe usar para muestras que contengan más de 2000 mg de Cl/L; existen otros procedimientos diseñados para determinar la DQO en aguas salinas (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2012).

Si se añade una cantidad insuficiente de sulfato mercúrico, los cloruros en exceso precipitan el catalizador de sulfato de plata, llevando a valores erróneos de la DQO (Beltrán, De Lora, & Ramalho, 1996).

- III. El nitrito (NO_2^-) tiene una DQO de 1.1 mg de O_2 /mg de NO_2^- -N, y como las concentraciones de NO_2^- en aguas rara vez son mayores de 1 o 2 mg NO_2^- -N/L, esta interferencia es considerada insignificante y usualmente se ignora. Para evitar una interferencia significativa debida al NO_2^- , se agregan 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de NO_2^- -N presente en el volumen de muestra usado; también debe ser agregada la misma cantidad de ácido sulfámico al blanco de agua destilada (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2012).
- IV. Las especies inorgánicas reducidas, tales como iones ferroso, sulfuro, manganeso, etc. se oxidan cuantitativamente bajo las condiciones de la prueba; para concentraciones altas de estas especies, se pueden hacer las correcciones al valor de DQO obtenido, según los cálculos estequiométricos en caso de conocer su concentración inicial (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2012).

- V. Todos los factores de interferencia que absorban la luz visible deben estar ausentes. Esto incluye materia insoluble en suspensión, así como compuestos colorantes ([American Public Health Association](#); [American Water Works Association](#); [Water Pollution Control Federation, 2012](#)).
- VI. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2); esta interferencia se elimina con oxido de manganeso.

3. ANTECEDENTES

A nivel internacional existen diferentes metodologías para la determinación de la DQO, las cuales son base para la gran mayoría de las normativas propias de cada país y el uso en general de diferentes organizaciones, las principales son:

1. 5220 Chemical Oxygen Demand, contenida en Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater publicada por la American Public Health Association
2. D1252-06(2012)e1 Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water, establecida por la American Society for Testing and Materials
3. 15705:2002 Water Quality Determination of the Chemical Oxygen Demand Index (ST-COD)-Small Scale Sealed-Tube Method, propuesta por la International Organization for Standardization.

Las dos primeras metodologías son similares entre sí, tanto en procedimiento y materiales como en estructura, mientras que la tercera presenta una metodología y estructuración distinta, aunque los 3 métodos usan los mismos materiales. Estas tres metodologías son constantemente revisadas y actualizadas para mantener un alto grado de confiabilidad. El método 5220 fue revisado por última vez en el año 2011, la D1252-06(2012)e1 en 2012 y la 15705:2002 en 2013.

Esto permite llevar a cabo pruebas para la determinación de la DQO, cuyos resultados puedan ser comparados con los obtenidos por medio de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 y la NMX-030-SCFI-2001 y así identificar discrepancias y errores presentes en los procedimientos mexicanos.

En la legislación mexicana se han realizado cinco normas referentes a la determinación de la DQO, las normas NMX-AA-030-1976, NMX-AA-030-1981 y NMX-AA-030-SCFI-2001, así como las actuales NMX-AA-030/1-SCFI-2012 y NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Estas dos últimas comprenden los métodos de flujo abierto y de flujo sellado que hasta la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 eran manejados en conjunto; mientras las nuevas normas hacen su manejo por separado, la NMX-AA-

030/1-SCFI-2012 para flujo abierto y la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 para flujo sellado. Ésta última norma que especifica el método para la determinación de la DQO usando el método de tubo sellado (DQO-TS) es la que se ha estudiado, la cual intenta subsanar los errores presentes en la metodología de flujo sellado de la NMX-AA-030-SCFI-2001. La prueba es empírica y aplicable a cualquier muestra acuosa, que incluye todo tipo de agua residual y de desecho industrial.

El principio del método es que las muestras se oxidan mediante digestión con ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata y sulfato de mercurio (II). La plata actúa como catalizador para oxidar la materia orgánica más resistente. El mercurio reduce la interferencia causada por la presencia de iones cloruro. La cantidad de dicromato utilizada en la oxidación de la muestra se determina midiendo la absorbancia del Cromo (III) formado a una longitud de onda de 600 ± 20 nm para un intervalo hasta de 1000 mg/L. Las mediciones de la absorbancia se efectúan en el tubo de digestión, que hace las veces de celda, y son convertidas a un valor de DQO-TS.

Como referencia para la elaboración de la norma vigente se usó la metodología establecida por la norma NMX-AA-115-SCFI-2001 “Análisis de agua-Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos”. Esta norma tiene como principio que los criterios de control de calidad que se refieran a todo aquel conjunto de actividades cuyo propósito es el de controlar la calidad de un bien o servicio para que cumpla con las necesidades de los consumidores; cuyo propósito sea proporcionar una calidad que sea satisfactoria, confiable y económica; así como proporcionar al productor o consumidor de un bien o servicio la certeza de que éste cumple con los estándares de calidad predefinidos con un cierto nivel de confianza. Haciéndose mención de que debe consultarse esta norma o la que la sustituya para la correcta aplicación de la actual norma mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011 para la determinación de la DQO.

4. JUSTIFICACIÓN

Mediante la experimentación llevada a cabo en el laboratorio del departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (Ruiz Chávez, 2013), se encontró que el procedimiento metodológico para determinar la DQO indicado en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001, presenta irregularidades que ponen en riesgo los resultados esperados, específicamente el método de reflujó cerrado, y todos aquellos estudios en donde los resultados se veían involucrados y no cumplía con el propósito de la norma NMX-AA-115-SCFI-2001 cuyo objetivo es asegurar la calidad de los métodos y un nivel de confianza en ellos.

La nueva norma (NMX-AA-030/2-SCFI-2011) que sustituyó a la que originalmente era base de estudio de esta investigación, a pesar de que se pensaba que está norma solventaría las deficiencias en el método de reflujó cerrado de la norma que deroga, no está hecha a partir de la corrección y depuración del método presentado en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 y se repite uno de los errores de dicha norma en su elaboración, tomar parte de una o varias metodologías extranjeras haciendo una traducción de las mismas y sustituyendo algunos términos para homologarlos con los usados en las normas mexicanas.

Es por lo anterior, que la experimentación y el ensayo que se realiza en el presente trabajo, está enfocado en identificar si las irregularidades presentes en la normatividad anterior fueron efectivamente corregidas, y en caso de no haber sido así, identificarlas con la finalidad de lograr el establecimiento de una metodología estándar cuya aplicación sea lo más correcta posible.

5. HIPÓTESIS

La metodología de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) especificada en las normas mexicanas NMX-AA-030-SCFI-2001 y NMX-AA-030/2-SCFI-2011 presenta errores.

6. OBJETIVOS

6.1 General

Revisar y analizar la metodología de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) por el método cerrado e identificar los errores presentes en las normas mexicanas NMX-AA-030-SCFI-2001 y NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

6.2 Específicos

- I. Revisar diferentes metodologías sobre la determinación de la DQO
- II. Analizar la linealidad de la metodología de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
- III. Analizar de manera experimental la metodología de la DQO en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 para identificar errores.
- IV. Analizar la metodología de la DQO en la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2011 para corroborar los errores encontrados en la NMX-AA-030-SCFI-2001

7. METODOLOGÍA

Como procedimiento base se usará el método establecido en el apartado 5220 D de Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. La inclusión de esta metodología y no a la establecida por la American Society for Testing and Materials se debe a que, como se mencionó anteriormente, ambos métodos son iguales en sus procedimientos de elaboración de disoluciones y digestión de las muestras, además la NMX-AA-030-SCFI-2001 en su Apartado 15 “Concordancia Con Normas Internacionales” dice que esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración. Sin embargo puede verse de forma clara que está basada por completo en el método 5220 D establecido en Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, en una versión anterior a la actual, así que al identificar los errores de la norma mexicana se podrá ver posteriormente si esos mismos errores han sido subsanados por la NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

En tanto que la actual norma mexicana hace la aclaración, en el Capítulo 17 “Concordancia Con Normas Internacionales”, que coincide básicamente con la norma internacional ISO 15705:2002. - “Water Quality - Determination of the Chemical Oxygen Demand Index (ST-COD) - Small Scale Sealed-Tube Method”, es decir, es una copia del método propuesto por la ISO. Así que al usar la metodología de la Standard Methods for The Examination of Water como control, no solo se identificaron los errores que pudieron pasar de la norma del 2001 a la del 2011, sino también se realizó un análisis comparativo entre las dos metodologías para determinar la DQO y encontrar las ventajas de una sobre la otra e incluso si pueden complementarse de alguna manera para facilitar su aplicación.

Para confirmar que la metodología 5220 D es confiable para la elaboración de una curva de calibración, la que sería usada para comparar de forma lo más certera posible los resultados que se obtendrían de la metodología NMX-030-SCFI-2001 y NMX-030/2-SCFI-2011, debe de comprobarse su linealidad, definida como la habilidad de un método analítico para entregar resultados proporcionales a la concentración de una solución patrón en un intervalo específico.

El procedimiento para la realización de la etapa experimental es el mostrado a continuación:

- I. Adquisición de reactivos y obtención de equipo
- II. Calibración de material y equipo
- III. Preparación de disoluciones
- IV. Determinación de la DQO por el método de la NMX-AA-030-SCFI-2001
- V. Determinación de la DQO por medio del método de “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”
- VI. Determinación de la DQO por el método de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011
- VII. Determinación simultanea de la DQO por los tres métodos

7.1 Reactivos y equipo

Los reactivos, atendiendo a su empleo, se clasifican de la siguiente manera:

1. Grado técnico: estos reactivos no son de calidad garantizada y no se deben utilizar en un análisis químico. Pueden ser denominados como grado comercial.
2. Grado USP (United States Pharmacopeia): son reactivos que cumplen las especificaciones que exigen las normas de Estados Unidos en cuanto a contenidos máximos de contaminantes que pueden ser dañinos para la salud. Pueden contener contaminantes no peligrosos, pero que interfieren en determinados procesos analíticos.
3. Grado reactivo: estos reactivos cumplen las especificaciones del Reagent Chemical Committee of the American Chemical Society y se usan en el trabajo analítico. Generalmente presentan una etiqueta donde indican los porcentajes máximos de impureza permitidos por dicha entidad.
4. Grado estándar primario: son de alta pureza y los resultados de los análisis realizados sobre ellos aparecen en las etiquetas. Se emplean como patrones primarios en la preparación de disoluciones estándares.

Los reactivos a emplear deben ser de grado reactivo. Cada metodología que se usara en la etapa experimental hace uso de los mismos reactivos en su procedimiento, los cuales se enlistan a continuación:

1. Agua destilada
2. Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)
3. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
4. Sulfato de mercurio ($HgSO_4$)
5. Sulfato de plata (Ag_2SO_4)
6. Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$)

Todo el material volumétrico utilizado para la elaboración y cuantificación de las diferentes disoluciones usadas, y el equipo necesario para la digestión usado en la parte experimental, fue prestado por el laboratorio del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (fig. 2).

1. Tubos para digestión de borosilicato de 10 mL de capacidad, diámetro interior de 19 mm y exterior de 20 mm con tapones de rosca de tetrafluoretileno (TFE)
2. Gradilla para tubos de 10 mL
3. Digestor Hach DRB200 con 12 horadaciones para tubos de digestión de 10 mL en una de sus placas de calentamiento y 6 horadaciones en la otra.
4. Espectrofotómetro Hach® Dr/2010
5. Matraces aforados de 1 L
6. Matraces aforados de $\frac{1}{2}$ L
7. Pipetas graduadas de 10 mL, 5 mL y 2 mL
8. Probeta graduada de 250 mL
9. Contenedores de vidrio resistente al ácido



Figura 2 Material y equipo usado en la etapa experimental

7.2 Calibración de material y equipo

El equipo utilizado debió ser calibrado antes de comenzar la preparación de reactivos. El equipo calibrado fue:

1. Probeta graduada de 250 mL
2. Tres matraces aforados de 1 L
3. Dos matraces aforados de $\frac{1}{2}$ L
4. Espectrofotómetro Hach® Dr/2010

Para la calibración de la cristalería se pesó cada uno de los elementos en una balanza milimétrica para obtener el peso seco y posteriormente se llenó con agua destilada hasta obtener el peso de 1 kg para los matraces de 1 L, $\frac{1}{2}$ kg para los de $\frac{1}{2}$ L y 250 mg para la probeta, más el peso seco del matraz (fig. 3). Una vez obtenido el volumen correspondiente, se colocó una marca en el matraz. Se siguió el mismo procedimiento con la probeta y se comprobó que su graduación era la correcta.



Figura 3 Calibración de la cristalería

El modelo de espectrofotómetro utilizado es Dr/2010 de la marca Hach®. Para verificar su calibración se realizaron los pasos indicados en el manual correspondiente, Capítulo 5 “Mantenimiento”, Apartado 5.3 “Ajuste de calibrado”:

1. Vaciar el compartimento de la celda y tapanlo. Ajustar el control de la longitud de onda a aproximadamente 850 nm
2. Verificar que el instrumento se encuentre en el modo funcionamiento continuo, pulsando SHIFT, SETUP y la tecla flecha abajo dos veces. Si la lámpara se encuentra en el modo de funcionamiento continuo seguir con el paso 3. Si la lámpara se encuentra en el modo de funcionamiento momentáneo cambiarla al modo continuo pulsando ENTER, y flecha arriba hasta bascular al modo de funcionamiento continuo. Pulsar nuevamente INTRO
3. En el Menú de ajuste, pulsar la tecla flecha arriba para acceder a Ajuste nm y luego pulsar INTRO. Se visualiza Peak filter, pulsar INTRO. La pantalla pide el calibrado del cero mostrando se Requiere cero
4. Pulsar INTRO. Se visualiza 100.0% Filtro de pico T
5. Colocar el filtro de calibrado en el compartimento de la muestra con el señalador de posición alineado hacia la derecha. Colocar la tapa

6. Utilizar la perilla del controlador de la longitud de onda situada al costado del instrumento para regular lentamente el valor de medición girándola en sentido contrario al movimiento de las agujas del reloj (longitud de onda decreciente) mientras se observa la lectura de la transmitancia en la pantalla. Registrar la longitud de onda durante la fase más elevada de la lectura de la transmitancia. Girar la perilla en sentido contrario hasta llegar a un valor superior de por lo menos 10 nm al registrado precedentemente. Ajustar de nuevo la perilla en sentido contrario al movimiento de las agujas del reloj mientras observa el porcentaje de la visualización de la transmitancia. Parar exactamente en el pico más alto del valor de transmitancia. En este momento se puede ajustar el calibrado. Repetir tantas veces como sea necesario a fin de determinar el valor de transmitancia más alto a medida que se disminuye (a partir de su punto más alto) la longitud de radiación de la lámpara (girando la perilla en sentido contrario al movimiento de las agujas del reloj)
7. Pulsar INTRO cuando se visualice la transmitancia determinada en el Paso 6. En la pantalla se visualiza ¿ESTÁ UD SEGURO?
8. Pulsar INTRO. Un buen ajuste presenta una visualización momentánea de Completo con 808 en el campo nm, y luego regresa al programa Intro Program#

7.3 Preparación de disoluciones

La preparación de la disolución de referencia se hace con Biftalato de potasio $C_8H_5KO_4$ (el cual tiene una DQO de 1.176 mg de O_2 /mg), ya que cada una de las tres metodologías que se emplearan lo usan para elaborar la disolución principal de DQO conocida. Los tres procedimientos de preparación de la disolución de Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$) se indican en los Anexos correspondientes.

Los procedimientos para elaborar las disoluciones de digestión de intervalo alto de cada una de las metodologías se describen en los Anexos.

Tabla 2 Reactivos y cantidades usadas en la disolución de digestión de intervalo alto para cada método

Reactivos	NMX-030-SCFI-2001	NMX-030/2-SCFI-2011	Standard Methods
Dicromato de potasio	10.216 g	29.418 g	10.216 g
Ácido sulfúrico	167 mL	160 mL	167 mL
Sulfato de mercurio	-	-	33.3 g

Adicionalmente es necesaria la preparación de una disolución de Sulfato de Plata (Ag_2SO_4) en Ácido Sulfúrico (H_2SO_4). La preparación de esta disolución se cita en el Anexo correspondiente a cada metodología.

En tanto para la NMX-030/2-SCFI-2011 es necesaria para llevar a cabo la digestión una disolución extra a las ya preparadas, la cual es una disolución de sulfato de mercurio, cuya preparación aparece en el Anexo 2.

7.4 Determinación de la DQO por el método de la NMX-030-SCFI-2001

Se procedió a elaborar las disoluciones de la curva de calibración en función de lo indicado en la norma en su Capítulo 8 “Calibración”, apartado 8.5 “Curva de calibración”.

De acuerdo con lo anterior se elaboraron cinco disoluciones con valor de 80 mg/L, 110 mg/L, 140 mg/L, 170 mg/L y 200 mg/L de DQO, también la disolución de muestra a digerir, con un valor dentro de la curva de calibración igual a 150 mg/L de DQO. La muestra a digerir se realizó 12 veces para ayudar a minimizar errores en la preparación y porque es el mayor número de repeticiones que permite el digestor (fig. 4).



Figura 4 Soluciones de la curva de calibración y blanco a la derecha, soluciones de muestra a digerir a la izquierda

Una vez se tienen las disoluciones necesarias para aplicar el procedimiento, se procedió a realizar la digestión de acuerdo a lo marcado en el apartado 9 “Procedimiento” y se enuncia a continuación:

El cálculo de la DQO de cada muestra digerida se realizó como lo indica el Capítulo 10 “Cálculos” apartado 10.1 “Método espectrofotométrico”

Calcular la DQO en la muestra en miligramos por litro (mg/L) directamente de la curva de calibración, con la siguiente ecuación.

$$y = mx + b$$

7.5 Determinación de la DQO por medio del método de Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater

Las disoluciones para elaborar la curva de calibración se prepararon de acuerdo a lo establecido en el método y se indica en el Anexo 3.

En función de lo dicho por la metodología se prepararon cinco disoluciones con un valor de 90 mg/L 100 mg/L, 125 mg/L, 155 mg/L y 180 mg/L, además de la disolución dentro del intervalo de la curva de calibración, con un valor igual a 130 mg/L. El procedimiento de digestión para las disoluciones preparadas y el blanco fue el

descrito en el método 5220 D título 4 “Procedimiento” subtítulo a “tratamiento de las muestras”; y para el cálculo del dicromato restante se siguió lo indicado en el subtítulo b “Medición de la reducción del dicromato”, los cuales pueden ser consultados en el Anexo 3.

El cálculo del valor de DQO de las muestras digeridas se realizó como lo indica el Título 5 “Calculo”

Preferiblemente deben analizarse las muestras por duplicado debido al pequeño tamaño de la muestra. Las muestras que no son homogéneas pueden requerir múltiples determinaciones para un análisis preciso. Éstas no deberían diferir de su promedio en más $\pm 5\%$ para la prueba de DQO de intervalo alto. En el procedimiento de intervalo bajo, los resultados por debajo de 25 mg/L pueden tender a ser más cualitativos que cuantitativos.

7.6 Determinación de la DQO por el método de NMX-AA-030/2-SCFI-2011

Se realizaron cinco disoluciones para la curva de calibración con valores de concentración de 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L y 600 mg/L; la disolución con valor dentro de la curva de calibración se realizó con un valor de 300 mg/L de DQO.

La norma indica antes de la preparación de las disoluciones usadas para la digestión que “siempre que sea posible se recomienda adquirir tubos sellados DQO-TS listos para su uso. Esto minimiza el manejo de productos químicos tóxicos por personal del laboratorio. Los tubos de tipo comercial se pueden comprar para cubrir diferentes intervalos de análisis”

Debido a que en las normas anteriores a esta se preparaban los reactivos, se hizo de igual manera para esta, ya que podría encontrarse algún error en sus métodos de preparación, no así en los tubos adquiridos comercialmente que conllevan una garantía de precisión por parte del fabricante.

Una vez realizadas las disoluciones que marca la norma se procedió a hacer los tubos de digestión, tal como se indica en el Capítulo 6 “Reactivos” apartado 6.7 “Reactivos premezclados preparados” que puede ser consultado en el Anexo 2.

Para la etapa de digestión se siguió el procedimiento marcado en el Capítulo 10 “Procedimiento analítico para medición de muestras” y para el cálculo de los resultados se siguió lo mencionado en el Capítulo 11 “Calculo de los resultados” apartado 11.1 “Procedimiento espectrofotométrico”; ambos son descritos en el Anexo 2

7.7 Determinación simultánea de la DQO por medio de las tres metodologías

Primero se realizó la determinación para la gama alta, ya que se contaba con las disoluciones preparadas anteriormente para la digestión de cada uno de los métodos a usar, posteriormente se realizó la digestión para una gama baja. Además, para minimizar la posibilidad de interferencia por el uso de diferentes disoluciones de $C_8H_5KO_4$, se usó solo una disolución para preparar la curva de calibración y la muestra a digerir. Para ambos casos, intervalo alto e intervalo bajo, se utilizó la disolución preparada de acuerdo a lo establecido en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

En la [Tabla 3](#) se muestran las disoluciones y cantidades de cada una que participan en la determinación de la DQO para cada método.

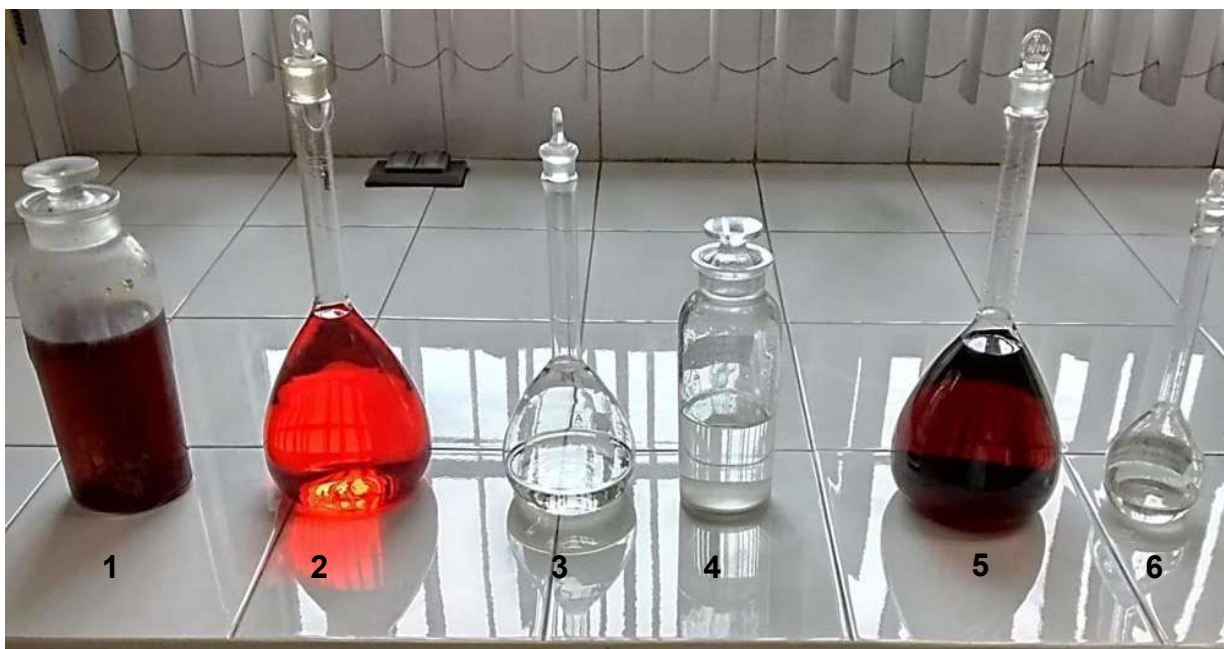
Tabla 3 Disoluciones y cantidades (mL) usadas en la digestión en cada metodología

Solución	NMX-030-SCFI-2001	NMX-030/2-SCFI-2011	Standard Methods
Muestra	2.5	2	2.5
Solución de digestión	1.5 + 3.5	0.5	1.5
Sulfato de plata en Ácido sulfúrico	-	2.5	3.5
Solución de Sulfato de mercurio	-	0.2	-
Total (mL)	7.5	5.2	7.5

La digestión de las disoluciones de la curva de calibración y el blanco se realizó como lo indica la metodología de Standard Methods, simultáneamente se hizo la

digestión de la solución de concentración conocida mediante el procedimiento establecido por cada una de las tres metodologías.

En la [Figura 5](#) puede observarse las disoluciones que participan en la digestión de las muestras en cada método utilizado en la etapa experimental, de izquierda a derecha, el método de la NMX-AA-030-SCFI-2001 solo usa la disolución de digestión (Contenedor 1); para el método de la NMX-AA-030/2-2011 la disolución de digestión, la disolución de sulfato de mercurio y la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico (Contenedores 2, 3 y 4 respectivamente); y el método de Standard Methods con la disolución de digestión y la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico (Contenedores 5 y 6).



[Figura 5](#) Recipientes con las disoluciones usadas en la digestión de muestras

La NMX-AA-030-SCFI-2001 hace mención en el Punto 9.1.9 que “para aguas que contengan una DQO baja (5 mg/L a 75 mg/L), utilizar la disolución de digestión B”. Esta preparación es la misma que para el intervalo alto, cambiando solo en la cantidad de dicromato de potasio, pasando de 10.216 g a 1.0216 g. El método de preparación de esta disolución puede ser consultado en el Anexo 2.

La metodología de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D menciona que la solución de intervalo bajo (0-90 mg/L) debe prepararse como la de intervalo alto, pero usando solamente 1.022 g de dicromato de potasio (ver Anexo 3).

La NMX-AA-030/2-SCFI-2011 maneja un Apéndice Informativo D Método fotométrico de bajo intervalo para tubos sellados (hasta 150 mg/L), en él dice que “la disolución de referencia de dicromato, preparada como se describe en 6.3, debe ser reemplazada por una disolución de 0.015 mol/L”

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Determinación de la DQO para NMX-AA-030-SCFI-2001

Durante la etapa de digestión se observó uno de los principales problemas de la NMX-030-SCFI-2001, ya que en el Capítulo 4 “Reactivos y Patrones”, Apartado 4.1 “Método reflujo cerrado/método espectrofotométrico”, se pide la preparación de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico, sin embargo no es utilizada en el procedimiento de digestión y, como se indicó en el Capítulo 2 “Marco Teórico” Subcapítulo 2.1 “Uso del Dicromato” algunos compuestos no se oxidan bajo la acción del dicromato a menos que esté presente un catalizador. (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003)

En este caso el sulfato de plata funciona como catalizador acelerante y la reacción es más rápida cuando se digieren ciertos compuestos, en este caso el biftalato de potasio que tiene un anillo bencénico en su estructura no se oxida completamente en las 2 h de digestión sin el catalizador presente, por lo tanto, no se efectuó la digestión completa de la muestra de estudio al seguir la metodología de la NMX-AA-030-SCFI-2001.

En cambio en el procedimiento se indica agregar dos veces cantidades distintas de la disolución de digestión de dicromato de potasio, lo que arrojó resultados alejados de lo esperado y siempre por encima de lo tolerable, por lo que se procedió a realizar una segunda corrida que confirmó lo anterior, los resultados se muestran en la [Tabla 4](#) y en la gráfica de la [Figura 6](#).

[Tabla 4](#) Concentraciones de DQO obtenidas con la NMX-030-SCFI-2001 para la curva de calibración en mg/L

Concentración esperada de DQO	Concentración obtenida de DQO en la corrida 1	Concentración obtenida de DQO en la corrida 2
80	11	9
110	25	14
140	37	20
170	74	29
200	124	31

Además pudo observarse un efecto asociado a la cantidad excesiva de disolución de digestión de dicromato de potasio, que aumentaba la presión interna de los tubos de digestión cuando se encontraban en reflujo en la placa de calentamiento y llegaban a darse fugas de vapor, principalmente en las muestras con mayor concentración de DQO como se observa en la [Figura 7](#).

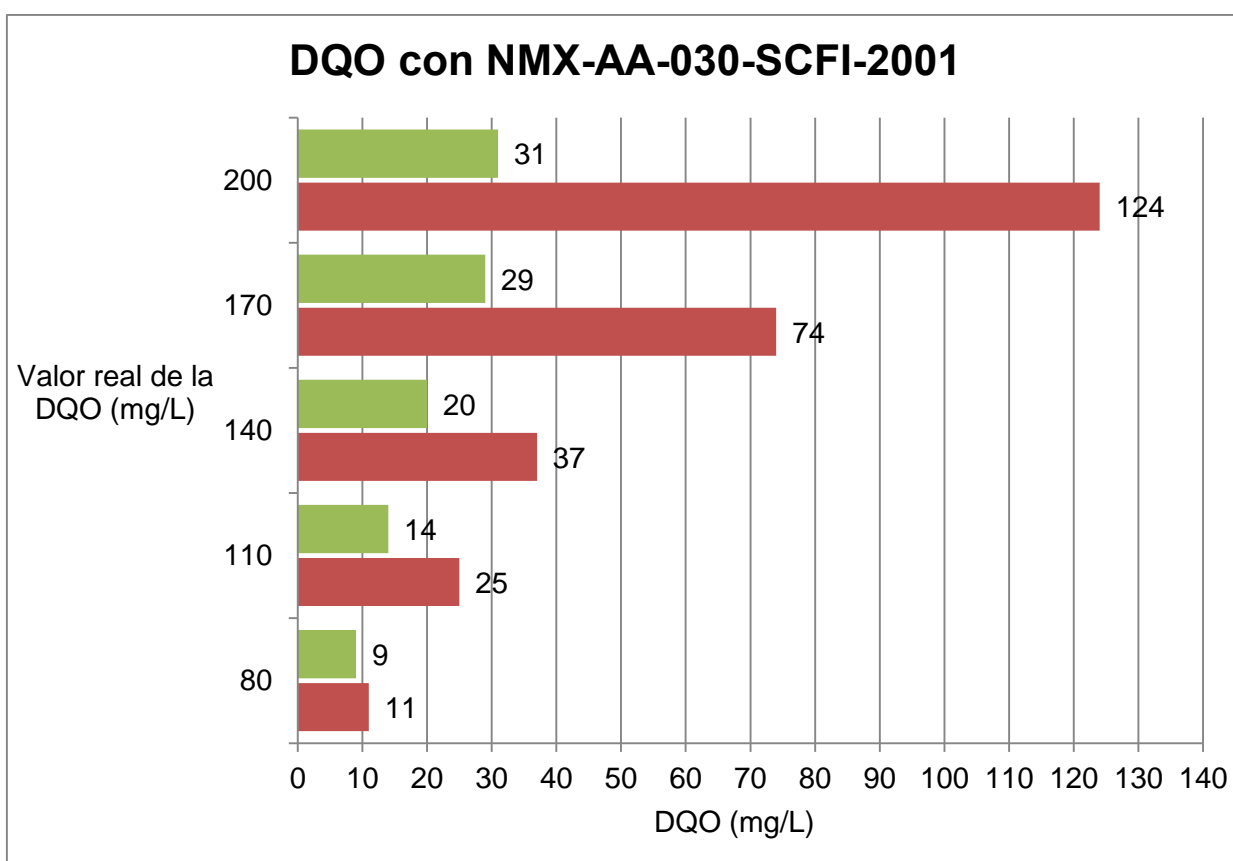


Figura 6 Gráfica de los valores de la DQO para la curva de calibración obtenidos mediante la NMX-AA-030-SCFI-2001



Figura 7 Muestras para la curva de calibración de la NMX-030-SCFI-2001 después de la digestión. Observar la fuga en los tubos 4 y 5

En las muestras a digerir de 150 mg/L de DQO también se presentó este fenómeno de evaporación, por lo que de las doce muestras que se digirieron, solo seis en la primer corrida y siete en la segunda, contuvieron una cantidad suficiente de solución para ser medidas en el espectrofotómetro, los resultados se muestran en la [Tabla 5](#).

Tabla 5 DQO de las muestras con valor dentro de la curva de calibración, obtenidas con la NMX-AA-030-SCFI-2001 en mg/L

Concentración teórica de DQO	Concentración de DQO en la corrida 1	Concentración de DQO en la corrida 2
150	34	67
150	37	32
150	106	27
150	39	21
150	33	37
150	135	68
150	-	59

Estos resultados se aprecian de forma gráfica en la [Figura 8](#).

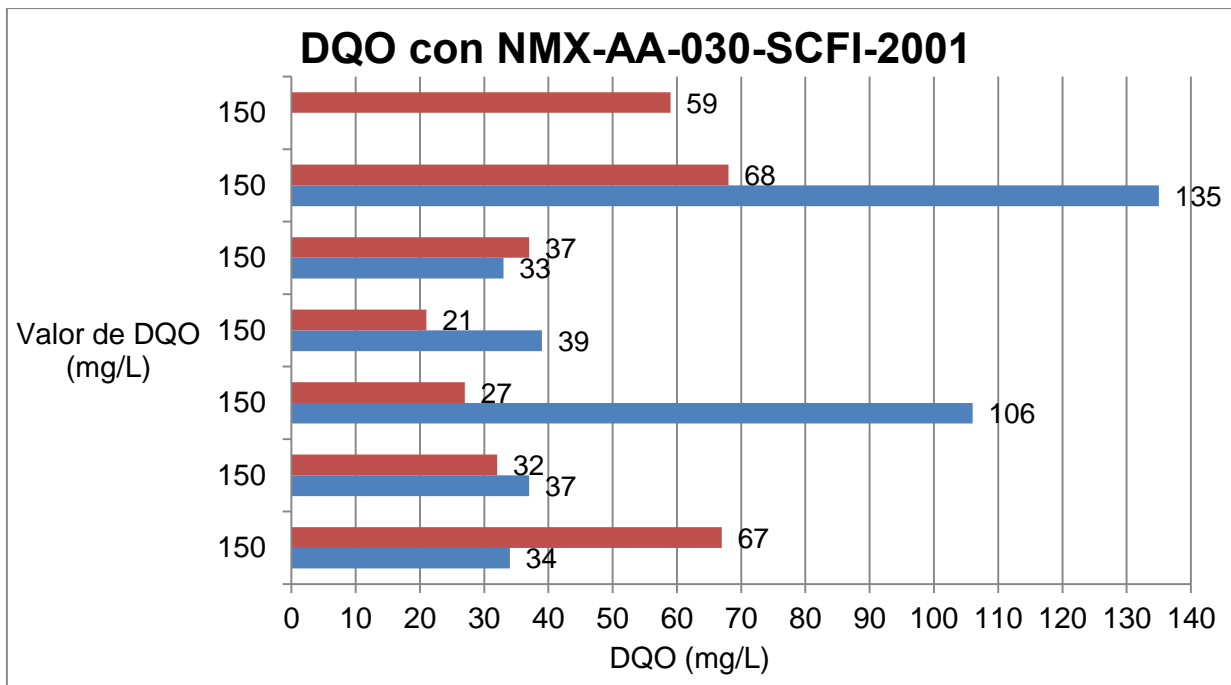


Figura 8 Grafica de las muestras de DQO conocida dentro de la curva de calibración obtenidas con la NMX-AA-030-SCFI-2001

8.2 DQO para Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D

No se presentó ningún escape aparente de vapor y debido a lo cercano de los valores de las disoluciones tampoco se observó un cambio a simple vista de coloración entre las disoluciones digeridas (fig.9).



Figura 9 Disoluciones de la curva de calibración de Standard Methods en concentración ascendente (izquierda a derecha)

Con la información obtenida de la digestión de las disoluciones patrón (Tabla 6) se procedió a realizar el cálculo de la regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados.

Tabla 6 Absorbancia medida de las disoluciones de la curva de calibración de Standard Methods

DQO en mg/L	Absorbancia
80	0.036
100	0.044
115	0.053
155	0.070
180	0.082

Este método se puede realizar en una hoja de cálculo de Excel; obteniéndose la siguiente ecuación de la curva de calibración para los valores de absorbancia medidos:

$$y = 0.000461019x - 0.001088456$$

El valor del coeficiente de determinación R^2 de esta línea fue de $R^2 = 0.99833446$, lo que indica que existe una correlación muy grande entre los valores obtenidos en el espectrofotómetro y los calculados con la ecuación de la regresión lineal (Tabla 7).

Tabla 7 Valor de los residuales para la absorbancia calculada con la ecuación de la curva de calibración de Standard Methods

Absorbancia medida	Absorbancia calculada	Residuales
0.036	0.035793103	0.000206897
0.044	0.045013493	-0.001013493
0.053	0.051928786	0.001071214
0.070	0.070369565	-0.000369565
0.082	0.081895052	0.000104948

Esta correlación se presenta de forma gráfica en la Figura 10. Con la ecuación ya determinada se calculó el valor de la DQO para una muestra con una concentración propuesta de 125 mg/L. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

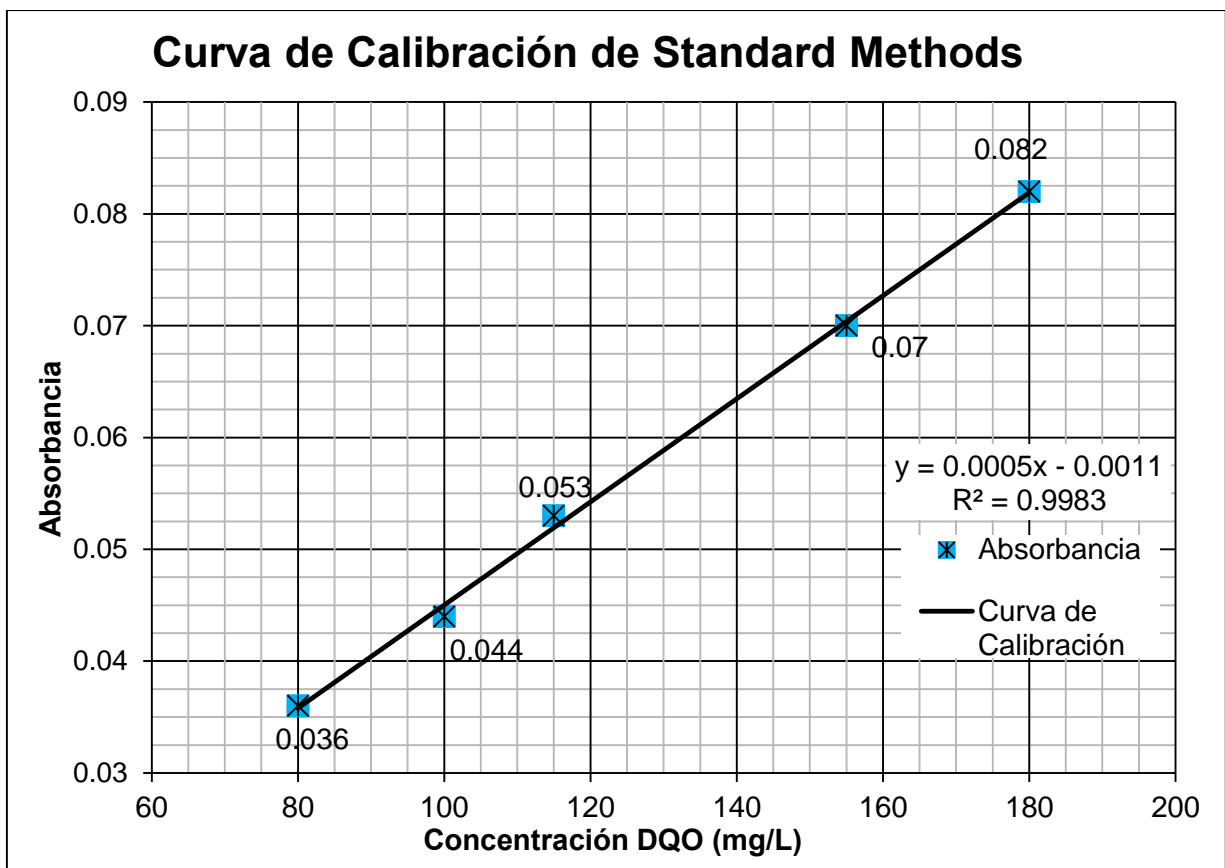


Figura 10 Curva de calibración para Standard Methods

Tabla 8 DQO conocida y de DQO calculada con la ecuación de la curva de calibración para Standard Methods (mg/L)

DQO conocida	Absorbancia	DQO calculada
125	0.0604	123
125	0.0614	125
125	0.0624	127
125	0.0634	129
125	0.0644	131
125	0.0619	126
125	0.0619	126
125	0.0619	126
125	0.0604	123
125	0.0614	125

Los valores de concentración calculada de DQO (Tabla 8) tienen una media = 126.10 mg/L y una desviación estándar = 2.45. Su grafica se muestra en la Figura 11.

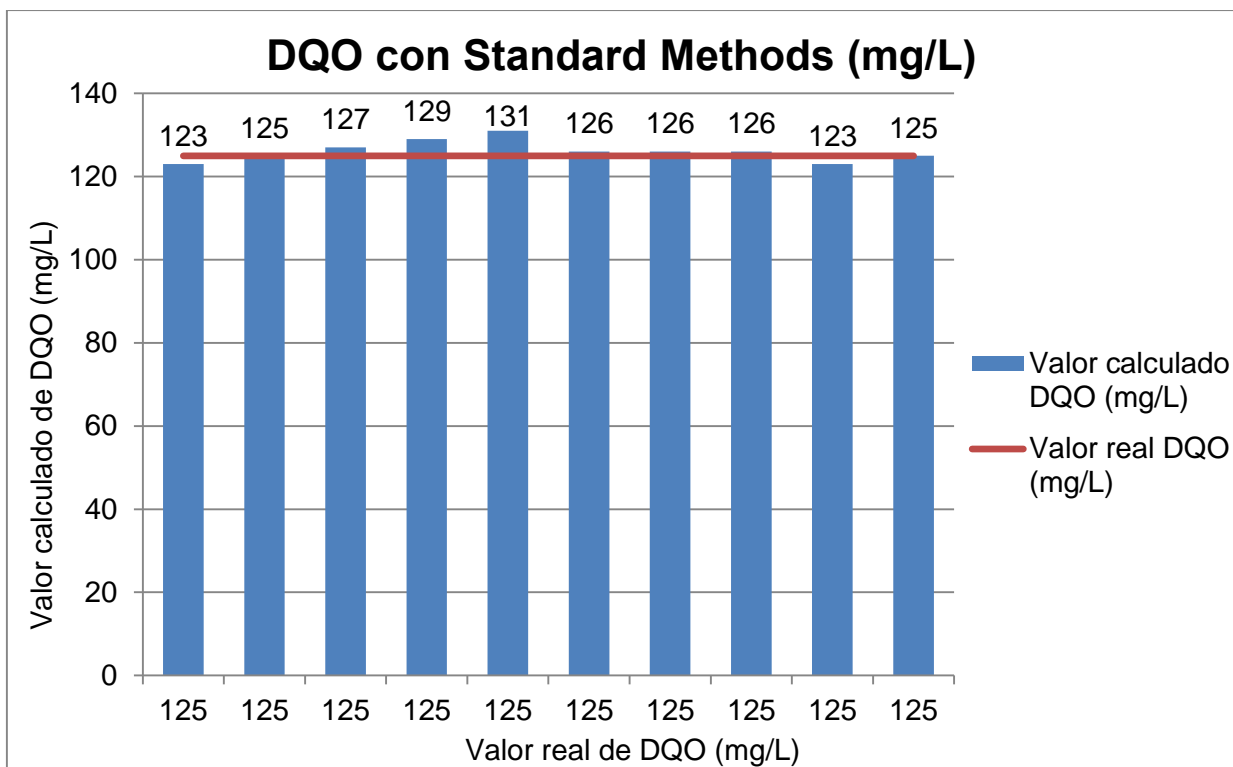


Figura 11 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para Standard Methods (mg/L)

Con estos resultados se comprobó que, efectivamente, la metodología seguida podría servir para tener un control en la comparación de los otros dos métodos y ser usada para elaborar la curva de calibración necesaria al llevar a cabo la corrida de la NMX-030-SCFI-2001 y NMX-030/2-SCFI-2011 simultáneamente.

8.3 DQO para NMX-AA-030/2-SCFI-2011

La digestión de las disoluciones patrón dio como resultado los valores mostrados en la [Tabla 9](#). Una vez digeridas las disoluciones patrón se observó un cambio de coloración entre los tubos ([fig. 12](#)).

Tabla 9 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011

Concentración en mg/L	Absorbancia
100	0.065
200	0.100
400	0.171
500	0.257
600	0.309



Figura 12 Coloración de las disoluciones para la curva de calibración (de menor a mayor concentración) y el blanco de reactivos (tubo 1 izquierdo) para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011

La ecuación resultante de la curva de calibración fue $y = 0.000488837x + 0.004418605$. El valor del coeficiente de determinación de esta línea fue de $R^2 = 0.972235082$, siendo aceptable para un método analítico cualquier valor por encima de $R^2 = 0.95$. La gráfica de la curva de calibración para esta norma (fig. 13) y la línea de mejor ajuste fueron realizadas por medio del método de mínimos cuadrados.

Con la ecuación obtenida de la curva de calibración y los valores de absorbancia medidos para las muestras de concentración conocida fueron calculados los valores de la Tabla 10. Cabe mencionar que solo se muestran diez replicas, ya que se desecharon dos tubos antes de la digestión por presentar una coloración verde, y la norma indica que si la disolución en el tubo muestra alguna traza de color verde después de dejar reposar por 12 h, el tubo debe ser descartado.

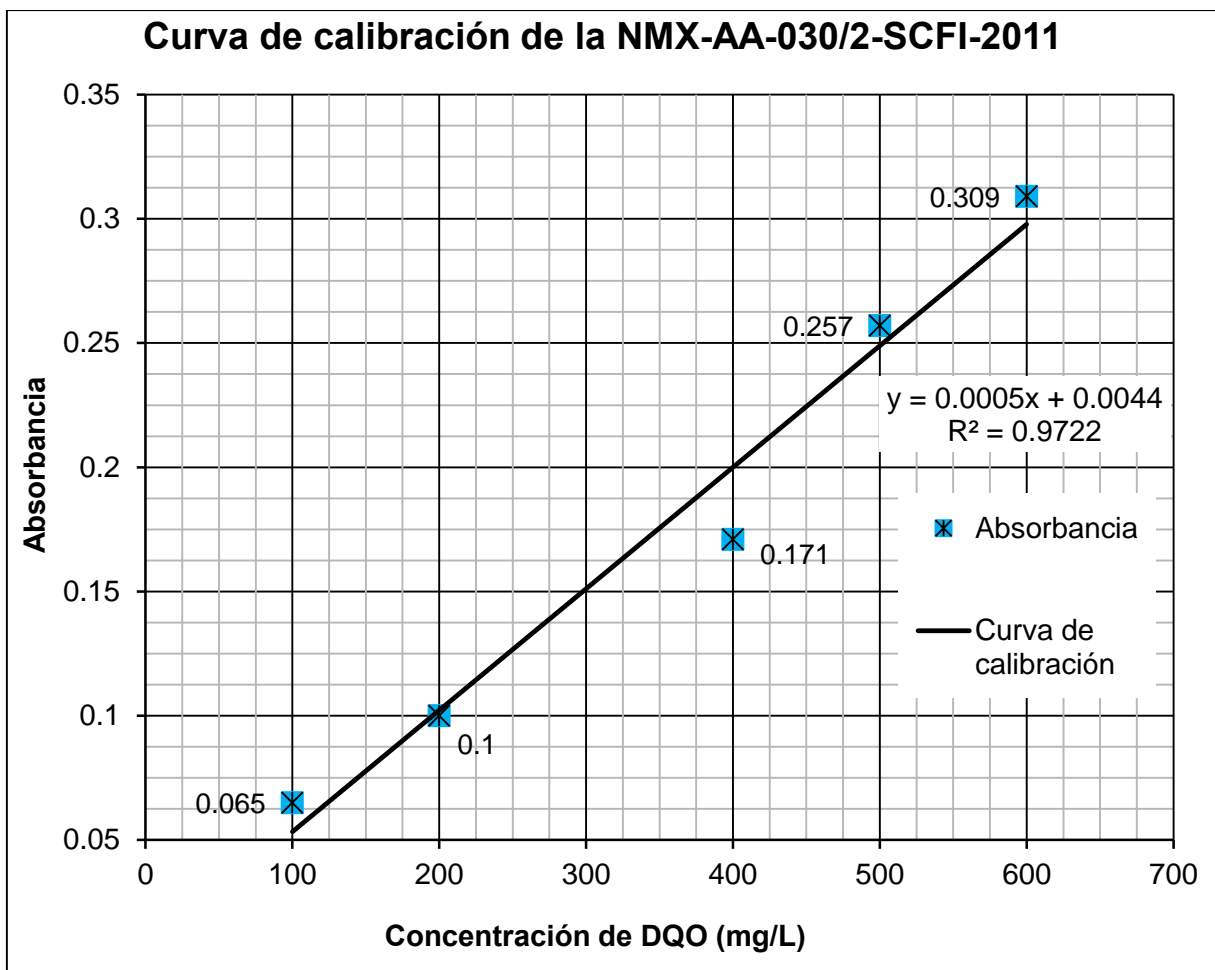


Figura 13 Curva de calibración de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011

Tabla 10 Concentración conocida y calculada de DQO por medio de la ecuación de la curva de calibración para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 en mg/L

Concentración	Absorbancia	Concentración calculada
300	0.150	291.2
300	0.146	283.2
300	0.152	295.2
300	0.151	293.2
300	0.154	299.2
300	0.156	303.2
300	0.152	295.2
300	0.153	297.2
300	0.150	291.2
300	0.152	295.2

De los datos mostrados en la [Tabla 10](#) se tiene una media = 294.4 mg/L y una desviación estándar = 5.075, lo que indica una homogeneidad en los valores calculados y una aproximación a lo propuesto buena además de una mejor precisión que la NMX-030-SCFI-2001. Esto puede apreciarse de forma gráfica en la [Figura 14](#).

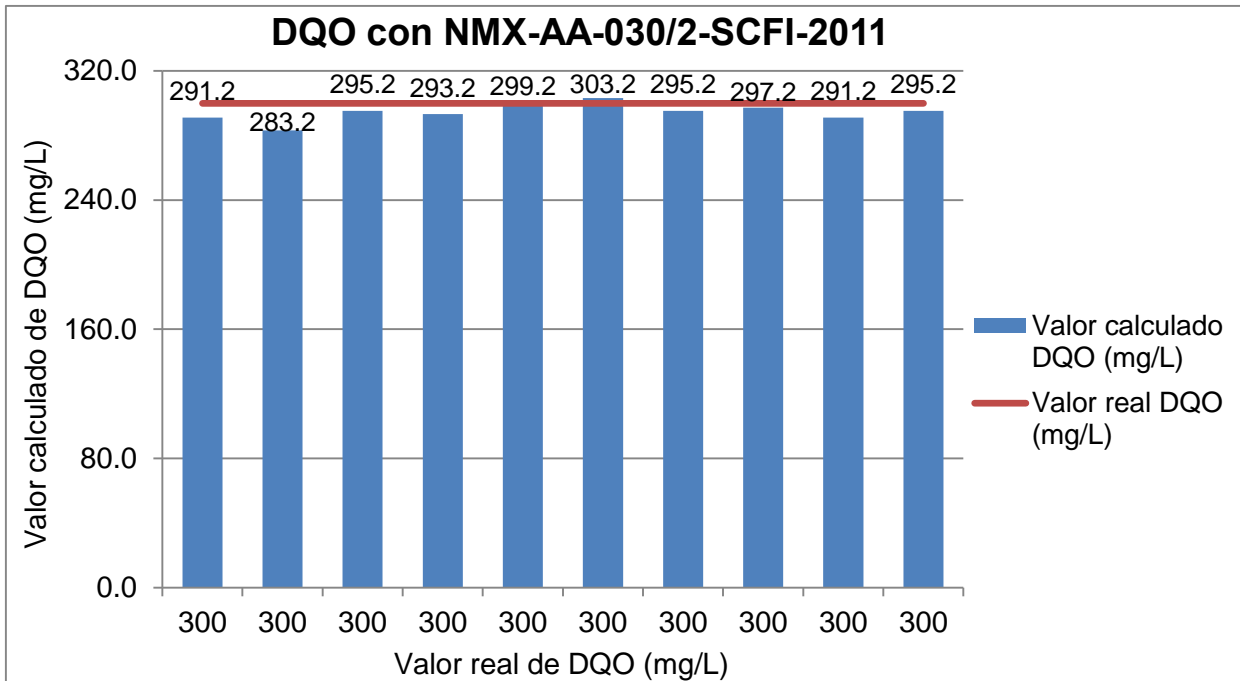


Figura 14 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 (mg/L)

Sin embargo, debe tenerse en cuenta un análisis de los dos procedimientos ejecutados al mismo tiempo y con la metodología del Standard Methods como control, antes de realizar cualquier juicio o recomendación sobre la NMX-030SCFI-2001 y la NMX-030/2-SCFI-2011. Su ejecución a la vez daría pie a minimizar los posibles errores o incidentes por parte del analista o incluso del medio, que se tuvieran al momento de realizar el método de digestión y de preparación de los tubos.

Cabe recordar que los resultados de los métodos mostrados anteriormente fueron para un intervalo alto de concentración de DQO, y a pesar de que en el método de intervalo bajo el único cambio es la concentración de dicromato en la disolución de digestión, debe realizarse una corrida de los métodos en paralelo para comprobar si no se encuentran algunas discrepancias con lo ya revisado en el intervalo alto.

8.4 Determinación simultánea de la DQO por medio de las tres metodologías

8.4.1 Determinación de la DQO para Intervalo alto

Una vez realizado la digestión como se indica en cada norma se obtuvieron los valores mostrados en la [Tabla 11](#) para la curva de calibración.

Tabla 11 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración para intervalo alto, digeridas mediante Standard Methods

DQO propuesta en mg/L	Absorbancia
100	0.044
200	0.079
300	0.127
500	0.204
600	0.241

Los valores obtenidos de la digestión de las disoluciones de DQO propuesta se usaron para realizar la curva de calibración y por medio del método de mínimos cuadrados se obtuvo la siguiente ecuación: $y = 0.0004x + 0.0034$

La ecuación anterior se muestra junto a los valores de absorbancia en la [Figura 15](#).

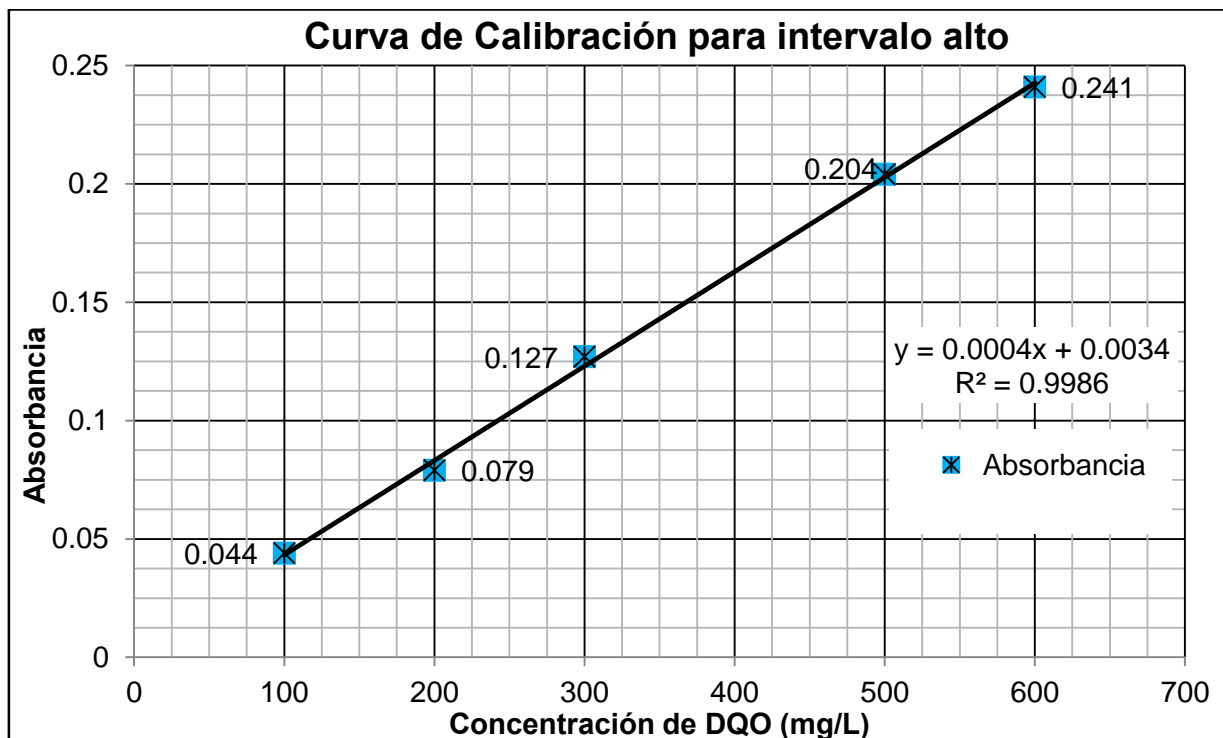


Figura 15 Curva de calibración que es usada para los 3 métodos en intervalo alto

Como puede observarse en la [Figura 15](#), la correlación entre los valores medidos de absorbancia y los que se obtienen con la recta representada por la ecuación de la regresión lineal es de $R^2 = 0.9986$, lo que confirma lo visto anteriormente en el Capítulo 8.2, la metodología establecida en Standard Methods es muy precisa y por tanto adecuada para tener un control confiable al llevar acabo la digestión de muestras por medio de las metodologías NMX-AA-030-SCFI-2001 y NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

Lo anterior puede ser ilustrado de manera más clara, obteniendo los valores residuales de la comparación entre el valor de absorbancia medida en el espectrofotómetro y el valor producto de la sustitución de la DQO conocida en la ecuación de la curva de calibración, los cuales son mostrados en la [Tabla 12](#).

Tabla 12 Valor de los residuales entre la absorbancia medida y la absorbancia calculada por medio de la ecuación de la curva de calibración

Absorbancia medida	Absorbancia calculada	Residuales
0.044	0.04327	0.00072
0.079	0.08316	-0.00416
0.127	0.12304	0.00395
0.204	0.20281	0.00118
0.241	0.24269	-0.00169

Puede verse claramente que los valores residuales no pasan más allá de milésimas, que es la precisión con la que cuenta el espectrofotómetro; es decir, efectivamente, la recta encontrada muestra un comportamiento muy parecido al de los valores obtenidos de absorbancia y, por tanto, las muestras que fueron digeridas al mismo tiempo deberían mostrar un comportamiento cercano al mostrado por la recta.

Las disoluciones de la curva de calibración y la disolución de concentración conocida fueron preparadas y digeridas al mismo tiempo, conforme a la metodología descrita en cada una de las tres normas. La muestra de concentración conocida se realizó cinco veces para cada metodología ([fig. 16](#)). Para la muestra de concentración conocida se propuso un valor de DQO igual a 350 mg/L. En la [Tabla 13](#) se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones calculadas por medio de la ecuación de la curva de calibración para cada método.



Figura 16 Disoluciones en digestión de la curva de calibración (derecha) y de la muestra de DQO propuesta para los 3 métodos (izquierda)

En la **Tabla 13** puede observarse que solo hay cuatro valores de concentración en los resultados de Standard Methods y NMX-AA-030/2-SCFI-2011, esto fue a causa de que se presentó evaporación en un vial en cada caso, lo que llevó a un resultado exagerado en el valor de absorbancia del vial de Standard Methods y a no poder leer el vial de NMX-AA-030/2-SCFI-2011. En el caso de la NMX-AA-030-SCFI-2001 también se presentó evaporación que afectó tres de los cinco tubos.

Tabla 13 DQO conocida y concentración de DQO calculada con la ecuación de la curva de calibración, para cada una de las 3 metodologías en mg/L

Concentración de DQO conocida	Concentración calculada		
	Standard Methods	NMX-AA-030-SCFI-2001	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
350	356.50	271.50	354.00
350	356.50	251.50	356.50
350	356.50		359.00
350	354.00		349.00
Media	355.87	261.50	354.62
Desviación estándar	1.25	14.14	4.27

Los valores de la [Tabla 13](#) se encuentran graficados en la [Figura 17](#).

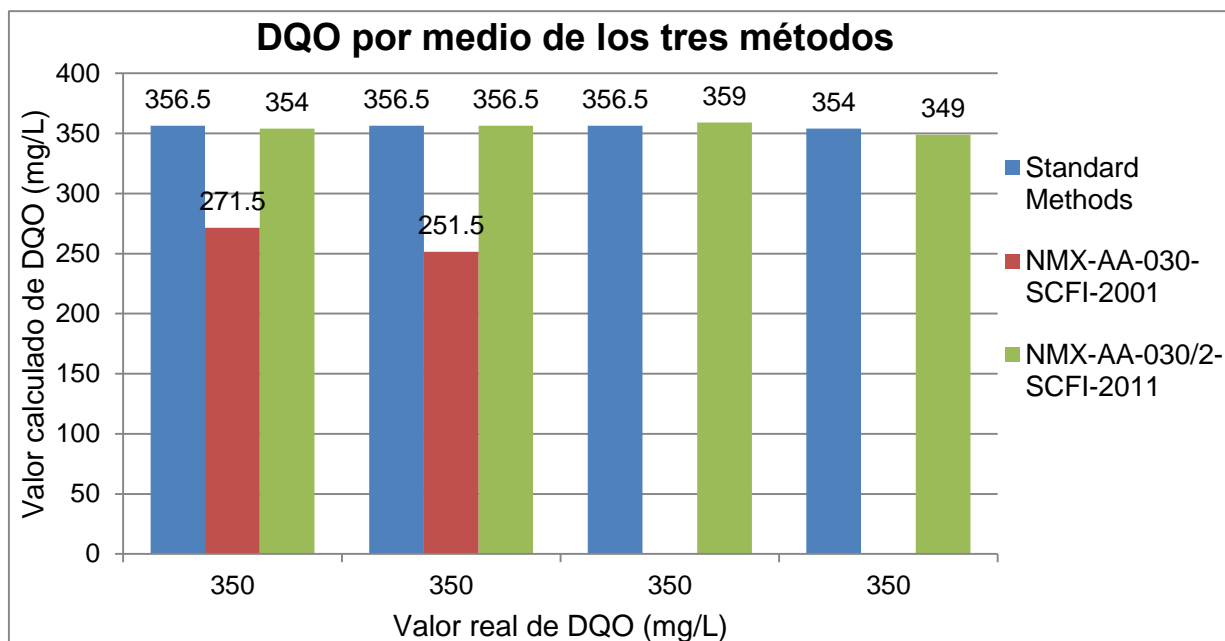


Figura 17 Grafica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para los tres métodos en rango alto (mg/L)

El valor de la concentración conocida fue de 350 mg/L, mientras que las medias de la metodología Standard Methods y NMX-AA-030/2-SCFI-2011 fueron mayores a este valor, en cuanto al valor de los dos tubos que fueron calculados de la metodología de NMX-AA-030-SCFI-2001 el valor resultante, como se vio en el Capítulo 8.1, resultó alejado del propuesto. Además, la desviación estándar de los resultados obtenidos con Standard Methods fue casi cuatro veces menor a la que presentó la NMX-AA-030-SCFI-2001 y aunque el valor medio de la concentración de cada uno fue parecido, la desviación estándar indica que se tiene una mayor precisión en la metodología de Standard Methods y, por lo tanto, la variabilidad de los datos es menor que la que presenta la metodología de la NMX-AA-030-SCFI-2001.

Lo que implica que es necesario realizar varias digestiones para que puedan promediarse y encontrar un valor cercano al real, esto en si puede llegar a ser problemático, ya que la metodología de preparación de los tubos usada en la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 requiere 12 horas más de tiempo que las otras dos normas, lo que es una desventaja si no se cuentan con suficientes tubos previamente preparados, aunado a que algunos tubos podrían tener que ser desechados si

pasadas las 12 h presentan un cambio de coloración. Por lo que siempre tendrá que tenerse cuidado de tener suficientes tubos y/o prepararlos de un manera más cuidadosa que con la NMX-AA-030-SCFI-2001.

Estos resultados indican que la metodología de la NMX-030-SCFI-2001 en su parte de reflujo cerrado para intervalo alto, tal como se presenta, no debe ser usada para la determinación de la DQO y que la metodología que la sustituye, de la NMX-030/2-SCFI-2011, también en intervalo alto, posee una mayor aproximación que la NMX-AA-030-SCFI-2001, pero con una variabilidad individual de los datos mayor a la que presenta la metodología de Standard Methods.

Sin embargo, también hay que llevar a cabo la determinación de la DQO para un intervalo bajo con la finalidad de realizar una análisis similar, para confirmar lo anterior, detectar otros problemas existentes, o en su caso determinar si se corrigen las discrepancias encontradas en la metodología de intervalo alto.

8.4.2 Determinación de la DQO para intervalo bajo

Para todos los casos la metodología de digestión es la misma que la usada en el intervalo alto, por lo que para este parte del trabajo solo tuvo que elaborarse las disoluciones de digestión para un intervalo bajo, la disolución para preparar la curva de calibración y la disolución de concentración conocida.

Hecho esto se procedió a la digestión de las muestras, tanto de las usadas para la elaboración de la curva de calibración como la de concentración conocida. Para la curva de calibración se obtuvieron los resultados mostrados en la [Tabla 14](#).

Tabla 14 Absorbancia de las disoluciones para la curva de calibración en intervalo bajo

DQO conocida en mg/l	Absorbancia
10	-0.063
30	-0.094
50	-0.141
70	-0.211
90	-0.232

Puede observarse que a diferencia de los resultados mostrados para intervalo alto, los valores de la absorbancia en el intervalo bajo resultaron negativos, este comportamiento se debe a que la cantidad del dicromato remanente disminuye a medida que el valor de la concentración aumenta. Por lo tanto las mediciones efectuadas frente a un blanco de reactivo arrojan valores de absorbancia negativos. Debe recordarse que la utilización de la colorimetría para la determinación de la DQO se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI), que absorbe longitudes de onda en torno a 440 ± 20 nm (color añil), mientras el Cr(III) absorbe longitudes de onda en torno a 600 ± 20 nm (color naranja). Para valores de DQO en el intervalo alto se determina el incremento de Cr(III) a los 600 ± 20 nm, para valores en el intervalo bajo se determina la disminución de Cr(VI) a 440 ± 20 nm. En la [Figura 18](#) se aprecia la coloración que se presentó en los tubos de la curva de calibración digeridos, entre más claro es el color menor es la concentración.



[Figura 18](#) Tubos de la curva de calibración para intervalo bajo de mayor a menor concentración de izquierda a derecha

Los valores de la [Tabla 14](#) se encuentran graficados en la [Figura 19](#), en la que puede verse que la línea de mejor ajuste tiene una pendiente negativa, a diferencia del comportamiento que muestran las líneas de mejor ajuste del resto de las pruebas hechas, aun así su línea de mejor ajuste tiene una correlación de 0.9759, lo que es

un valor aceptable para que la ecuación de la regresión lineal se use para calcular la concentración de las muestras digeridas.

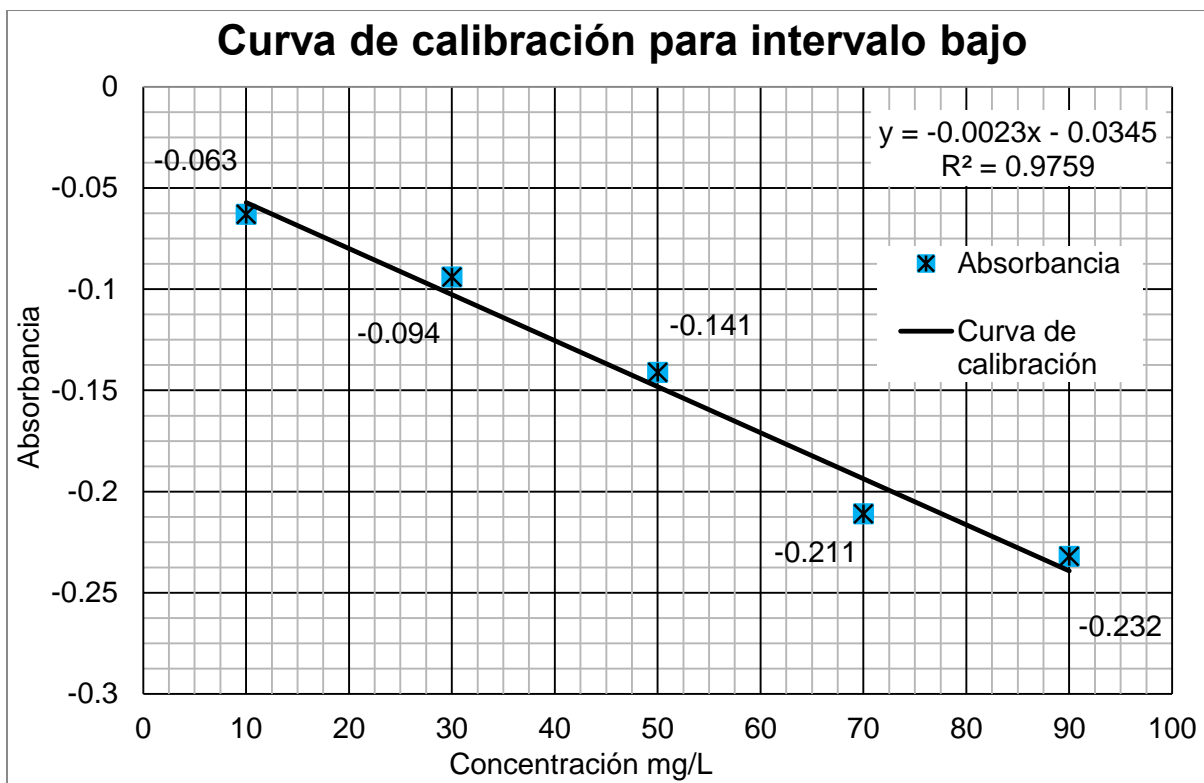


Figura 19 Curva de calibración usada para los 3 métodos en intervalo bajo

Al igual como se hizo con el intervalo alto, también se calcularon los residuales de la absorbancia obtenida por medio de la ecuación producto de la regresión lineal (Tabla 15), como puede verse, los valores de los residuales difieren por milésimas de los medidos en el espectrofotómetro, por lo que es de esperarse que los valores de la concentración calculada sean parecidos a los que se proponen con la concentración conocida.

Tabla 15 Valor de los residuales de la absorbancia medida y calculada por medio de la ecuación de la curva de calibración

Absorbancia medida	Absorbancia calculada	Residuales
-0.063	-0.0572	-0.0058
-0.094	-0.1027	0.0087
-0.141	-0.1482	0.0072
-0.211	-0.1937	-0.0173
-0.232	-0.2392	0.0072

Para la concentración conocida se digirió una cantidad de cinco muestras al mismo tiempo para cada uno de los tres métodos. En este caso la concentración conocida fue de 40 mg/L. Usando la ecuación de la regresión lineal se calculó la concentración obteniéndose los valores mostrados en la [Tabla 16](#) y la gráfica respectiva de la [Figura 20](#).

Tabla 16 Concentración de DQO conocida y calculada con la ecuación de la curva de calibración, para cada una de las 3 metodologías para intervalo bajo en mg/L

Concentración de DQO conocida	Concentración calculada		
	Standard Methods	NMX-AA-030-SCFI-2001	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
40	42.500	-227.083	36.952
40	42.500	-218.333	43.142
40	40.000	-225.416	44.095
40	39.166		36.000
40	42.916		39.333
Media	41.416	-223.611	39.904
Desviación estándar	1.708	4.646	3.617

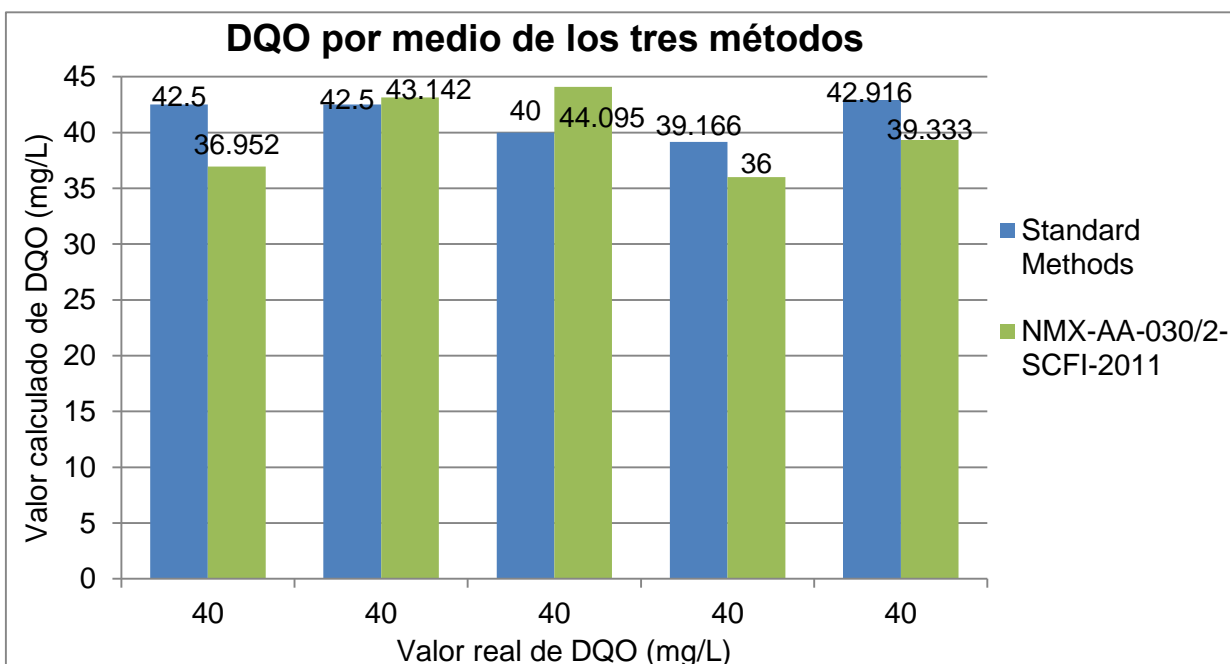


Figura 20 Gráfica de las muestras de DQO obtenidas con la curva de calibración en comparación al valor real de DQO para los tres métodos en rango bajo (mg/L)

Al igual que con la gama alta, se presentó evaporación en los tubos de la NMX-AA-030-SCFI-2001, a pesar de que la cantidad de dicromato usado en la solución de digestión de intervalo bajo es menor que la usada en el intervalo alto; solo fueron viables tres de los cinco tubos y los valores de cada uno de ellos fue negativo.

En cuanto a la NMX-AA-030-SCFI-2001 y Standard Methods, ambas metodologías se acercaron al valor de la concentración conocida en sus medias, sin embargo, como sucedió en el intervalo alto, la desviación estándar de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 fue mayor que la de Standard Methods para los valores individuales.

9. CONCLUSIONES

1. Mediante el análisis comparativo de la metodología descrita en cada normativa se observó que la NMX-AA-030-SCFI-2001 está basada completamente y casi a nivel de copia en la norma Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D, pero con errores en su redacción y estructuración que la hacían complicada de entender y llevar a cabo.
2. El análisis de los resultados experimentales confirmaron que la metodología establecida en la NMX-030-SCFI-2001 inducía a cometer errores y no era confiable como un procedimiento para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno.
3. La norma NMX-AA-030-SCFI-2001 no funcionaba como una metodología adecuada para cumplir con su propósito, principalmente por el error contenido en su Capítulo 9 “Procedimiento” Apartado 9.1 “Método a reflujo cerrado/método espectrofotométrico” donde se omite el uso de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico.
4. La metodología de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D, si hace uso de la disolución de Sulfato de Plata en Ácido Sulfúrico y es el método que arrojó los mejores resultados de los tres métodos puestos a prueba.
5. El análisis de la metodología de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011 arrojó resultados más aproximados a lo esperado que los obtenidos con la NMX-AA-030-SCFI-2001, pero con una desviación estándar mayor a los calculados con la metodología de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220 D.
6. En comparación con los otros dos métodos revisados, la metodología de la NMX-AA-030/2-SCFI2011 es más complicada de realizar y requiere más tiempo para la elaboración de los tubos de digestión.
7. La NMX-AA-030/2-SCFI-2011 no contiene los errores de la NMX-AA-030-SCFI-2001, sin embargo, no es lo precisa que podría ser la metodología de la NMX-AA-030-SCFI-2001 si a esta se le realizara un cambio en su Apartado

9.1, para incluir la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico, lo que la convertiría en una mejor opción para determinar la Demanda Química de Oxígeno, tanto por facilidad de aplicación y costo, como por precisión de los resultados.

8. El mejor método para la determinación de la DQO fue el contenido en Standard Methods for Examination of Water and Wastewater por su facilidad de aplicación, menor costo y tiempo de elaboración de tubos de digestión, mayor precisión y menor generación de residuos.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. (2012). *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (22 ed.). Washington, DC., USA: American Public Health Association.
2. Ashworth, M. R. (1965). *Titrimetric Organic Analysis, Part II*. New York: Interscience.
3. Beltrán, D. J., De Lora, F., & Ramalho, S. R. (1996). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Barcelona: Reverté.
4. Centro Nacional de Metrología & Entidad Mexicana de Acreditación A.C. (2008). *Guía Técnica Sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible*. México.
5. Douglas, A. S., James, F. H., & Timhoty, A. N. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5 ed.). Madrid, España: McGraw-Hill/Interamericana de España.
6. León Gil, C. A. (2009). *Estandarización y Validación de una Técnica para Medición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno por el Método Respirométrico y la Demanda Química de Oxígeno por el Método Colorimétrico*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
7. Ley Federal Sobre Metrología y Normalización. (1992). México.
8. Menéndez, C. L., García, J., & Pérez, J. (2007). *Procesos para el Tratamiento Biológicos de Aguas Residuales Industriales*. La Habana: Félix Varela.
9. NMX-AA-030/2-SCFI-2011 *Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba - parte 2 - Determinación del Índice de la Demanda Química de Oxígeno – Método de Tubo Sellado a Pequeña Escala*.

10. NMX-AA-030-SCFI-2001 *Análisis De Agua - Determinación De La Demanda Química De Oxígeno En Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas- Método De Prueba.*
11. NMX-AA-115-SCFI-2001 *Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos.*
12. NMX-AA-116-SCFI-2001 *Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos*
13. Orozco, C. B. (2003). *Contaminación Ambiental Una visión desde la Química* (1 ed.). Madrid, España: Paraninfo.
14. Ruiz Chávez, R. (2013). Comunicación Personal.
15. Sawyer, N. C., McCarty, L. P., & Parkin, L. G. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. McGraw-Hil.
16. Szabadvary, F. (1960). *History of Analytical Chemistry*. New York: Pergamon.

ANEXO 1 NMX-AA-030-SCFI-2001

NMX-AA-030-SCFI-2001

CDU: 631.879
CANCELA A LA NMX-AA-030-1981



ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-030-1981)

WATER ANALYSIS - DETERMINATION FOR CHEMICAL OXYGEN DEMAND IN NATURAL, WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED - TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

El método que involucra el uso de dicromato es preferible sobre procedimientos que utilizan otros oxidantes debido a su mayor potencial redox y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras.

Se describen dos métodos para la determinación de DQO con dicromato. El método a reflujo abierto es conveniente para aguas residuales en donde se requiera utilizar grandes cantidades de muestra. El método a reflujo cerrado es más económico en cuanto al uso de reactivos, pero requiere una mayor homogeneización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica dos métodos para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA
DGN

NMX-AA-030-SCFI-2001

0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	1
2	Principio del método	2
3	Definiciones	2
4	Reactivos y patrones	6
5	Equipo y materiales	9
6	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	10
7	Control de calidad	10
8	Calibración	11
9	Procedimiento	11
10	Cálculos	13
11	Interferencias	14
12	Seguridad	15
13	Manejo de residuos	16
14	Bibliografía	17
15	Concordancia con normas internacionales	18



4 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, 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.

4.1 Método reflujado cerrado / método espectrofotométrico

4.1.1 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

4.1.2 Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

4.1.3 Sulfato mercúrico (HgSO_4)

4.1.4 Sulfato de plata (Ag_2SO_4)

4.1.5 Biftalato de potasio patrón primario ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)

4.1.6 Disolución estándar de biftalato de potasio (1 mL = 1 mg de DQO). Deshacer los grumos y secar el biftalato de potasio (ver inciso 4.1.5) a 120°C. Pesar aproximadamente y con precisión 0,851 g de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a 1 L. Es estable hasta por 3 meses cuando se mantiene en refrigeración y si no se observa crecimiento biológico.

4.1.7 Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Pesar aproximadamente y con precisión 15 g de sulfato de plata (ver inciso 4.1.4) y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.1.1). El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La disolución formada debe mantenerse en la obscuridad para evitar su descomposición.

4.1.8 Disolución de digestión A (alta concentración). Pesar aproximadamente y con precisión 10,216 g de dicromato de potasio (ver inciso 4.1.2), previamente secado a 103°C por 2 h, y añadirlos a 500 mL de agua,

adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.1.1) y aproximadamente 33,3 g de sulfato mercuríco (ver inciso 4.1.3). Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

4.1.9 Disolución de digestión B (baja concentración). Pesar aproximadamente y con precisión 1,021 6 g de dicromato de potasio (ver inciso 4.1.2), previamente secado a 103°C por 2 h, y añadirlos a 500 mL de agua. Adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.1.1) y 33,3 g de sulfato mercuríco (ver inciso 4.1.3). Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

4.2 Método reflujo abierto / método de titulación

4.2.1 Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

4.2.2 Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)

4.2.3 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

4.2.4 Sulfato de plata (Ag_2SO_4)

4.2.5 1,10 fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$)

4.2.6 Sulfato mercuríco ($HgSO_4$)

4.2.7 Biftalato de potasio patrón primario ($HOOC C_6H_4 COOK$)

4.2.8 Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$)

4.2.9 Disolución estándar de dicromato de potasio (para concentraciones altas), (0,041 7 M). Pesar aproximadamente y con precisión 12,259 g de dicromato de potasio (ver inciso 4.2.1) previamente secado durante 2 h a 105°C \pm 1°C, disolver y aforar a 1 L con agua y homogeneizar.

4.2.10 Disolución estándar de dicromato de potasio (para concentraciones bajas), (0,004 17 M). Pesar aproximadamente y con precisión 12,259 g de dicromato de potasio (ver inciso 4.2.1) previamente secado durante 2 h a 105°C \pm 1°C, disolver y aforar a 1L con agua y homogeneizar.

4.2.11 Disolución de sulfato ferroso amoniacal (0,25 M); disolver en aproximadamente 800 mL de agua aproximadamente 98,0 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (ver inciso 4.2.2), agregar cuidadosamente 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.2.3), enfriar, llevar a 1 L con agua y homogeneizar.

4.2.12 Normalización de la disolución de sulfato ferroso amoniacal (0,25 M) (ver

inciso 4.2.11). Tomar una alícuota de 10 mL de la disolución estándar de dicromato de potasio 0,041 7 M (ver inciso 4.2.9). Diluir con agua hasta 100 mL, agregar cuidadosamente 30 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.2.3) y homogeneizar, enfriar y valorar con la disolución de sulfato ferroso amoniacal 0,25 M (ver inciso 4.2.11), utilizando 3 gotas de 1,10-fenantrolina (ver inciso 4.2.15) como indicador, hasta el cambio de color de azul verdoso a café rojizo. Esta disolución debe normalizarse cada vez que se utilice.

4.2.13 Disolución de sulfato ferroso amoniacal (0,025 M). Diluir 100 mL de la disolución de sulfato ferroso amoniacal 0,25 M (ver inciso 4.2.11) a 1 L. Valorar con la disolución de dicromato de potasio 0,004 17 M (ver inciso 4.2.10).

4.2.14 Disolución de ácido sulfúrico-sulfato de plata. Disolver cristales o polvo de sulfato de plata (ver inciso 4.2.4), en ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.2.3) en una relación 5,5 g Ag_2SO_4 /Kg H_2SO_4 . Se requieren de 1 a 2 días para que se disuelva completamente el sulfato de plata.

4.2.15 Disolución indicadora de 1,10-fenantrolina. Pesar aproximadamente y con precisión 1,485 g de 1,10-fenantrolina (ver inciso 4.2.5) y aproximadamente 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado (ver inciso 4.2.8), diluir y aforar a 100 mL con agua y homogeneizar.

4.2.16 Disolución estándar de biftalato de potasio (500 mg O_2 /mL). Pesar aproximadamente y con precisión 0,425 g de biftalato de potasio patrón primario (ver inciso 4.2.7) previamente secado a 120°C durante 2 h, disolver y aforar a 1 L con agua. El biftalato tiene una DQO teórica de 1,176 mg O_2 /mg de Biftalato, por lo que la DQO teórica de esta disolución es de 500 mg O_2 /mL. Esta disolución es estable hasta por 3 meses si se mantiene en refrigeración y en ausencia de crecimiento biológico visible.

5 EQUIPO Y MATERIALES

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

5.1 Método de reflujo cerrado / método espectrofotométrico

5.1.1 Equipo

5.1.1.1 Placa de calentamiento con horadaciones para los tubos de reacción de DQO que alcance una temperatura de 150°C \pm 2°C.



5.1.1.2 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 nm a 900 nm y equipado con celdas de 1 cm de paso óptico de luz o tubos de 16 mm x 100 mm de calidad espectro.

5.1.2 Material

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

5.1.2.1 Tubos para digestión, 16 mm x 100 mm con tapa con cubierta interior de TPF.

5.1.2.2 Barras magnéticas cubiertas de TPF.

5.2 Método de reflujo abierto / método de titulación

5.2.1 Equipo

5.2.1.1 Equipo de destilación con parrilla de calentamiento que asegure la ebullición del contenido del matraz de reflujo y condensadores tipo Friedrich, con mangueras.

5.2.2 Material

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

5.2.2.1 Bureta



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA
DGN

NMX-AA-030-SCFI-2001
11/18

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Método a reflujo cerrado/ método espectrofotométrico

9.1.1 Precalear a 150°C el digestor de DQO

9.1.2 Colocar en los tubos de reacción 1,5 mL de la disolución de digestión A o B (ver incisos 4.1.8 y 4.1.9)

9.1.3 Tomar cuidadosamente 2,5 mL de muestra previamente homogeneizada dentro de los tubos de reacción. Cerrar inmediatamente para evitar que se escapen los vapores, asegurarse de que están herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

NOTA.- La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

9.1.4 Añadir cuidadosamente 3,5 mL de la disolución de digestión respectiva.

9.1.5 Colocar 2,5 mL de agua en un tubo para la determinación del blanco de reactivos.

9.1.6 Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 150°C y refluja por 2 h.

9.1.7 Retirar los tubos del digestor y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.

9.1.8 Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado o cuantificar por titulación.

9.1.9 Para aguas que contengan una DQO baja (5 mg/L a 75 mg/L), utilizar la disolución de digestión B (ver inciso 4.1.9). Si el valor de la DQO determinado es más alto que 75 mg/L después de usar estos reactivos, reanalizar la muestra, utilizando la disolución A (ver inciso 4.1.8).



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA
DGN

NMX-AA-030-SCFI-2001
16/18

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.

PROY-NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Aviso de consulta pública publicado en el Diario Oficial de la Federación el 2 de noviembre de 1999.

PROY-NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Aviso de consulta pública publicado en el Diario Oficial de la Federación el 2 de noviembre de 1999.

ASTM D-1252-83 "Standard Test Method for Chemical Oxygen Demand in Water", American Society for Testing Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, vol. 11.02, pp 62-68, 1994.

Método 5220-C. "Chemical Oxygen Demand" "Closed Reflux, Colorimetric Method", American Public Health Association, "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp. 5-12,5-16.

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.

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 MÚLTIPLES 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.



NORMA MEXICANA

NMX-AA-030/2-SCFI-2011

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA - PARTE 2 - DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO – MÉTODO DE TUBO SELLADO A PEQUEÑA ESCALA

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND, IN NATURAL, WASTEWATERS AND TREATED WASTEWATERS - TEST METHOD - PART 1 - DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND INDEX (ST-COD) – SMALL SCALE SEALED-TUBE METHOD.



PREFACIO

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

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CENICA
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- CIATEC, A.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.
- HACH COMPANY
- INDEX-LAB



- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO SERVICIOS AMBIENTALES
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE C.V.
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.



NMX-AA-030/2-SCFI-2011

- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, I.P.D.
Laboratorio Central de Calidad de Aguas
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA
División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Ciencia y Tecnología Ambiental
- UNIVERSIDAD DEL NORESTE, A.C.
UNELAB - Centro multidisciplinario de servicios ambientales y de alimentos
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
Instituto de Biología
Instituto de Ingeniería



ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del Capítulo		Página
0	INTRODUCCIÓN	1
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	2
2	REFERENCIAS	3
3	DEFINICIONES	4
4	PRINCIPIO	5
5	INTERFERENCIAS	5
6	REACTIVOS	6
7	EQUIPO Y MATERIALES	11
8	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	13
9	PREPARACIÓN DE LOS TUBOS Y ARRANQUE DEL INSTRUMENTO	14
10	PROCEDIMIENTO ANALÍTICO PARA MEDICIÓN DE MUESTRAS	15
11	CÁLCULO DE RESULTADOS	17
12	EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS	18
13	INFORME DE PRUEBA	19
14	CONTROL DE CALIDAD	19
15	VIGENCIA	19
16	BIBLIOGRAFÍA	19
17	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	21
	APÉNDICE INFORMATIVO A	22
	APÉNDICE INFORMATIVO B	24
	APÉNDICE INFORMATIVO C	26
	APÉNDICE INFORMATIVO D	29
	APÉNDICE INFORMATIVO E	31
	APÉNDICE INFORMATIVO F	33
	APÉNDICE INFORMATIVO G	34



6 REACTIVOS

6.1 Agua, con las siguientes características: Conductividad máxima 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C y pH de 5,0 a 8,0.

6.2 Tubos sellados DQO-TS

Siempre que sea posible se recomienda adquirir tubos sellados DQO-TS listos para su uso. Esto minimiza el manejo de productos químicos tóxicos por personal del laboratorio. Los tubos de tipo comercial se pueden comprar para cubrir diferentes intervalos de análisis, (por ejemplo, hasta 50 mg/L, 160 mg/L, 1 000 mg/L ó 1 500 mg/L).

Si los tubos no se pueden adquirir ya preparados, entonces prepárelos en el laboratorio como se describe en 6.7, para un intervalo de análisis de hasta 1 000 mg/L. En este caso, el usuario determinará la reproducibilidad de la transmisión óptica de los tubos o transferirá el contenido después de la digestión a una celda de vidrio con una longitud de paso óptico de 10 mm.

El intervalo de concentración DQO-TS de tubos comerciales será especificado por el fabricante y no deberá excederse. Si esto llegara a ocurrir, la muestra deberá diluirse convenientemente dentro del intervalo de concentración de masa especificado.

Es esencial que los tubos sellados adquiridos contengan sulfato de mercurio (II) para eliminar interferencias debido a cloruros (véase la nota en C.6).

6.3 Dicromato de potasio, disolución de referencia certificada (donde aplique), $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ mol/L}$ (intervalo de hasta 1 000 mg/L de DQO-TS).

Disolver ($29,418 \pm 0,005$) g de dicromato de potasio (secado a 105 °C por 2 h \pm 10 min) en aproximadamente 600 mL de agua en un vaso de precipitado.

Agregar cuidadosamente 160 mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1) con agitación. Dejar enfriar y diluir a 1 000 mL en un matraz volumétrico.

La disolución es estable al menos por seis meses.

6.4 Ácido sulfúrico

6.4.1 Ácido sulfúrico concentrado, γ (H_2SO_4) = 1,84 g/mL.

6.4.2 Ácido sulfúrico diluido, c (H_2SO_4) = 4 mol/L.

A un vaso que contenga aproximadamente 500 mL de agua (véase 6.1), añadir cuidadosamente con agitación, (220 ± 10) mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1). Dejar enfriar y diluir a $(1\ 000 \pm 10)$ mL en una probeta. Almacenar en un frasco de vidrio.

La disolución es estable por doce meses.

6.4.3 Ácido sulfúrico diluido, c (H_2SO_4) = 1,8 mol/L.

A un vaso que contenga (180 ± 2) mL de agua, añadir cuidadosamente con agitación, (20 ± 1) mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1).

La disolución es estable por doce meses.

6.5 Disolución de sulfato de mercurio (II), c (HgSO_4) = 1,35 mol/L.

Disolver (80 ± 1) g de sulfato de mercurio grado reactivo en (200 ± 2) mL de ácido sulfúrico diluido (véase 6.4.3).

Precaución: Este reactivo es muy tóxico. Para los peligros asociados (véase Apéndice informativo B).

La disolución es estable por doce meses.

6.6 Sulfato de plata en ácido sulfúrico, c (Ag_2SO_4) = 0,038 5 mol/L.

Disolver $(24,0 \pm 0,1)$ g de sulfato de plata en 2 L de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1).

Para obtener una disolución satisfactoria, agite la mezcla inicial. Deje reposar una noche y después agite nuevamente con el fin de disolver todo el sulfato de plata.



Almacenar en botella de vidrio oscuro protegido de la luz directa del sol. La disolución es estable por doce meses.

6.7 Reactivos premezclados preparados (con un intervalo de DQO-TS de hasta 1 000 mg/L).

Colocar ($0,50 \pm 0,01$) mL de dicromato de potasio (véase 6.3) en tubos de digestión individuales (véase 7.1.2). Agregar con cuidado ($0,20 \pm 0,01$) mL de disolución de sulfato de mercurio (II) (véase 6.5), seguido de ($2,50 \pm 0,01$) mL de sulfato de plata (véase 6.6).

Agitar cuidadosamente y a continuación, tape los tubos. Deje reposar una noche para enfriar. Agitar de nuevo antes de su uso.

Este reactivo preparado es estable por un año si se almacena en lugar oscuro a temperatura ambiente.

Se puede preparar por anticipado un lote grande de tubos de digestión (véase 7.1.2), utilizando los reactivos que se especifican aquí.

Tubos sellados que contengan sulfato de mercurio (II), ácido sulfúrico concentrado, dicromato de potasio y sulfato de plata pueden prepararse en el laboratorio, o ser adquiridos comercialmente, si se encuentran disponibles.

Estos tubos sellados deben almacenarse en lugar oscuro a temperatura ambiente. Deben de ser estables al menos por un año. Es esencial que los tubos que hayan sobrepasado su fecha de caducidad no sean usados y sean descartados.

6.8 Reactivos para detección espectrofotométrica

6.8.1 Disolución madre de referencia de concentración de masa de ftalato ácido de potasio (KHP) [$C_6H_4(COOH)(COOK)$], γ (DQO-TS) de 10 000 mg/L.

Disolver ($4,251 \pm 0,002$) g de ftalato hidrógeno de potasio, previamente secado a (105 ± 5) °C durante 2 h \pm 10 min, en aproximadamente 350 mL de agua (véase 6.1). Diluir con agua a 500 mL en un matraz volumétrico.



Almacenar la disolución en refrigeración de 2 °C a 8 °C y preparar nuevas disoluciones cada mes.

Una alternativa para el almacenamiento por refrigeración es añadir 2 mL de ácido sulfúrico diluido (véase 6.4.2), antes de diluir a 500 mL, para inhibir la degradación microbiológica. Esta disolución, si es almacenada adecuadamente, en un frasco de vidrio ámbar y en refrigeración de 2 °C a 8 °C, puede durar al menos un año. Esta disolución puede adquirirse comercialmente.

6.8.2 Disoluciones de referencia para calibración instrumental, con valores de concentración de masa γ (DQO-TS) de 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L y 1 000 mg/L.

Diluir, por separado, 20 mL, 40 mL, 60 mL, 80 mL y 100 mL de la disolución madre de referencia de concentración de masa de 10 000 mg/L (véase 6.8.1), con 4 mL de ácido sulfúrico diluido (véase 6.4.2) a 1 000 mL con agua.

Almacenar estas disoluciones de 2 °C a 8 °C y prepare nuevas disoluciones cada mes (cuando aplique).

Para un intervalo bajo de concentración de masa [por ejemplo, hasta 150 mg/L (O)], pueden prepararse disoluciones de calibración de 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L y 150 mg/L (véase Apéndice informativo C). Almacenar estas disoluciones de 2 °C a 8 °C y preparar nuevas disoluciones cada mes (cuando aplique).

7 EQUIPO Y MATERIALES

7.1 Aparatos para la etapa de digestión

7.1.1 Placas de calentamiento, capaz de mantener una temperatura de (150 ± 5) °C sin causar sobrecalentamiento local a los contenidos de los tubos que estén siendo probados.

La placa de calentamiento debe tener capacidad para sostener al menos 10 tubos. Los orificios en la placa de calentamiento deben ser de un diámetro tal que la pared del tubo de vidrio esté en contacto estrecho con la placa de metal. La profundidad en los orificios debe ser tal que pueda ocurrir el calentamiento adecuado de los contenidos.



NOTA 4: Hay placas disponibles que sostienen más de cincuenta tubos.

El contenido de los tubos debe alcanzar la temperatura deseada dentro de los 10 min de haber colocado los tubos en la placa precalentada.

7.1.2 Tubos de digestión, fabricados de vidrio resistente al ácido, capaces de resistir una presión de 600 kPa a 150 °C (e.g. longitud de 185 mm, diámetro externo de 14 mm y grosor de pared de 1 mm) o los disponibles comercialmente.

Los tubos de vidrio se acoplarán a la placa de calentamiento de manera tal que la pared esté en contacto estrecho con la placa de metal. Antes de usarse deberán ser inspeccionados para asegurar que no están dañados o rotos de alguna manera, y serán descartados si es detectado cualquier defecto ligero. Los tubos de vidrio se proveerán con tapas adecuadas.

Si los tubos de vidrio son para ser usados como celdas para medir la absorbancia, es esencial que la parte externa de los tubos esté escrupulosamente limpia antes de ser colocados en el espectrofotómetro.

NOTA 5: El Apéndice informativo C proporciona alguna información sobre el uso de equipos comerciales pequeños de DQO-TS con base en detección espectrofotométrica.

7.1.3 Pipeta, capaz de dispensar (2,00 ± 0,02) mL.

7.2 Aparatos para la medición de la etapa final

7.2.1 Aparato de detección espectrofotométrica

7.2.1.1 Espectrofotómetro, con capacidad de medición a (600 ± 20) nm.

Es altamente recomendable que el espectrofotómetro sea capaz de medir la absorbancia de la muestra digerida directamente del tubo sellado, eliminando así la necesidad de transferir la disolución a una celda separada (véase también el Apéndice informativo C).



7.2.1.2 Instalaciones de almacenaje adecuadas, para los tubos sellados de digestión usados.

Los tubos sellados de digestión usados y sus contenidos deberán desecharse de acuerdo con los requerimientos nacionales.

7.2.1.3 Centrífuga, adecuada para soportar los tubos de digestión (véase 7.1.2).

7.2.2 Aparato para la detección por titulación

7.2.2.1 Bureta, por ejemplo, de 10 mL con graduaciones de 0,02 mL, o titulador digital, por ejemplo, con una resolución de 0,02 mL o mejor (para titular muestras digeridas turbias de los tubos sellados).

7.2.2.2 Agitador magnético para titulación

7.2.2.3 Barra de agitación y recuperador de barra de agitación

9 PREPARACIÓN DE LOS TUBOS Y ARRANQUE DEL INSTRUMENTO

9.1 Verificación de los tubos para su desempeño óptico (cuando la absorbancia se mide directamente en el tubo de digestión).

Tomar una muestra aleatoria de 5 tubos a 10 tubos vacíos de un lote previo a su preparación. Agregar 5 mL de agua (véase 6.1) a cada tubo.

Colocar las tapas y asegurar que no haya burbujas de aire visibles (golpear gentilmente para eliminar cualquier burbuja de aire). Utilizando el espectrofotómetro, medir los valores de absorbancia a una longitud de onda de 600 nm (véase 7.2.1.1). Dichos valores no habrán de diferir entre ellos por más de 0,005 unidades de absorbancia.

9.2 Preparación de los tubos. Véase 6.7.

9.3 Calibración del instrumento / verificación de sensibilidad



Para verificar la sensibilidad del instrumento, prepare disolución de referencia de calibración como en 6.8.

Digerir y medir al igual que las muestras de acuerdo con 10.1 y 10.2.

Registrar estos resultados y verificar que no haya deterioro de la sensibilidad del instrumento y que se obtiene una respuesta lineal de la absorbancia vs. la concentración de masa γ (DQO-TS) al graficar una curva de calibración manual usando una medida de α (absorbancia), en unidades dependientes del sistema, de las disoluciones de referencia de calibración de ftalato ácido de potasio contra la demanda química de oxígeno nominal en concentración de masa, γ (DQO-TS).

Si la calibración del instrumento sale de los valores tolerados de laboratorio, lleve a cabo mediciones manuales de la absorbancia de las disoluciones referencia de calibración e introduzca un nuevo valor de calibración de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

10 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO PARA MEDICIÓN DE MUESTRAS

10.1 Etapa de digestión

10.1.1 Inspeccione con cuidado todos los tubos nuevos sellados de digestión para ver si tienen algún defecto. Verificar si la disolución en el tubo muestra alguna traza de color verde; si es así, rechace el tubo.

10.1.2 El método es adecuado para concentraciones de masa de cloruro de hasta 1 000 mg/L. En el Apéndice informativo F se proporciona un método para verificar la concentración de masa de cloruro. Se recomienda a los usuarios verificar la máxima concentración de masa de cloruro aceptable para su sistema, por ejemplo fortificando con ión cloruro (NaCl) una disolución de referencia certificada (donde aplique) de una concentración de masa γ (DQO- TS) de 20 mg/L (ftalato ácido de potasio).

10.1.3 Encender la placa de calentamiento (véase 7.1.1) y precalentar a 150 °C.

10.1.4 Quitar la tapa del tubo de digestión (véase 7.1.2).



10.1.5 Agitar vigorosamente y homogenizar la muestra e inmediatamente pipetear (véase 7.1.3) 2,00 mL de la muestra en el tubo de digestión. Para cualquier muestra que se prevé que tenga un valor de DQO-TS mayor a 1 000 mg/L, pipetear (véase 7.1.3) en el tubo de digestión 2,00 mL de una porción de la muestra diluida apropiadamente. Llevar a cabo una determinación de blanco utilizando agua (véase 6.1) con cada lote de análisis.

10.1.6 Colocar la tapa firmemente y mezclar el contenido invirtiendo suavemente el tubo varias veces.

10.1.7 Limpiar el exterior del tubo con un papel suave.

10.1.8 Colocar el tubo en la placa de calentamiento (véase 7.1.1). Reflujar el contenido a 150 °C durante 2 h \pm 10 min.

10.1.9 Retirar los tubos de la placa de calentamiento y dejar enfriar a 60 °C o menos. Mezclar el contenido invirtiendo cuidadosamente cada tubo varias veces mientras permanezcan calientes. Después, dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente antes de medir la absorbancia.

10.2 Detección Espectrofotométrica

10.2.1 Si las muestras digeridas enfriadas son claras (por ejemplo ausencia de cualquier turbiedad visible), medir la absorbancia a 600 nm utilizando el espectrofotómetro (véase 7.2.1.1). Los resultados obtenidos mediante lectura directa del instrumento o por comparación contra la gráfica de calibración (véase 9.3).

NOTA 6: Si el espectrofotómetro o los tubos no son adecuados para medir la absorbancia de la disolución directamente del tubo sellado, es necesario tener precaución de no alterar algún sedimento en el fondo del tubo al transferir algo del contenido a una celda de 10 mm de longitud de paso óptico al medir la absorbancia.

10.2.2 Si alguna de las muestras digeridas enfriadas se muestran turbias, centrifugar a (4 000 \pm 200) g durante (5,0 \pm 0,5) min. Si la disolución de digestión ya no es turbia, medir la absorbancia a 600 nm utilizando el espectrofotómetro como se establece en 10.2.1.



Tener precaución al momento de centrifugar los tubos sellados.

10.2.3

Si la disolución después de la etapa de digestión y el tratamiento centrífugo continúa turbia o si la muestra digerida presenta un color atípico, proceda como en 10.3.

10.3 Determinación mediante titulación

10.3.1 Retirar cuidadosamente la tapa del tubo que contenga la muestra digerida. Enjuagar las paredes internas con menos de 1 mL de agua (véase 6.1) o, en vez de ello, transfírela cuantitativamente a un recipiente adecuado.

10.3.2 Mientras agita, agregar una gota de la disolución indicadora de ferroina (véase 6.9.1). Si el color de la disolución inmediatamente cambia de azul-verde a naranja-café, el valor de concentración de masa de DQO-TS de la muestra original estará por arriba del intervalo del método. La muestra deberá entonces ser diluida y la digestión, repetida.

10.3.3 Si el color permanece verde lima, titular la muestra con FAS mientras agita (véase 6.9.2) hasta que el color de la muestra cambie drásticamente de azul verdoso a naranja-café. Registrar el volumen de FAS gastado (V2 mL). Después, titular un blanco digerido utilizando agua en vez de una muestra de prueba y registrar el volumen de FAS gastado (V1 mL).

Transferir la muestra al tubo de digestión. Volver a tapar el tubo y desechar en concordancia con las regulaciones nacionales o locales.

11 CÁLCULO DE RESULTADOS

11.1 Procedimiento Espectrofotométrico

Obtener los resultados de las mediciones (véase 10.2.1) a través de la lectura directa del espectrofotómetro o a partir de la curva de calibración (véase 9.3). Registrar estos resultados. Si algún resultados está fuera del intervalo de trabajo, repetir el análisis mediante dilución de la muestra original.

Calcular el valor de la γ (DQO-TS), en miligramos de oxígeno por litro, hasta tres cifras significativas, como pueden ser leídas de la curva de calibración, dependiendo de la concentración encontrada (véase 12).

17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide básicamente con la norma internacional ISO 15705:2002.- Water Quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed-tube method y difiere en los siguientes puntos:

- En el cuerpo de esta norma se sustituye la mención a la norma ISO 6060 por el término de Reflujo abierto.
- En el Capítulo 14 se sustituye el término Precisión en el título por el de Control de Calidad para homologarlo con las demás normas mexicanas del mismo tema.

APÉNDICE INFORMATIVO C

INFORMACIÓN SOBRE EL USO DE EQUIPOS DE ENSAYO COMERCIALES DE PEQUEÑA ESCALA, DQO-TS, UTILIZANDO DETECCIÓN ESPECTROFOTOMETRICAS

C.1 Existe una serie de marcas comerciales de equipos de prueba de tubos sellados, para el método de pequeña escala, DQO-TS, con detección fotométrica. Un volumen de 2 mL a 3 mL de muestra es comúnmente utilizado. Es indispensable seguir de manera precisa las instrucciones del fabricante suministradas con el equipo de prueba al usar estos equipos.

C.2 Los usuarios de estos equipos deben asegurarse que la versión utilizada contenga sulfato de mercurio (II) –para suprimir la interferencia de cloruros- y sulfato de plata como catalizador oxidante. La mayoría de los fabricantes también provee tubos sin mercurio. Éstos, sin embargo, no se consideran aptos para el monitoreo de los valores de γ (DQO-TS) correspondientes a agua residual. Se ha comprobado que los equipos comerciales de prueba que utilizan sulfato de mercurio (II) proporcionan una buena supresión de cloruro para concentraciones de masa de cloruro de hasta 1 000 mg/L.



C.3 Cada tubo de digestión suministrado debe ser apto para el propósito y soportar las presiones generadas. Después de que la etapa de digestión sea completada, el tubo puede ser enfriado – como se indique en el manual de operación del fabricante- y luego es directamente insertado en un espectrofotómetro especialmente adaptado. No se requiere transferir físicamente la muestra a una celda fotométrica. Por lo tanto, el riesgo de contaminación al medio ambiente debido al uso de químicos tóxicos y corrosivos

C.4 Los usuarios deberán validar estos equipos de prueba utilizando:

- un blanco,
- un conjunto de disoluciones de referencia (material de referencia certificado, donde aplique) de ftalato ácido de potasio,
- una disolución de referencia (certificada, donde aplique) de acetato de sodio con un valor de DQO-TS de entre 70 % a 80 % del valor máximo de la disolución de referencia de calibración (para asegurar la oxidación de compuestos resistentes).
- un conjunto de disoluciones de referencia (certificadas, donde aplique) de concentración de masa de cloruro de hasta 1 000 mg/L.
- un conjunto de muestras típicas.

NOTA 9: Las disoluciones que contienen 160 mg/L y 900 mg/L de acetato de sodio anhidro, tienen γ (DQOs) teóricas de 125 mg/L y 702 mg/L. Se han observado valores promedio de γ (DQOs) de 120 mg/L y 672 mg/L (5 mediciones) usando el método correspondiente a esta norma.

C.5 Los fabricantes comerciales suministran equipos de prueba para bajo intervalo de γ (DQOs) (hasta 50 mg/L o 150 mg/L, comúnmente) y alto intervalo (hasta 1 000 mg/L o 1 500 mg/L, comúnmente). Los equipos de bajo intervalo de γ (DQOs) pueden monitorear el decremento de la absorbancia del Cromo (IV) a (348 ± 20) nm ó (440 ± 20) nm, mientras que los equipos de alto intervalo permiten monitorear el incremento de la absorbancia del Cromo (III) a (600 ± 20) nm. El usuario deberá seleccionar el intervalo adecuado de calibración a utilizar.

C.6 Para cualquier muestra digerida que presente turbiedad visible y/o colores atípicos, no se deberá utilizar la medición fotométrica. En estos casos, deberá utilizarse la determinación alterna volumétrica

de dicho punto. Para la gran mayoría de las muestras de agua residual, se ha encontrado que es adecuada la medición fotométrica.

NOTA 10: Se ha encontrado que niveles altos de manganeso derivan en un sesgo positivo para el método de alto intervalo. Se sospecha la presencia de Mn(III), Mn(VI) y Mn(VII) por formación de especies color rojo (véase 4.2). El efecto (esta vez como sesgo negativo) es mucho menos significativo en los equipos de bajo intervalo (hasta 150 mg/L) que en equipos de alto intervalo (hasta 1 000 mg/L ó 1 500 mg/L)

C.7 Si una muestra va a ser titulada en el tubo de digestión, los usuarios deben asegurarse de que el tubo es de un volumen suficiente para acomodar suficiente para acomodar el máximo volumen requerido de la disolución de titulación.

APÉNDICE INFORMATIVO D

MÉTODO FOTOMÉTRICO DE BAJO INTERVALO PARA TUBOS SELLADOS (HASTA 150 mg/L)

D.1 Las muestras que contengan concentraciones de masa muy bajas de material orgánico pueden ser analizadas utilizando un método más sensible. Esta técnica ocupa los mismos instrumentos e instrucciones generales que el método fotométrico (hasta 1 000 mg/L), pero utiliza una menor concentración de masa de dicromato de potasio. La cantidad de cromo hexavalente se determina midiendo el color amarillo a (440 ± 20) nm.

D.2 La disolución de referencia de dicromato, preparada como se describe en 6.3, debe ser reemplazada por una disolución de 0,015 mol/L, preparada como a continuación se describe:

A aproximadamente 500 mL de agua, añadir $(4,413 \pm 0,005)$ g de sal de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), secado a $105^\circ C$ durante $2 h \pm 10 min$, y 160 mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1). Disolver, enfriar a temperatura ambiente y llevar a 1 000 mL en un matraz volumétrico.



D.3 El reactivo pre-mezclado es preparado como se describe en 6.7, pero sustituyendo la anterior disolución de dicromato por la dispuesta en 6.3.

Las disoluciones de referencia para la calibración de los instrumentos (véase 6.8.2) deben ser reemplazadas por un juego de disoluciones de referencia de menor concentración de masa, como se describe a continuación:

Para disoluciones de referencia para la calibración de los instrumentos con valores de γ (DQO-TS) de 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L y 150 mg/L, diluir por separado 3 mL, 6 mL, 9 mL, 12 mL y 15 mL de disolución para calibración (véase 6.8.1) a 1 litro de agua. Antes de diluir con agua, agregar 4 mL de ácido sulfúrico diluido (véase Nota en 6.8.2). Almacenar estas disoluciones de 2 a 8 °C y prepárelas mensualmente.

El espectrofotómetro (véase 7.2.1.1, 10.2 y 11.1) debe ser capaz de realizar mediciones a (440 ± 20) nm. Tenga en cuenta que la cantidad del dicromato remanente disminuye a medida que el valor de γ (DQO-TS) aumenta. Por lo tanto las mediciones efectuadas frente a un blanco de reactivo arrojarán valores de absorbancia negativos. Si el instrumento en uso no es capaz de desplegar valores menores a cero, realice todas las mediciones contra un tubo lleno con agua (véase 6.1), y prepare una calibración adecuada.

D.4 Realizar el procedimiento descrito en 10.1 y 10.2.

ANEXO 3 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER

5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)*#(233)

5220 A. Introduction

Chemical oxygen demand (COD) is defined as the amount of a specified oxidant that reacts with the sample under controlled conditions. The quantity of oxidant consumed is expressed in terms of its oxygen equivalence. Because of its unique chemical properties, the dichromate ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) is the specified oxidant in Methods Section 5220B, Section 5220C, and Section 5220D; it is reduced to the chromic ion (Cr^{3+}) in these tests. Both organic and inorganic components of a sample are subject to oxidation, but in most cases the organic component predominates and is of the greater interest. If it is desired to measure either organic or inorganic COD alone, additional steps not described here must be taken to distinguish one from the other. COD is a defined test; the extent of sample oxidation can be affected by digestion time, reagent strength, and sample COD concentration.

COD often is used as a measurement of pollutants in wastewater and natural waters. Other related analytical values are biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC), and total oxygen demand (TOD). In many cases it is possible to correlate two or more of these values for a given sample. BOD is a measure of oxygen consumed by microorganisms under specific conditions; TOC is a measure of organic carbon in a sample; TOD is a measure of the amount of oxygen consumed by all elements in a sample when complete (total) oxidation is achieved.

In a COD analysis, hazardous wastes of mercury, hexavalent chromium, sulfuric acid, silver, and acids are generated. Methods Section 5220C and Section 5220D reduce these waste problems but may be less accurate and less representative. (See 2 below.)

1. Selection of Method

The open reflux method (B) is suitable for a wide range of wastes where a large sample size is preferred. The closed reflux methods (C and D) are more economical in the use of metallic salt

reagents and generate smaller quantities of hazardous waste, but require homogenization of samples containing suspended solids to obtain reproducible results.

Ampules and culture tubes with premeasured reagents are available commercially. Measurements of sample volumes as well as reagent volumes and concentrations are critical. Consequently, obtain specifications as to limits of error for premixed reagents from manufacturer before use.

Determine COD values of >50 mg O₂/L by using procedures Section 5220B.4*a*, Section 5220C.4, or Section 5220D.4. Use procedure Section 5220B.4*b* to determine, with lesser accuracy, COD values from 5 to 50 mg O₂/L.

2. Interferences and Limitations

Oxidation of most organic compounds is 95 to 100% of the theoretical value. Pyridine and related compounds resist oxidation and volatile organic compounds will react in proportion to their contact with the oxidant. Straight-chain aliphatic compounds are oxidized more effectively in the presence of a silver sulfate catalyst.

The most common interferent is the chloride ion. Chloride reacts with silver ion to precipitate silver chloride, and thus inhibits the catalytic activity of silver. Bromide, iodide, and any other reagent that inactivates the silver ion can interfere similarly. Such interferences are negative in that they tend to restrict the oxidizing action of the dichromate ion itself. However, under the rigorous digestion procedures for COD analyses, chloride, bromide, or iodide can react with dichromate to produce the elemental form of the halogen and the chromic ion.

Results then are in error on the high side. The difficulties caused by the presence of the chloride can be overcome largely, though not completely, by complexing with mercuric sulfate (HgSO₄) before the refluxing procedure. Although 1 g HgSO₄ is specified for 50 mL sample, a lesser amount may be used where sample chloride concentration is known to be less than 2000 mg/L, as long as a 10:1 weight ratio of HgSO₄:Cl⁻ is maintained. Do not use the test for samples containing more than 2000 mg Cl⁻/L. Techniques designed to measure COD in saline waters are available.

Halide interferences may be removed by precipitation with silver ion and filtration before digestion. This approach may introduce substantial errors due to the occlusion and carry down of COD matter from heterogeneous samples.

Ammonia and its derivatives, in the waste or generated from nitrogen-containing organic matter, are not oxidized. However, elemental chlorine reacts with these compounds. Hence, corrections for chloride interferences are difficult.

Nitrite (NO_2^-) exerts a COD of 1.1 mg $\text{O}_2/\text{mg NO}_2\text{-N}$. Because concentrations of NO_2^- in waters rarely exceed 1 or 2 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$, the interference is considered insignificant and usually is ignored. To eliminate a significant interference due to NO_2^- , add 10 mg sulfamic acid for each mg $\text{NO}_2\text{-N}$ present in the sample volume used; add the same amount of sulfamic acid to the reflux vessel containing the distilled water blank.

Reduced inorganic species such as ferrous iron, sulfide, manganous manganese, etc., are oxidized quantitatively under the test conditions. For samples containing significant levels of these species, stoichiometric oxidation can be assumed from known initial concentration of the interfering species and corrections can be made to the COD value obtained.

The silver, hexavalent chromium, and mercury salts used in the COD determinations create hazardous wastes. The greatest problem is in the use of mercury. If the chloride contribution to COD is negligible, HgSO_4 can be omitted. Smaller sample sizes (see Section 5220C and Section 5220D) reduce the waste. Recovery of the waste material may be feasible if allowed by regulatory authority.

3. Sampling and Storage

Preferably collect samples in glass bottles. Test unstable samples without delay. If delay before analysis is unavoidable, preserve sample by acidification to $\text{pH} \leq 2$ using conc H_2SO_4 .

Blend (homogenize) all samples containing suspended solids before analysis. If COD is to be related to BOD, TOC, etc., ensure that all tests receive identical pretreatment. Make preliminary dilutions for wastes containing a high COD to reduce the error inherent in measuring small sample volumes.

3. Reagents

b. Sulfuric acid reagent: Add Ag_2SO_4 , reagent or technical grade, crystals or powder, to conc H_2SO_4 at the rate of 5.5 g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$. Let stand 1 to 2 d to dissolve. Mix.

f. Sulfamic acid: Required only if the interference of nitrites is to be eliminated (see Section 5220A.2 above).

g. Potassium hydrogen phthalate (KHP) standard, HOCC₆H₄COOK: Lightly crush and then dry KHP to constant weight at 110°C. Dissolve 425 mg in distilled water and dilute to 1000 mL. KHP has a theoretical COD₁ of 1.176 mg O₂/mg and this solution has a theoretical COD of 500 µg O₂/ mL. This solution is stable when refrigerated, but not indefinitely. Be alert to development of visible biological growth. If practical, prepare and transfer solution under sterile conditions. Weekly preparation usually is satisfactory.

5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method

1. General Discussion

b. Interferences and limitations: See Section 5220A.2. Volatile organic compounds are more completely oxidized in the closed system because of longer contact with the oxidant.

Before each use inspect culture-tube caps for breaks in the TFE liner. Select culture-tube size according to block heater capacity and degree of sensitivity desired. Use the 25- × 150-mm tube for samples with low COD content because a larger volume sample can be treated.

This procedure is applicable to COD values between 40 and 400 mg/L. Obtain higher values by dilution. Alternatively, use higher concentrations of dichromate digestion solution to determine greater COD values. COD values of 100 mg/L or less can be obtained by using a more dilute dichromate digestion solution or a more dilute FAS titrant. Overall accuracy can be improved by using an FAS titrant which is less than the 0.10M solution specified below.

Higher dichromate concentrations or reduced FAS concentrations probably require titrations to be done in a separate vessel, rather than in the digestion vessel, because of the volumes of titrant required.

2. Apparatus

a. Digestion vessels: Preferably use borosilicate culture tubes, 16- × 100-mm, 20- × 150-mm, or 25- × 150-mm, with TFE-lined screw caps. Alternatively, use borosilicate ampules, 10-mL capacity, 19- to 20-mm diam.

Digestion vessels with premixed reagents and other accessories are available from commercial suppliers. Contact supplier for specifications. *(235)

b. *Block heater* or similar device to operate at $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$, with holes to accommodate digestion vessels. Use of culture tubes probably requires the caps to be outside the vessel to protect caps from heat. CAUTION: *Do not use an oven because of the possibility of leaking samples generating a corrosive and possibly explosive atmosphere. Also, culture tube caps may not withstand the 150°C temperature in an oven.*

c. *Microburet*.

d. *Ampule sealer*: Use only a mechanical sealer to insure strong, consistent seals.

4. Procedure

Wash culture tubes and caps with 20% H_2SO_4 before first use to prevent contamination.

Refer to Table 5220:I for proper sample and reagent volumes. Make volumetric measurements as accurate as practical; use Class A volumetric ware. The most critical volumes are of the sample and digestion solution. Use a microburet for titrations. Measure H_2SO_4 to ± 0.1 mL. The use of hand-held pipettors with non-wetting (polyethylene) pipet tips is practical and adequate. Place sample in culture tube or ampule and add digestion solution. Carefully run sulfuric acid reagent down inside of vessel so an acid layer is formed under the sample-digestion solution layer. Tightly cap tubes or seal ampules, and invert each several times to mix completely. CAUTION: *Wear face shield and protect hands from heat produced when contents of vessels are mixed. Mix thoroughly before applying heat to prevent local heating of vessel bottom and possible explosive reaction.*

Place tubes or ampules in block digester preheated to 150°C and reflux for 2 h behind a protective shield. CAUTION: *These sealed vessels may be under pressure from gases generated during digestion. Wear face and hand protection when handling. If sulfuric acid is omitted or reduced in concentration, very high and dangerous pressures will be generated at 150°C .* Cool to room temperature and place vessels in test tube rack. Some mercuric sulfate may precipitate out but this will not affect the analysis.

5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

1. General Discussion

a. *Principle*: See Section 5220B.1a. When a sample is digested, the dichromate ion oxidizes COD material in the sample. This results in the change of chromium from the hexavalent (VI) state to the trivalent (III) state. Both of these chromium species are colored and absorb in the

visible region of the spectrum. The dichromate ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorbs strongly in the 400-nm region, where the chromic ion (Cr^{3+}) absorption is much less. The chromic ion absorbs strongly in the 600-nm region, where the dichromate has nearly zero absorption. In 9M sulfuric acid solution, the approximate molar extinction coefficients for these chromium species are as follows: Cr^{3+} – 50 L/mole cm at 604 nm; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 380 L/mole cm at 444 nm; Cr^{3+} – 25 L/mole cm at 426 nm. The Cr^{3+} ion has a minimum in the region of 400 nm. Thus a working absorption maximum is at 420 nm. For COD values between 100 and 900 mg/L, increase in Cr^{3+} in the 600-nm region is determined. Higher values can be obtained by sample dilution. COD values of 90 mg/L or less can be determined by following the decrease in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ at 420 nm. The corresponding generation of Cr^{3+} gives a small absorption increase at 420 nm, but this is compensated for in the calibration procedure.

b. Interferences and limitations: See Section 5220C.1b.

For this procedure to be applicable, all visible light-absorbing interferents must be absent or be compensated for. This includes insoluble suspended matter as well as colored components. If either type of interference occurs, the test is not necessarily lost because COD can be determined titrimetrically as in 5220C.

2. Apparatus

a. See Section 5220C.2. Ensure that reaction vessels are of optical quality. Other types of absorption cells with varying path lengths may be used. Use the extinction coefficients of the ions of interest for this approach.

b. Spectrophotometer, for use at 600 nm and/or 420 nm with access opening adapter for ampule or 16-, 20-, or 25-mm tubes. Verify that the instrument operates in the region of 420 nm and 600 nm. Values slightly different from these may be found, depending on the spectral bandpass of the instrument.

3. Reagents

a. Digestion solution, high range: Add to about 500 mL distilled water 10.216 g

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, 167 mL conc H_2SO_4 , and 33.3 g HgSO_4 . Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. Digestion solution, low range: Prepare as in 3a, but use only 1.022 g potassium dichromate.

c. Sulfuric acid reagent: See Section 5220B.3b.

d. Sulfamic acid: See Section 5220B.3 *f*.

e. Potassium hydrogen phthalate standard: See Section 5220B.3 *g*.

4. Procedure

a. Treatment of samples: Measure suitable volume of sample and reagents into tube or ampule as indicated in Table 5220:I. Prepare, digest, and cool samples, blank, and one or more standards as directed in Section 5220C.4. *Note the safety precautions.* It is critical that the volume of each component be known and that the total volume be the same for each reaction vessel. If volumetric control is difficult, transfer digested sample, dilute to a known volume, and read. Premixed reagents in digestion tubes are available commercially.

b. Measurement of dichromate reduction: Cool sample to room temperature slowly to avoid precipitate formation. Once samples are cooled, vent, if necessary, to relieve any pressure generated during digestion. Mix contents of reaction vessels to combine condensed water and dislodge insoluble matter. Let suspended matter settle and ensure that optical path is clear. Measure absorption of each sample blank and standard at selected wavelength (420 nm or 600 nm). At 600 nm, use an undigested blank as reference solution. Analyze a digested blank to confirm good analytical reagents and to determine the blank COD; subtract blank COD from sample COD. Alternately, use digested blank as the reference solution once it is established that the blank has a low COD.

At 420 nm, use reagent water as a reference solution. Measure all samples, blanks and standards against this solution. The absorption measurement of an undigested blank containing dichromate, with reagent water replacing sample, will give initial dichromate absorption. Any digested sample, blank, or standard that has a COD value will give lower absorbance because of the decrease in dichromate ion. Analyze a digested blank with reagent water replacing sample to ensure reagent quality and to determine the reagents' contribution to the decrease in absorbance during a given digestion. The difference between absorbances of a given digested sample and the digested blank is a measure of the sample COD. When standards are run, plot differences of digested blank absorbance and digested standard absorbance versus COD values for each standard.

c. Preparation of calibration curve: Prepare at least five standards from potassium hydrogen phthalate solution with COD equivalents to cover each concentration range. Make up to volume with reagent water; use same reagent volumes, tube, or ampule size, and digestion

procedure as for samples. Prepare calibration curve for each new lot of tubes or ampules or when standards prepared in ¶ 4a differ by $\geq 5\%$ from calibration curve. Curves should be linear. However, some nonlinearity may occur, depending on instrument used and overall accuracy needed.

5. Calculation

If samples, standards, and blanks are run under same conditions of volume and optical path length, calculate COD as follows:

$$\text{COD as mg O}_2\text{/L} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ in final volume} \times 1000}{\text{mL sample}}$$

Preferably analyze samples in duplicate because of small sample size. Samples that are inhomogeneous may require multiple determinations for accurate analysis. These should not differ from their average by more than $\pm 5\%$ for the high-level COD test unless the condition of the sample dictates otherwise. In the low-level procedure, results below 25 mg/L may tend to be qualitative rather than quantitative.

6. Precision and Bias

Forty-eight synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by five laboratories. At an average COD of 193 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 17 mg O₂/L (coefficient of variation 8.7%). At an average COD of 212 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 20 mg O₂/L (coefficient of variation, 9.6%). Additional QA/QC data for both high- and low-level procedures may be found elsewhere.