SECRETARÍA DE ECONOMÍA

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY NMX-AA-030/1-SCFI-2008

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA
(AMBAS PARTES DE ESTA NMX CANCELAN A LA NMX-AA-030-SCFI-2001)

WATER ANALYSIS -DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND, IN NATURAL, WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED.- TEST METHOD

PARTE 1.

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

PREFACIO

En la elaboración de esta 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.

- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ASESORÍA TECNOLÓGICA EN CUERO Y CALZADO, A.C. (CIATEC)

- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.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.

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

- HACH COMPANY

- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA

- INTEMA, S.A. DE C.V.

- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
  Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)

- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.

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

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

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

- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.

- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.

- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ

- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.

- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA

- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS

- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS

- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.

- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.

- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.

- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL

– SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL

- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
  Facultad de Química
  Instituto de Biología

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo **Página**

0 INTRODUCCIÓN _____ 1
1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN _____ 2
2 DEFINICIONES _____ 3
3 PRINCIPIO _____ 3
4 REACTIVOS Y MATERIALES _____ 3
5 EQUIPO _____ 6
6 MUESTREO Y MUESTRAS _____ 7
7 PROCEDIMIENTO _____ 7
8 EXPRESIÓN DE RESULTADOS _____ 9
9 INTERFERENCIAS _____ 10
10 INFORME DE LA PRUEBA _____ 11
11 VIGENCIA _____ 11
12 BIBLIOGRAFÍA _____ 11
13 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES _____ 11

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY NMX-AA-030/1-SCFI-2008

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA (TODAS LAS PARTES DE ESTA NMX CANCELAN A LA NMX-AA-030-SCFI-2001)

WATER ANALISYS -DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND, IN NATURAL, WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED.- TEST METHOD

PARTE 1.

0 INTRODUCCIÓN

La demanda química de oxígeno (DQO), del agua, determinada a través de este método del dicromato, puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales (ver también cláusula 10). El grado en el cual los resultados de prueba se aproximan al valor teórico depende principalmente de qué tan completa es la oxidación. Un gran número de compuestos orgánicos se oxidan en una proporción de (90 a 100) %. Para aguas en las que éstos compuestos predominan, tales como las descargas municipales, el valor de DQO es una medida realista de la demanda de oxígeno teórica. Para otro tipo de aguas, que contienen grandes cantidades de ciertas sustancias difíciles de oxidar, bajo las condiciones de prueba (ver cláusula 10), el valor de DQO es

una medida pobre de la demanda de oxígeno teórica. Éste puede ser el caso de algunas descargas industriales.
Por consiguiente, la importancia del valor de DQO dependerá de la composición del agua estudiada. Esto deberá tenerse en cuenta a la hora de evaluar resultados obtenidos por el método especificado en la presente Norma.

La norma mexicana NMX-AA-028-SCFI-2008 está formada por dos partes.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma especifica un método para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua.

Es aplicable al agua con valores de DQO entre (30 – 700) mg/L. El contenido de cloruro no debe exceder los 1 000 mg/L. Una muestra de agua que cumpla con estas condiciones se analiza directamente.

Si el valor de DQO excede los 700 mg/L, la muestra de agua se diluye. Para mayor exactitud es preferible que el valor de DQO de la muestra esté en el intervalo de (300 - 600) mg/L.

Bajo las condiciones de reacción dadas, los compuestos orgánicos pueden ser oxidados extensamente. Algunos compuestos con elementos estructurales específicos, por ejemplo, núcleo de piridina, compuestos nitrogenados cuaternarios, no se incluyen en esta consideración. Las sustancias hidrofóbicas volátiles pueden evaporarse y así, escapar a la oxidación. Los compuestos inorgánicos que sufren oxidación bajo las condiciones de reacción son, por ejemplo:

- Iones bromuro, iones ioduro;
- Algunos compuestos sulfurados;
- Iones nitrito y
- Algunos compuestos metálicos.

Por otra parte, ciertos compuestos pueden reaccionar como agentes oxidantes bajo las condiciones de reacción. Estas circunstancias deberán tomarse en cuenta, dependiendo del uso de los resultados de prueba.

En el caso de interferencias, particularmente debido a cloruros, ver inciso 10.

2 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma, aplica la siguiente definición:

2.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO):

La concentración de la masa de oxígeno equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y suspendida cuando una muestra de agua se trata con este oxidante bajo condiciones definidas.

3 PRINCIPIO

Reflujo en presencia de sulfato de mercurio (II) de una porción de prueba con una cantidad conocida de dicromato de potasio y catalizador de plata en ácido sulfúrico concentrado en un periodo de tiempo fijo, durante el cual parte del dicromato es reducido por el material oxidable presente. Titulación del remanente del dicromato con sulfato de amonio y fierro (II). Cálculo del valor de la DQO a partir de la cantidad de dicromato reducido.

1 mol de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) equivale a 1,5 moles de oxígeno (O_2).

Si la porción de prueba contiene más de 1 000 mg/L de cloruros, debe ser aplicado un procedimiento modificado.[1]

4 REACTIVOS Y MATERIALES

PRECAUCIÓN – El presente método involucra el manejo y ebullición de disoluciones concentradas de ácido sulfúrico y dicromato. Es necesario utilizar prendas protectoras, guantes, y protección total de

[1] Para muestras que exceden 1 000 mg/L de contenido de cloruro, existen procedimientos modificados que están siendo estudiados actualmente por el ISO/TC 147/SC 2. Está bajo estudio también un procedimiento para bajo nivel de DQO (por debajo de 30 mg/L).

cara. En el caso de derrame, el remedio más efectivo y simple es lavarse inmediatamente con volúmenes abundantes de agua limpia.

La adición de ácido sulfúrico concentrado al agua debe siempre llevarse a cabo con cuidado y con suaves giros del contenido del matraz.

Mientras se lleva a cabo la preparación y el manejo de las disoluciones que contienen sulfato de plata y sulfato mercúrico se requiere de cuidado, ya que son sustancias tóxicas.

Los reactivos usados contienen mercurio, plata y sales de cromo. Para su desecho, los reactivos usados deberán tratarse de acuerdo con las disposiciones de las regulaciones nacionales (ver también ISO 5790, 1979, anexo B).

Durante el análisis, usar solamente reactivos grado reactivo analítico y agua destilada.

NOTA 1 La calidad del agua es de suma importancia para la precisión de los resultados. Verificar la calidad del agua mediante corridas de blancos (descritas en 8.2) y pruebas paralelas similares sin ningún tipo de ebullición que no sea el establecido. Registrar el consumo de disolución de sulfato de amonio y fierro (II) en ambos casos (5.4). Una diferencia de más de 0,5 mL indica mala calidad del agua. Para la determinación de valores de DQO debajo de 100 mg/L, la diferencia no deberá exceder 0,2 mL. La calidad del agua destilada puede ser mejorada redestilándola a partir de una disolución acidificada de dicromato de potasio o de permanganato de potasio, usando equipo de destilación completamente de vidrio.

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

Agregar a aproximadamente 500 mL de agua, 220 mL de ácido sulfúrico (ρ = 1,84 g/mL) en porciones y con precaución. Dejar enfriar y diluir a 1 000 mL.

4.2 Sulfato de plata – ácido sulfúrico

Agregar 10 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) a 35 mL de agua. Agregar en porciones, 965 mL de ácido sulfúrico (ρ = 1,84 g/mL). Dejar 1 o 2 días para su disolución. Se facilita la solubilización mediante agitación.

4.3 Dicromato de potasio, disolución *c* ($K_2Cr_2O_7$) = 0,040 mol/L, conteniendo sal de mercurio.

Disolver 80 g de sulfato de mercurio (II) ($HgSO_4$) en 800 mL de agua. Agregar, con precaución, 100 mL de ácido sulfúrico (ρ = 1,84 g/mL). Dejar enfriar y agregar aproximadamente y con precisión 11,768 g de dicromato de potasio, secado a 105°C por 2 h y disolver. Transferir la disolución cuantitativamente a un matraz volumétrico y diluir a 1 000 mL.

La disolución es estable, al menos, durante un mes.

NOTA 2 Si se desea, la disolución de dicromato puede ser preparada sin sal de mercurio. En este caso, añadir 0,4 g de sulfato de mercurio (II) a la porción de prueba **antes** de la adición de la disolución de dicromato (5.3) en 8.1 y mezclar completamente.

4.4 Sulfato de amonio y fierro (II), disolución valorada, *c* $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0,12$ mol/L.

Disolver 47 g de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (ρ = 1,84 g/mL). Enfriar y diluir con agua a 1 000 mL.

Esta disolución deberá ser valorada previo a su uso, de la siguiente manera:

Diluir 10 mL de disolución de dicromato de potasio *c* ($K_2Cr_2O_7$) = 0,040 mol/L (material de referencia) con aproximadamente 100 mL de ácido sulfúrico (5.1). Titular la disolución con el sulfato de amonio y fierro (II) para ser valorada usando 2 ó 3 gotas de ferroína (5.6) como indicador.
La concentración, *c,* expresada en moles por litro, del sulfato de amonio y fierro (II) está dada por la siguiente expresión:

$$c\left[\left(NH_4\right)_2 Fe\left(SO_4\right)_2 \cdot 6H_2O\right]\frac{10X\,0{,}04X\,6}{V}$$

Donde *V* es el volumen, en mililitros de sulfato de amonio y fierro (II) consumido.

4.5 Hidrogenoftalato de potasio (biftalato de potasio), disolución de material de referencia, *c* ($K\ C_8H_5O_4$) = 2,082 4 mmol/L.

Pesar aproximadamente y con precisión y disolver 0,425 1 g de hidrogenoftalato de potasio, secado a (105 ± 2) °C, en agua y diluir a 1 000 mL.

La disolución tiene un valor téorico de DQO de 500 mg/L.

Esta disolución es estable durante, al menos, una semana si se almacena a 4 °C aproximadamente.

NOTA: las cantidades descritas deben ser pesadas aproximadamente y con precisión, lo más cercano al valor registrado en esta norma; deberá de considerarse los pesos reales en la determinación de la concentración.

4.6 Ferroína, disolución indicadora.

Disolver 0,7 g de sulfato de fierro heptahidratado (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ó 1 g de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado, $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ en agua. Agregar 1,5 g de 1,10-fenantrolina monohidratada o, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ y agitar hasta su disolución. Diluir a 100 mL.

Esta disolución es estable por varios meses si se almacena protegida de la luz. Está disponible comercialmente.

5 EQUIPO

Equipo habitual de laboratorio, y

5.1 Aparato de reflujo, consistente en un matraz de reacción de 250 ó 500 mL con boca de vidrio esmerilado conectado a un condensador de manera que no tenga pérdidas significativas de material volátil.

El condensador puede ser enfriado con agua fría o por una corriente de aire frío.

Lavar el aparato nuevo corriendo un blanco como se describe en 8.2. Lavar el aparato que se ha usado para determinaciones de DQO, mediante enjuague con agua destilada, después de cada titulación. No se debe usar detergente.

5.2 Canastillas de calentamiento, placa o parrilla u otro dispositivo de calentamiento, capaz de llevar a la muestra a su punto de ebullición dentro

de un período de 10 min. Asegurar que el dispositivo trabaje sin causar sobrecalentamiento local a las disoluciones que estén siendo calentadas.

5.3 Bureta clase A con capacidad de 10 mL, graduada en divisiones de 0,02 mL.

5.4 Materiales auxiliares de ebullición. Perlas de ebullición, de diámetro de (2 - 3) mm, u otros materiales auxiliares de ebullición, limpiados mediante el procedimiento descrito en 6.1.

NOTA SOBRE LA PREPARACIÓN DEL MATERIAL DE VIDRIO

El material de vidrio deberá estar escrupulosamente limpio y protegido del polvo. Deberá estar destinado exclusivamente para pruebas de DQO.

6 MUESTREO Y MUESTRAS

Las muestras de laboratorio deberán estar contenidas preferentemente en recipientes (botellas) de vidrio, aunque también son adecuados recipientes de polietileno. Analizar las muestras tan pronto como sea posible (no después de 5 días de haber sido muestreadas). Si las muestras tienen que ser almacenadas previamente a su análisis, agregar 10 mL de ácido sulfúrico 4 mol/L (5.1) por litro de muestra o la cantidad necesaria para llegar a pH ≤ 2. Conservarlas en un intervalo de temperatura de (0 - 5) °C.

Antes de tomar una porción de prueba para análisis, agitar las botellas almacenadas que contengan las muestras y asegurar que sus contenidos estén bien homogeneizados.

7 PROCEDIMIENTO

7.1 Determinación

Transferir 10 mL de la muestra (diluir si se requiere) al matraz de reacción (ver 6.1) y añadir 5 mL ± 0,01 mL de la disolución de dicromato de potasio (5.3). Agregar perlas de ebullición (6.4) a la porción de prueba (siempre 10 mL) y mezclar bien.

Lentamente añadir 15 mL de la mezcla sulfato de plata-ácido sulfúrico (5.2) e inmediatamente después insertar el matraz al condensador.

Llevar la mezcla de reacción a ebullición dentro de un periodo de 10 minutos y continuar hirviendo por otros 110 minutos.

La temperatura de ebullición de la mezcla de reacción es (148 ± 3) °C.

Nota: La temperatura de ebullición de la mezcla es informativa.

Enfriar inmediatamente el matraz en agua fría hasta que alcance aproximadamente 60 °C y enjuagar el condensador con una pequeña cantidad de agua. Separar el condensador y diluir la mezcla de reacción a aproximadamente 75 mL y dejar enfriar a temperatura ambiente.

Titular el exceso de dicromato de potasio con sulfato de amonio y fierro (II) (5.4) adicionando 1 ó 2 gotas de ferroína (5.6) como indicador.

NOTAS

3 La mezcla de reacción tiene que hervir ligeramente sin ningún tipo de evaporación súbita. El burbujeo por evaporación súbita indica sobrecalentamiento local en la disolución, que puede conducir a resultados erróneos. La evaporación súbita puede ser causada por calentamiento intenso o por perlas de ebullición ineficientes.

4 Aunque la cantidad de ferroína añadida no es crítica, debe mantenerse como constante tanto como sea posible. Considérese como punto final el primer cambio sostenido de color de azul-verde a café rojizo, aún y cuando el color azul-verde pueda reaparecer después de algunos minutos.

7.2 Prueba de blanco

Correr dos blancos en paralelo para cada conjunto de mediciones mediante el procedimiento descrito en 8.1, reemplazando la porción de prueba con 10 mL de agua. Ver también la nota del inciso 5.

7.3 Prueba de verificación

Para cada conjunto de mediciones verificar la técnica y la pureza de los reactivos analizando 10 mL de la disolución de referencia (5.5) mediante el mismo procedimiento descrito para la porción de prueba.

La demanda de oxígeno teórica de esta disolución es 500 mg/L; el procedimiento experimental es satisfactorio si el resultado de la prueba de verificación es, al menos, 96 % de este valor.

Debe llevarse a cabo la prueba de blanco, como se indica en 8.2.

8 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

8.1 Cálculo

La demanda química de oxígeno, DQO, expresada en miligramos de oxígeno por litro, está dada por la siguiente expresión:

$$DQO\left(\frac{mg}{L}O_2\right)=\frac{8\ 000\ c\ \left[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O\right]\ (V_1-V_2)}{V_2}$$

Donde

$c\ \left[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O\right]$ es la concentración, en moles por litro, del sulfato de amonio férrico, como se calcula en 5.4;

V_0 es el volumen, en mililitros, de la porción de prueba antes de dilución (si la hay);

V_1 es el volumen, en mililitros, del sulfato de amonio férrico (II) usado en la titulación contra el blanco;

V_2 es el volumen, en mililitros, del sulfato de amonio férrico (II) usado en la titulación contra la porción de prueba;

8 000 es la masa molar, en miligramos por litro, de ½ O_2.

Al otorgar valor al resultado se redondea a la unidad de miligramo por litro más cercana al resultado. Los valores por debajo de 30 mg/L deberán ser reportados como "< 30 mg/L".

8.2 Reproducibilidad

Los datos obtenidos mediante un procedimiento similar[2] indican que la desviación estándar, al comparar los resultados obtenidos del efluente de una misma industria, por diferentes laboratorios, es menos de 10 mg/L.

Cerca de 40 laboratorios analizaron algunas muestras a un nivel de DQO igual a 500 mg/L. La desviación estándar fue de 20 mg/L para una disolución de hidrogenoftalato de potasio y de 25 mg/L para un efluente industrial de una fábrica de papel y pulpa. A un nivel de 50 mg/L, la desviación estándar fue cerca de 10 mg/L para un efluente similar.

En otro estudio, dos muestras de efluente industrial fueron analizadas por 32 laboratorios. Los niveles de DQO fueron de 140 mg/L y 160 mg/L, respectivamente, y la desviación estándar entre laboratorios fue cercana a 14 mg/L para ambas muestras.

9 INTERFERENCIAS

La prueba es sensible a algunas interferencias, principalmente cloruros. Agentes reductores inorgánicos, como los nitritos, sulfuros, y fierro (II), aumentarán el valor del resultado. Incluir la demanda de oxígeno de esos agentes como parte del valor global de DQO de la muestra es una práctica aceptable.

La interferencia a partir de cloruros puede ser disminuida –pero no totalmente eliminada- mediante la adición de sulfato de mercurio (II). Esto liga los iones cloruro como un complejo soluble de cloromercurato (II). Cuando el contenido de cloruro supera los 1 000 mg/L, debe ser aplicado un procedimiento modificado.

Los hidrocarburos aromáticos y la piridina no son oxidados en grado apreciable. Algunas sustancias orgánicas muy volátiles pueden escapar a la oxidación debido a evaporación. Los compuestos alifáticos de cadena cerrada se oxidan de manera efectiva por la mezcla sulfato de plata-ácido sulfúrico (5.2).

[2] *Chemical Oxygen Demand of Polluted and Waste Waters.* London, Her Majesty's Stationery Office, 1978.

10 INFORME DE LA PRUEBA

El informe de la prueba contendrá la siguiente información:

a) la referencia correspondiente a esta Norma.
b) identificación precisa de la muestra,
c) los resultados; expresados en miligramos de oxígeno por litro,
d) cualquier desviación del procedimiento especificado o cualquier circunstancia que pueda haber afectado los resultados.

11 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

12 BIBLIOGRAFÍA

12.1 ISO 385-1:1984, Laboratory glassware – Burettes – Part 1: General requirements.

12.2 ISO 5790:1979, Inorganic chemical products for industrial use – General method for determination of chloride content – Mercurimetric method.

12.3 NMX-AA-089/1-SCFI-1986 Protección al ambiente calidad del agua-Vocabulario.- Parte 1

12.4 NMX-AA-089/2-SCFI-1992 Protección al ambiente-Calidad del agua-Vocabulario.- Parte 2.

13 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma coincide totalmente con la norma internacional ISO 6060:1989.- Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand.

SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

México D.F., a

DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS