



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-030/2-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA
QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES,
RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE
PRUEBA
(AMBAS PARTES 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 2.

**DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA
QUÍMICA DE OXÍGENO – MÉTODO DE TUBO SELLADO A
PEQUEÑA ESCALA**

**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.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ASESORÍA TECNOLÓGICA EN CUERO Y CALZADO, A.C. (CIATEC)
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- 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, 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
- 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.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES
- 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



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

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

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 | 4 |
| 5 INTERFERENCIAS | 5 |
| 6 EQUIPO Y MATERIALES | 6 |
| 7 PREPARACIÓN DE LOS TUBOS Y ARRANQUE DEL INSTRUMENTO | 7 |
| 8 REACTIVOS | 8 |
| 9 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS | 13 |
| 10 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO PARA MEDICIÓN DE MUESTRAS | 14 |
| 11 CÁLCULO DE RESULTADOS | 16 |
| 12 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS | 17 |
| 13 REPORTE DE PRUEBA | 17 |
| 14 PRECISIÓN | 18 |
| 15 VIGENCIA | 18 |
| 16 BIBLIOGRAFÍA | 18 |
| 17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES | 18 |
| 18 APÉNDICE INFORMATIVO | 20 |
| ANEXO A | 20 |
| ANEXO B | 22 |
| ANEXO C | 24 |
| ANEXO D | 26 |
| ANEXO E | 27 |
| ANEXO F | 29 |
| ANEXO G | 30 |



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

NMX-AA-030/2-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA
QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES,
RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE
PRUEBA
(AMBAS PARTES 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 2.

**DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA
QUÍMICA DE OXÍGENO – MÉTODO DE TUBO SELLADO A
PEQUEÑA ESCALA**

**DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND INDEX
(ST-COD) – SMALL SCALE SEALED-TUBE METHOD**

0 INTRODUCCIÓN

El valor de la demanda química de oxígeno, DQO-TS, del agua, determinado 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 presentes en el agua. El grado en el cual los resultados de prueba se aproximan al valor teórico depende principalmente de qué tan completa es la oxidación. La prueba DQO-TS es una prueba empírica y los efectos de cualquier agente oxidante o reductor son incluidos en el resultado. Bajo las condiciones de la prueba, muchos compuestos orgánicos y la mayoría de los agentes reductores inorgánicos se oxidan en una proporción de entre 90 y 100 %. Para aguas que contienen estos compuestos, como las residuales, de desecho industrial u otras aguas contaminadas, el valor de DQO-TS es una medida realista de la demanda teórica de oxígeno. Sin embargo, para aguas que contienen grandes cantidades de otras sustancias que son difíciles de oxidar, bajo las condiciones de prueba, como compuestos nitrogenados y heterocíclicos, por ejemplo, piridina e hidrocarburos alifáticos y aromáticos, el valor de DQO-TS es una medida pobre de la demanda teórica de oxígeno. Éste puede ser el caso de algunas descargas industriales.

La relevancia del valor de DQO-TS dependerá de la composición del agua analizada. Esto deberá tenerse en cuenta a la hora de evaluar resultados obtenidos por el método especificado en la presente norma mexicana.

Las pruebas detalladas han demostrado buena comparabilidad entre este método y el método correspondiente a la Norma ISO 6060. Sin embargo, esto no debería asumirse como si este método fuese comparable en todos los casos al de la Norma ISO 6060 sin pruebas, particularmente cuando hay un problema en obtener una muestra representativa de 2 mL, por ejemplo, para el caso de muestras con gran contenido de sólidos suspendidos.

PRECAUCIÓN – Las personas que ocupen esta norma mexicana deben estar familiarizadas con las prácticas comunes de laboratorio. Esta norma mexicana no pretende señalar todas las cuestiones de seguridad, si existiesen, asociadas con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer medidas de seguridad e higiene apropiadas así como asegurar el cumplimiento de cualquier otra condición regulatoria nacional.

La norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-2008 está formada por dos partes.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

- 1.1** Esta norma mexicana especifica un método para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO-TS) usando el método de tubo sellado. La prueba es empírica y aplicable a cualquier

muestra acuosa, que incluye todo tipo de agua residual y de desecho industrial.

- 1.2** El método es aplicable a muestras sin diluir con un valor de DQO-TS hasta 1 000 mg/L y una concentración de cloruro que no exceda 1 000 mg/L. Las muestras con valores de DQO-TS mayores requieren ser diluidas previamente. Para muestras con valor bajo de DQO, la precisión de la medición será menor y el límite de detección será más pobre.
- 1.3** Las muestras con una alta concentración de cloruro necesitarán ser diluidas antes del análisis para dar una concentración de cloruro de aproximadamente 1 000 mg/L o menor.
- 1.4** El método oxida casi todos los tipos de compuestos orgánicos y la mayoría de los agentes reductores inorgánicos. Tiene un límite de detección (4,65 veces la desviación estándar por lote de un blanco o de un estándar de muy bajo nivel) de 6 mg/L para detección fotométrica a 600 nm, y 15 mg/L para detección de titulación como se reporta por un laboratorio cuando compara las técnicas fotométricas con las de titulación usando un equipo de prueba comercial con un intervalo de hasta 1000 mg/L.
- 1.5** La sección de esta norma mexicana sobre titulación, es aplicable a muestras que presentan un color atípico o turbiedad después de la etapa de digestión.

NOTA: En el Anexo A se proporciona un comparativo entre el método a escala total (ISO 6060) y el método correspondiente la presente norma. En el Anexo B se presenta una discusión sobre posibles peligros. En el Anexo C se da información acerca de equipos comerciales a pequeña escala. El método puede ser usado sobre un intervalo menor (ver Anexos D y E). Para la verificación de la concentración de cloruro, véase Anexo F.

2 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas vigentes.

| | |
|-----------------|--|
| ISO 3696:1987 | Water for analytical laboratory use – Specification and test methods , o la NMX que la adopte. |
| ISO 5667-3:1994 | Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples, o la NMX que la adopte. |

3 DEFINICIONES

Para efectos de esta norma mexicana, se establece la siguiente definición:

3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO-TS):

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 es tratada con este oxidante bajo condiciones definidas.

NOTA 1: Adaptada de la ISO 6060.

NOTA 2: 1 mol de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es equivalente a 3 moles de Oxígeno (O).

4 PRINCIPIO

- 4.1 Las muestras se oxidan de manera estándar 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 mas 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 $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ para un intervalo hasta de $1\ 000 \text{ mg/L}$. 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.

- 4.2 Se puede utilizar una longitud de onda alternativa de $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ para un intervalo de calibración de hasta 150 mg/L (ver Anexos D y E). Para un intervalo de calibración menor, de hasta 50 mg/L , se puede utilizar una longitud de onda alternativa de $348 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$. A 348 nm y 440 nm , se mide la absorbancia del Cromo (IV) remanente.
- 4.3 Para muestras digeridas turbias y de color atípico, se usa la titulación con sulfato de amonio y fierro (II) estandarizado.

5 INTERFERENCIAS

- 5.1 Las altas concentraciones de cloruro dan un sesgo positivo causado por la oxidación de los iones cloruro a Cloro. La interferencia debido a iones cloruro se reduce –pero no se elimina totalmente- mediante la adición de sulfato de mercurio (II). Esto liga a los iones como complejo soluble de cloromercurato (II).
- 5.2 El Manganeseo puede dar un sesgo positivo cuando se utiliza detección fotométrica a 600 nm . Usando un equipo comercial de prueba con intervalo de 0 mg/L a $1\,000 \text{ mg/L}$, el análisis por duplicado de una disolución de manganeseo de 500 mg/L (como sulfato) dio como resultado valores de DQO-TS de $1\,080 \text{ mg/L}$ y $1\,086 \text{ mg/L}$, y de una disolución de manganeseo de 50 mg/L dio como resultado valores de DQO-TS de 121 mg/L y 121 mg/L . El efecto es mucho menor con equipos con un intervalo inferior (0 mg/L a 150 mg/L), a 440 nm (ver 5.1). A esta longitud de onda la interferencia se expresa como un sesgo negativo. Para un equipo comercial de prueba con un intervalo de 0 mg/L a 150 mg/L , el análisis por duplicado de una disolución de manganeseo de 500 mg/L dio como resultado valores de DQO-TS de -7 mg/L y -8 mg/L . Véase también la nota en C.6.
- 5.3 Muchos hidrocarburos aromáticos y la piridina no se oxidan en grado apreciable. Algunas sustancias orgánicas volátiles pueden escapar a la oxidación debido a la evaporación.
- 5.4 Los iones amonio no se oxidan (el nitrógeno orgánico normalmente se convierte a iones amonio).

6 EQUIPO Y MATERIALES

6.1 Aparatos para la etapa de digestión

6.1.1 Bloques de calentamiento capaz de mantener una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin causar sobrecalentamiento local a los contenidos de los tubos que estén siendo probados.

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

NOTA: Hay bloques 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 bloque precalentado.

6.1.2 Tubos de digestión, fabricados de vidrio resistente al ácido, capaces de resistir una presión de 600 kPa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e.g. longitud de 185 mm, diámetro externo de 14 mm y grosor de pared de 1 mm).

Los tubos de vidrio se acoplarán al bloque de calentamiento de manera tal que la pared esté en contacto estrecho con el bloque 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 fotómetro.

NOTA: El Anexo C proporciona alguna información sobre el uso de equipos comerciales pequeños de DQO-TS con base en detección fotométrica.

6.1.3 Pipeta, capaz de dispensar 2,00 mL \pm 0,02 mL.

6.2 Aparatos para la medición de la etapa final

6.2.1 Aparato de detección fotométrica

6.2.1.1 Fotómetro, con capacidad de medición a 600 nm \pm 20 nm.

Es altamente recomendable que el fotómetro 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 Anexo C).

6.2.1.2 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.

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

6.2.2 Aparato para la detección por titulación.

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

6.2.2.2 Agitador magnético para titulación.

6.2.2.3 Barra de agitación y recuperador de barra de agitación.

7 PREPARACIÓN DE LOS TUBOS Y ARRANQUE DEL INSTRUMENTO

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

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

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

7.2 Preparación de los tubos. Ver 6.7.

7.3 Calibración del instrumento / verificación de sensibilidad.

Para verificar la sensibilidad del instrumento, prepare estándares de calibración como se describe 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 DQO-TS al graficar una curva de calibración manual usando una medida de y (absorbancia), en unidades dependientes del sistema, de las disoluciones estándar de calibración de ftalato hidrógeno de potasio contra X, la demanda química de oxígeno nominal (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 estándar de calibración e introduzca un nuevo valor de calibración de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

8 REACTIVOS

8.1 **Agua**, en cumplimiento con la Norma ISO 3696:1987, Tipo 3.

8.2 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 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.

8.3 Dicromato de potasio, disolución estándar de referencia, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,10 \text{ mol/L}$ (intervalo de hasta 1 000 mg/L de DQO-TS).

Disolver 29,418 g \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 precipitados.

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

La disolución es estable por seis meses.

8.4 Ácido sulfúrico

8.4.1 Ácido sulfúrico concentrado, $\rho(H_2SO_4) = 1,84 \text{ g/mL}$.

8.4.2 Ácido sulfúrico diluido, $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol/L}$.

A un vaso que contenga aproximadamente 500 mL de agua (6.1), añadir cuidadosamente con agitación, 220 mL \pm 10 mL de ácido sulfúrico concentrado



(ver 6.4.1). Dejar enfriar y diluir a $1\ 000\text{ mL} \pm 10\text{ mL}$ en una probeta. Almacenar en un frasco de vidrio.

La disolución es estable por doce meses.

8.4.3 Ácido sulfúrico diluido, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8\text{ mol/L}$.

A un vaso que contenga $180\text{ mL} \pm 2\text{ mL}$ de agua, añadir cuidadosamente con agitación, $20\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ de ácido sulfúrico concentrado (6.4.1).

La disolución es estable por doce meses.

8.5 Disolución de sulfato de mercurio (II), $c(\text{HgSO}_4) = 1,35\text{ mol/L}$.

Disolver $80\text{ g} \pm 1\text{ g}$ de sulfato de mercurio grado reactivo en $200\text{ mL} \pm 2$ de ácido sulfúrico diluido (ver 6.4.3).

Precaución: Este reactivo es muy tóxico. Para los peligros asociados, véase Anexo B.

La disolución es estable por doce meses.

8.6 Sulfato de plata en ácido sulfúrico, $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,0385\text{ mol/L}$.

Disolver $24,0\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ de sulfato de plata en 2 L de ácido sulfúrico concentrado (ver 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.

8.7 Reactivos premezclados preparados (con un intervalo de DQO-TS de hasta $1\ 000\text{ mg/L}$).

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

8.8 Reactivos para detección fotométrica

8.8.1 Disolución estándar de concentración conocida de ftalato hidrogeno de potasio (KHP) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})]$, DQO-TS = 10 000 mg/L.

Disolver 4,251 g \pm 0,002 g de ftalato hidrógeno de potasio, previamente secado a 105 °C \pm 5 °C durante 2 h \pm 10 min, en aproximadamente 350 mL de agua (ver 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 (ver 6.4.2), antes de diluir a 500 mL, para inhibir la degradación microbiológica.

8.8.2 Disoluciones estándar para calibración instrumental, con valores de 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 didisolución estándar de concentración de 10 000 mg/L (6.8.1), con 4 mL de ácido sulfúrico diluido (6.4.2) a 1 000 mL con agua.

Almacenar estas disoluciones de 2 °C a 8 °C y prepare nuevas disoluciones cada mes.

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

8.9 Reactivos para detección mediante titulación (que se utilizan para muestras digeridas en tubos sellados, y que presentan color atípico y/o turbiedad).

8.9.1 Disolución indicadora de sulfato de fierro (II) fenantrolina (ferroína)

Disolver 3,5 g \pm 0,1 g de sulfato de fierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 500 mL de agua (6.1).

Agregar 7,4 g \pm 0,1 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y agitar hasta disolver.

La disolución es estable por lo menos un mes.

8.9.2 Disolución de sulfato de amonio y fierro (II) (SAF), aproximadamente 0,075 mol/L.

Disolver 30,0 g \pm 0,5 g de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en aproximadamente 200 mL de agua. Agregar cuidadosamente 20,0 mL \pm 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado (6.4.1).

Enfriar y diluir con agua a 1 000 mL en un matraz volumétrico.

Preparar cada semana y estandarizar el día de uso.

Diluir 0,5 mL \pm 0,01 mL de 1 mol/L de dicromato de potasio (6.3) a aproximadamente 5 mL con ácido sulfúrico diluido (6.4.2). Titular esta disolución con el sulfato de amonio y fierro (II), usando una gota de ferroína (6.9.1) como indicador.

La concentración, c , expresada en moles por litro, del sulfato de amonio y fierro (II) está dada por la siguiente expresión:

$$c = \frac{0,5 \times 0,1 \times 6}{V} = \frac{0,3}{V}$$

Donde:

- V es el volumen consumido de la disolución de sulfato de amonio y fierro (II), en mililitros (mL);
0,5 es el volumen de la disolución de dicromato, en mililitros (mL);
0,1 es la concentración de la disolución de dicromato, en moles por litro (mol/L);
6 es un factor: 1 mol de dicromato es equivalente a 6 moles de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado.

8.9.3 Disolución de nitrato de plata, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$.

Disolver $17,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de nitrato de plata en 1 000 mL de agua (6.1).

Almacenar en botella de vidrio oscuro.

Esta disolución es estable por seis meses.

8.9.4 Disolución de cromato de potasio, $[\text{K}_2\text{CrO}_4]$, (5 % volumen masa).

Disolver $5,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de cromato de potasio en $100 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL}$ de agua (6.1).

Agregar nitrato de plata (6.9.3) por goteo para producir un precipitado ligeramente rojo de cromato de plata. Filtrar esta disolución.

Esta disolución es estable hasta un año.

9 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

9.1 Tomar muestras en concordancia con la norma ISO 5667-3.

- 9.2** Tomar una muestra del agua para ser analizada en una botella limpia de vidrio o polipropileno y almacenar entre 2 °C y 8 °C en un lugar oscuro.
- 9.2.1** Después del muestreo, lleve a cabo el análisis tan pronto como sea posible. Si es indispensable el almacenamiento, agregar 10,0 mL \pm 0,1 mL de ácido sulfúrico diluido (6.4.2) por litro de muestra previo al análisis, para asegurarse que el pH de la muestra sea <2.
- 9.2.2** La muestra es estable por cinco días. Si la muestra se mantiene a -20 °C es estable por un mes.

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 cloruro de hasta 1 000 mg/L. En el Anexo F se proporciona un método para verificar la concentración de cloruro. Se recomienda a los usuarios verificar la máxima concentración de cloruro aceptable para su sistema, por ejemplo fortificando con ión cloruro (NaCl) una disolución estándar de un valor de DQO-TS de 20 mg/L (ftalato hidrógeno de potasio).
- 10.1.3** Encender el bloque de calentamiento (7.1.1) y precalentar a 150 °C.
- 10.1.4** Quitar la tapa del tubo de digestión (7.1.2).
- 10.1.5** Agitar vigorosamente y homogenizar la muestra e inmediatamente pipetear (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 (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 (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 el bloque de calentamiento (7.1.1). Reflujar el contenido a 150 °C durante 2 h \pm 10 min.

10.1.9 Retirar los tubos del bloque 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 fotométrica

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

NOTA: Si el fotómetro 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 g \pm 200 g durante 5,0 min \pm 0,5 min. Si la disolución de digestión ya no es turbia, medir la absorbancia a 600 nm utilizando el fotómetro 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 (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 (6.9.1). Si el color de la disolución inmediatamente cambia de azul-verde a naranja-café, el valor 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 SAF mientras agita (6.9.2) hasta que el color de la muestra cambie drásticamente de azul verdoso a naranja-café. Registrar el volumen de SAF gastado (V2 mL). Después, titular un blanco digerido utilizando agua en vez de una muestra de prueba y registrar el volumen de SAF 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.

NOTA: En el Anexo E se proporciona un procedimiento de titulación de bajo intervalo (hasta 150 mg/L).

11 CÁLCULO DE RESULTADOS

11.1 Procedimiento fotométrico

Obtener los resultados de las mediciones (10.2.1) a través de la lectura directa del fotómetro 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 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 (ver punto 12).

11.2 Procedimiento de titulación

Calcule la demanda química de oxígeno, DQO-TS, en miligramos de oxígeno por litro, usando la siguiente ecuación:

$$DQO - TS = \frac{8\,000\ c(V_1 - V_2)}{V_0}$$

Donde

| | |
|-------|--|
| c | es la concentración de sulfato de amonio y fierro (II), como se calcula en 6.9.2, en moles por litro (mol/L); |
| V_0 | es el volumen de la porción de muestra antes de dilución (si hubo), en mililitros (mL); |
| V_1 | es el volumen del sulfato de amonio y fierro (II) usado en la titulación contra el blanco, en mililitros (mL); |
| V_2 | es el volumen del sulfato de amonio y fierro (II) usado en la titulación contra la porción de muestra, en mililitros (mL); |
| 8 000 | es la masa molar de $\frac{1}{2}$ O ₂ (i.e. O), en miligramos por mol (mg/mol). |

12 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Reporte los resultados de DQO-TS hasta tres cifras significativas, en función de la concentración hallada y la validación de los datos del método.

NOTA: Para análisis que lleva a cabo la Directiva Europea de aplicaciones, se requiere un reporte apropiado.

13 REPORTE DE PRUEBA

En el reporte se otorgará referencia a esta norma, y contendrá los siguientes datos:

- Identificación precisa de la muestra;
- Los resultados como se indica en el punto 12;
- Método de pre-tratamiento de la muestra;



- d) Cualquier desviación de este método de prueba y los detalles de todas las circunstancias que puedan haber influido en el resultado.

14 PRECISIÓN

Para los datos sobre la precisión, véase el Anexo G.

15 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**.

16 BIBLIOGRAFÍA

- 16.1** ISO 5790:1979, Inorganic chemical products for industrial use — General method for determination of chloride content — Mercurimetric method.
- 16.2** ISO 6060:1989, Water quality — Determination of the chemical oxygen demand
- 16.3** Chemical Oxygen Demand (Dichromate Value) of Polluted and Waste Waters. (First Edition), HMSO, 1977, ISBN 011 7512494.
- 16.4** Chemical Oxygen Demand (Dichromate Value) of Polluted and Waste Waters. (Second Edition), HMSO, 1986, ISBN 011 7519154

17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide totalmente con la norma internacional ISO 15705:2002.- Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed-tube method.



PROY-NMX-AA-030/2-SCFI-2008
19/32

México D.F., a

DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

18 APÉNDICE INFORMATIVO

ANEXO A

COMPARATIVO ENTRE EL MÉTODO DE DQO DE ACUERDO CON ISO 6060 Y EL MÉTODO DESCRITO EN ESTA NORMA MEXICANA

- A.1** El método de pequeña escala utiliza cinco veces menos mercurio que el método de escala completa. El mercurio es una sustancia contaminante de alta prioridad muy tóxica y por lo tanto, es importante reducir al máximo la cantidad a utilizar.
- A.2** El método de pequeña escala también utiliza proporcionalmente menos reactivos tóxicos / peligrosos que el método de escala completa.
- A.3** Todos los reactivos para el método de pequeña escala son pre-dispensados en tubos de digestión sellados de vidrio. Estos tubos tienen un mínimo de vida útil de un año. Los reactivos para el método de escala completa son adicionados secuencialmente a cada matraz o tubo de reacción al momento del análisis.
- A.4** El método de pequeña escala utiliza una medición fotométrica de la muestra digerida en lugar de una titulación convencional con sulfato de amonio y fierro (II). Para todos los tubos preparados comercialmente, la medición fotométrica se puede realizar simplemente colocando el tubo sellado
- Después de la digestión con la muestra- en un fotómetro especialmente adaptado.
- A.5** El método fotométrico de pequeña escala es especialmente adecuado para los laboratorios con grandes cargas de trabajo para determinación de DQO-TS. Sólo requiere una sola operación de transferencia volumétrica, por ejemplo, añadir de 2 a 3 mL de muestra al tubo sellado previamente preparado. Estos tubos sellados previamente preparados del método de pequeña escala están disponibles por una serie de proveedores comerciales. El método de titulación de escala completa requiere cuatro transferencias volumétricas con la opción de la adición manual de 0,4 g de sulfato de mercurio (II) sólido a cada frasco o tubo de reflujo.
- A.6** Con el método de pequeña escala, el personal no tiene que dispensar reactivos corrosivos ni tóxicos. Por lo tanto, el riesgo de accidentes a partir de estos reactivos corrosivos / tóxicos es grandemente reducido en relación con el método de escala completa. Los subproductos de plata y de mercurio en los tubos sellados pueden ser recuperados o reciclados.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-030/2-SCFI-2008
21/32

Sin embargo, los usuarios necesitan asegurarse de que pueden obtener 2 mL de alícuotas representativas de sus muestras y que las digestiones de la muestra no son turbias. La experiencia con un gran número de laboratorios ha demostrado que la obtención de 2 mL de muestras representativas y la turbiedad de las muestras digeridas no representan un problema importante para la gran mayoría de muestras de agua residual.

ANEXO B

RIESGOS

- B.1** El método involucra el manejo de disoluciones concentradas y calientes de ácido sulfúrico y dicromato de potasio. Es esencial el uso de ropa protectora, guantes y protección para los ojos. Es esencial que el personal esté plenamente capacitado con respecto a los riesgos asociados a este método.
- B.2** Al acidificar las muestras pueden ser emitidos gases venenosos, por lo tanto, todas las operaciones deben llevarse a cabo en un área bien ventilada, de preferencia una campana de extracción. Es recomendable que las muestras desconocidas sean acidificadas en una campana de extracción debido a la posible liberación de gases peligrosos, tales como HCN y H₂S.
- B.3** Todos los tubos de digestión contienen sulfatos de mercurio (II) y de plata (tóxicos). Se requiere cuidado extra al manejar disoluciones que contienen sulfato de mercurio (II) y sulfato de plata disuelto en ácido sulfúrico concentrado. Ambas disoluciones son tóxicas y altamente corrosivas.
- B.4** Los tubos de digestión estarán sometidos a presión durante e inmediatamente después de la etapa de calentamiento. Los tubos deben ser cuidadosamente inspeccionados antes de su uso. Cualquier tubo encontrado con grietas, fallas o indicios de contaminación debe ser descartado.
- B.5** Los tubos sellados que contengan agua y ningún otro reactivo no deben ser colocados en bloques de calentamiento fijos a 150 °C ya que pueden generarse presiones excesivas. Este método utiliza un 50 % (en volumen) de ácido sulfúrico madre que posee un punto de ebullición de 150 °C aproximadamente.
- B.6** Los tubos sellados que contengan muestras que agoten todo el dicromato de potasio contendrán vapor de mercurio. Por lo tanto, la tapa de dichos tubos de digestión no deberá ser removido.
- B.7** Los tubos sellados utilizados deberán permanecer tapados y su desecho deberá ser acorde con los procedimientos documentados.
- Advertencia – Los tubos sellados utilizados no deben ser abiertos. Deberán desecharse conforme a los requerimientos (regulaciones) nacionales.**
- B.8** Los tubos de ensayo comerciales deberán tener una etiqueta a fin de que puedan ser identificados cuando los usuarios los retiren de la cámara de almacenaje y, posiblemente, utilizados junto con otros tubos de ensayo (por ejemplo, de un diferente intervalo de concentración).



Además, a los tubos deberán incorporársele una etiqueta de advertencia sobre riesgos en la parte lateral.

ANEXO C

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

- 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 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 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 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 fotómetro 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 mediante este método, es mínimo.
- C.4** Los usuarios deberán validar estos equipos de prueba utilizando:
- un blanco,
 - un conjunto de estándares de ftalato hidrógeno de potasio,
 - un estándar de acetato de sodio con un valor de DQO-TS de entre 70 % a 80 % del valor máximo estándar de calibración (para asegurar la oxidación de compuestos resistentes).
 - un conjunto de estándares de cloruro de hasta 1 000 mg/L de concentración de cloruro, y
 - un conjunto de muestras típicas.

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

- C.5** Los fabricantes comerciales suministran equipos de prueba para bajo intervalo (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 pueden monitorear el decremento de la absorbancia del Cromo (IV) a $348 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ ó $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$, mientras que los equipos de alto intervalo permiten monitorear el incremento de la absorbancia del Cromo (III) a $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$. 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:** 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 (ver 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 el máximo volumen requerido de la disolución de titulación.

ANEXO D

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

- D.1** Las muestras que contengan concentraciones 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 dicromato de potasio. La cantidad de Cromo hexavalente se determina midiendo el color amarillo a $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$.
- D.2** La disolución 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 $4,413 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), secado a 105°C durante $2 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$, y 160 mL de ácido sulfúrico concentrado (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 una de las dispuestas en 6.3.
Las disoluciones estándar para la calibración de los instrumentos (6.8.2) deben ser reemplazadas por un juego de disoluciones estándar de menor concentración, como se describe a continuación:
Para disoluciones estándar para la calibración de los instrumentos con valores de 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 a 1 litro de agua. Antes de diluir con agua, agregar 4 mL de ácido sulfúrico diluido (ver Nota en 6.8.2). Almacenar estas disoluciones de 2°C a 8°C y prepárelas mensualmente.
El fotómetro (ver 7.2.1.1, 10.2 y 11.1) debe ser capaz de realizar mediciones a $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$. Tenga en cuenta que la cantidad del dicromato remanente disminuye a medida que el valor de DQO-TS aumenta. Por lo tanto las mediciones efectuadas frente a un blanco que reaccionó arrojará 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 (6.1), y prepare una calibración adecuada.
- D.4** Realizar el procedimiento descrito en 10.1 y 10.2.



ANEXO E

DE GAMA BAJA-TUBO SELLADO TITRIMETRIC MÉTODO (HASTA 15 mg/L)

E.1 Las muestras que contienen concentraciones más bajas de material orgánico pueden ser analizadas mediante un método más sensible. Esta técnica utiliza el mismo equipo y las instrucciones generales como el método por titulación usual (hasta 1 000 mg/L), pero utiliza una menor concentración de dicromato de potasio y de sulfato de amonio y fierro (II).

E.2 La disolución de dicromato especificada en el punto 6.3 debe ser sustituida por una disolución 0,015 mol/L, preparado de la siguiente manera.

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

E.3 El reactivo mezclado es preparado siguiendo las instrucciones en 6.7, sustituyendo la anterior disolución de dicromato por la especificada en 6.3.

La disolución de sulfato de amonio y fierro (II) preparada como se indica en 6.9.2 debe ser sustituida con otra disolución de 0,012 mol/L, preparada de la siguiente manera.

Disolver 4,8 g \pm 0,1 g de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ en aproximadamente 200 mL de agua. Cuidadosamente añadir 20,0 mL \pm 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado (6.4.1). Enfriar y diluir con agua hasta 1 000 mL en un matraz volumétrico. Preparar la disolución fresca cada semana y estandarizar el día de uso.

Diluir 0,50 mL \pm 0,01 mL de 0,015 mol/L de dicromato de potasio a aproximadamente 5 mL con ácido sulfúrico diluido (6.4.2). Titular esta disolución con el sulfato de amonio y fierro (II), utilizando una gota de ferroina (6.9.1) como indicador.

La concentración, c , expresada en moles por litro, de sulfato de amonio y fierro (II) está dado por la ecuación:

$$c = \frac{0,5 \times 0,1 \times 6}{V} = \frac{0,3}{V}$$



Donde:

- V es el volumen de disolución de sulfato de amonio y fierro (II) consumida, en mililitros (mL);
- 0,50 es el volumen de la disolución de dicromato, en mililitros (mL);
- 0,015 es la concentración de la disolución de dicromato, en moles por litro (mol/L);
- 6 es un factor de: 1 mol de dicromato es equivalente a 6 moles de sulfato de amonio y fierro (II) hexahidratado.

En caso contrario, siga el método de titulación descrito en 6.9, 10.3 y 11.2.

ANEXO F

PRUEBA DE SELECCIÓN PARA LAS MUESTRAS CON CONCENTRACIONES ELEVADAS DE CLORURO

Esta prueba de selección detectará niveles de cloruro por encima de 1 000 mg/L de Cl. Si una muestra se sospecha que contiene más de 1 000 mg/L de Cl, utilizar el siguiente procedimiento.

Añadir 2 gotas de cromato de potasio (6.9.4) de $2,0 \pm 0,1$ mL de muestra de prueba en un recipiente con tapa. Retirar la tapa, agregar $0,5 \text{ mL} \pm 0,01 \text{ mL}$ de nitrato de plata de 0,1 mol/L (6.9.3) y homogeneizar. Si la disolución cambia a rojo, la concentración de cloruro es menor a 1 000 mg/L. Si la disolución permanece amarilla, la concentración de cloruro es mayor de 1 000 mg/L.

Si la concentración de cloruro es mayor a 1 000 mg/L, la muestra requiere dilución hasta que la concentración del cloruro sea menor de 1 000 mg/L. Si la muestra requiere dilución antes del análisis, entonces esto va a disminuir el límite de detección por el factor de dilución.

Alternativamente, siga el procedimiento descrito en la norma ISO 5790:1979 (anexo B) para determinar la concentración de cloruro.

ANEXO G

PRECISIÓN EN DATOS

Los resultados de pruebas interlaboratorio, utilizando el método de tubos sellados DQO-TS de pequeña escala se dan en la Tabla G.1.

La Tabla G. 2 – Proporciona resultados de la misma prueba interlaboratorio, para el método ISO 6060

La Tabla G. 3 – Proporciona comparación de ambos métodos.

Tabla G. 1 Resultados de pruebas interlaboratorio, utilizando el método de Tubos sellados DQO-TS de pequeña escala

| Muestra | L | N | NAP | Xref | X | Rec | SDr | CVr | SDR | CVR |
|---|----|-----|-----------|------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------|
| Efluente Final Actividades de Drenaje 1 | 35 | 136 | 6,62 | | 46,2 | - | 3,88 | 8,40 | 7,47 | 16,16 |
| KHP 20 | 35 | 135 | 5,93 | 20 | 21,1 | 105,4 | 3,62 | 17,1 7 | 4,32 | 20,52 |
| Efluente Industrial 1 | 32 | 124 | 4,03 | | 365,2 | - | 9,09 | 2,49 | 16,5 9 | 4,54 |
| KHP 850 | 32 | 123 | 12,2 0 | 850 | 851,1 | 100,1 | 10,27 | 1,21 | 14,8 5 | 1,75 |
| KHP 20 + cloruro 1 000 | 35 | 131 | 6,11 | 20 | 30,3 | 151,4 | 4,22 | 13,9 4 | 8,48 | 28,00 |
| Efluente Industrial 2 | 32 | 124 | 7,26 | | 558,8 | - | 10,11 | 1,81 | 39,0 1 | 6,98 |
| KHP 120 | 35 | 136 | 4,41 | 120 | 122,1 | 101,7 | 3,54 | 2,90 | 5,03 | 4,12 |
| Efluente Industrial 3 | 35 | 136 | 1,47 | | 105,0 | - | 3,94 | 3,76 | 7,63 | 7,27 |
| KHP 20 + cloruro 2 000 | 33 | 127 | 20,4 7 | 20 | 36,3 | 181,7 | 5,68 | 15,6 3 | 10,5 2 | 28,96 |
| Acetato de sodio 130 | 35 | 136 | 5,15 | 130 | 124,0 | 95,4 | 4,08 | 3,29 | 6,40 | 5,17 |
| Efluente Final Actividades de Drenaje 2 | 34 | 132 | 7,58 | | 145,6 | - | 5,74 | 3,94 | 10,3 6 | 7,11 |
| Acetato de sodio 800 | 32 | 124 | 3,23 | 800 | 753,2 | 94,2 | 11,88 | 1,58 | 46,1 9 | 6,13 |

Clave

| | |
|------------------------|---|
| <i>L</i> | es el número de laboratorios (para este nivel); |
| <i>N</i> | es el número de valores; |
| NAP | es el porcentaje de valores anómalos; |
| <i>X_{ref}</i> | es el valor de referencia, en miligramos por litro; |
| <i>X</i> | es el valor promedio total, en miligramos por litro; |
| Rec | es el porcentaje de recuperación; |
| SDr | es la desviación estándar de la repetibilidad, en miligramos por litro; |
| CVR | es el coeficiente de variación de la repetibilidad, en porcentaje; |
| SDR | es la desviación estándar de la reproductibilidad, en miligramos por litro; |
| CVR | es el coeficiente de variación de la reproductibilidad, en porcentaje; |
| KHP | es el ftalato hidrogenado de potasio |

Nota: Todas las concentraciones de acetato de sodio y de KHP mostradas en la columna de muestra están dadas en miligramos por litro DQO-TS.
Todas las concentraciones de cloruro mostradas en la columna de muestra están dadas en miligramos por litro de cloruro.



Tabla G. 2 - Resultados de pruebas interlaboratorio, para el método ISO 6060

| Muestra | <i>L</i> | <i>N</i> | NAP | Xref | <i>X</i> | Rec | SDr | CVr | SDR | CV R |
|-----------------------------|----------|----------|-----|------|----------|-------|-------|-------------------|-------------------|------------------|
| Efluente Final de Drenaje 1 | 5 | 18 | 0,0 | | 48,3 | - | 4,13 | 8,56 | 7,23 | 14,98 |
| KHP 20 | 5 | 18 | 0,0 | 20 | 23,8 | 118,9 | 2,85 | 11,9 ₉ | 4,59 | 19,30 |
| Efluente Industrial 1 | 5 | 18 | 0,0 | | 347,3 | - | 7,85 | 2,26 | 19,7 ₃ | 5,6 ₈ |
| KHP 850 | 5 | 18 | 0,0 | 850 | 852,9 | 100,3 | 21,87 | 2,56 | 27,5 ₃ | 3,2 ₃ |
| KHP 20 + cloruro 1 000 | 5 | 18 | 0,0 | 20 | 30,3 | 151,4 | 4,63 | 15,3 ₀ | 8,96 | 29,61 |
| Efluente Industrial 2 | 5 | 18 | 0,0 | | 526,3 | - | 24,89 | 4,73 | 45,9 ₇ | 8,7 ₃ |
| KHP 120 | 5 | 18 | 0,0 | 120 | 121,5 | 101,3 | 1,68 | 1,38 | 10,1 ₆ | 8,3 ₆ |
| Efluente Industrial 3 | 5 | 18 | 0,0 | | 99,3 | - | 3,23 | 3,25 | 5,06 | 5,0 ₉ |
| KHP 20 + cloruro 2 000 | 5 | 18 | 0,0 | 20 | 40,3 | 201,3 | 4,87 | 12,1 ₀ | 20,4 ₄ | 50,76 |
| Acetato de sodio 130 | 5 | 18 | 0,0 | 130 | 118,3 | 91,0 | 5,57 | 4,71 | 13,4 ₆ | 11,38 |
| Efluente Final de Drenaje 2 | 5 | 18 | 0,0 | | 143,7 | - | 6,44 | 4,48 | 7,45 | 5,1 ₈ |
| Acetato de sodio 800 | 5 | 18 | 0,0 | 800 | 730,1 | 91,3 | 38,80 | 5,31 | 79,7 ₆ | 10,93 |

Nota: Todos los símbolos y términos abreviados corresponden a los proporcionados en la Tabla G-1.



Tabla G. 3 – Comparación del método ISO 6060 y el presente método con el equipo de prueba.

| Muestra | Xref | X | | Rec | | CVr | | CVR | |
|-----------------------------|------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | | ISO 6060 | Equipos de prueba | ISO 6060 | Equipos de prueba | ISO 6060 | Equipos de prueba | ISO 6060 | Equipos de prueba |
| Efluente Final de Drenaje 1 | | 48,3 | 46,2 | - | - | 8,56 | 8,40 | 14,98 | 16,16 |
| KHP 20 | 20 | 23,8 | 21,1 | 118,9 | 105,4 | 11,99 | 17,17 | 19,30 | 20,52 |
| Efluente Industrial 1 | | 347,3 | 365,2 | - | - | 2,26 | 2,49 | 5,68 | 4,54 |
| KHP 850 | 850 | 852,9 | 851,1 | 100,3 | 100,1 | 2,56 | 1,21 | 3,23 | 1,75 |
| KHP 20 + cloruro 1 000 | 20 | 30,3 | 30,3 | 151,4 | 151,4 | 15,30 | 13,94 | 29,61 | 28,00 |
| Efluente Industrial 2 | | 526,3 | 558,8 | - | - | 4,73 | 1,81 | 8,73 | 6,98 |
| KHP 120 | 120 | 121,5 | 122,1 | 101,3 | 101,7 | 1,38 | 2,90 | 8,36 | 4,12 |
| Efluente Industrial 3 | | 99,3 | 105,0 | - | - | 3,25 | 3,76 | 5,09 | 7,27 |
| KHP 20 + cloruro 2 000 | 20 | 40,3 | 36,3 | 201,3 | 181,7 | 12,10 | 15,63 | 50,76 | 28,96 |
| Acetato de sodio 130 | 130 | 118,3 | 124,0 | 91,0 | 95,4 | 4,71 | 3,29 | 11,38 | 5,17 |
| Efluente Final de Drenaje 2 | | 143,7 | 145,6 | - | - | 4,48 | 3,94 | 5,18 | 7,11 |
| Acetato de sodio 800 | 800 | 730,1 | 753,2 | 91,3 | 94,2 | 5,31 | 1,58 | 10,93 | 6,13 |

Nota: Todos los símbolos y términos abreviados corresponden a los proporcionados en la Tabla G-1.