



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



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

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

La Dirección General de Normas de la Secretaría de Economía aprobó la presente norma, cuya declaratoria de vigencia fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el: 27 de junio 2013

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 reflujo abierto. Sin embargo, esto no debería asumirse como si este método fuese comparable en todos los casos al al método de reflujo abierto 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-2012 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. Esta norma es de aplicación nacional.
- 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 masa 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 se reduce y el límite de detección es afectado con una disminución en la sensibilidad del método.

- 1.3** Las muestras con una alta concentración de cloruro necesitarán ser diluidas antes del análisis para dar una concentración de masa 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 una referencia de muy bajo nivel) de 6 mg/L para detección espectrofotométrica 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 1 000 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 1: En el Apéndice informativo A se proporciona un comparativo entre el método a escala total – reflujo abierto – y el método correspondiente la presente norma. En el Apéndice informativo B se presenta una discusión sobre posibles peligros. En el Apéndice informativo C se da información acerca de equipos comerciales a pequeña escala. El método puede ser usado sobre un intervalo menor (véase Apéndices informativos D y E). Para la verificación de la concentración de cloruro (véase Apéndice informativo F).

2 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas mexicanas vigentes o las que las sustituyan:

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-089/1-SCFI-2010

Protección al ambiente - Calidad del agua - vocabulario - parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de marzo de 2011.

NMX-AA-089/2-1992

Protección al ambiente - Calidad del agua - vocabulario - parte 2. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de marzo de 1992.

NMX-AA-115-SCFI-2001

Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma mexicana, aplican los términos y definiciones contenidos en las normas mexicanas NMX-AA-089/1-SCFI-2010 y NMX-AA-089/2-1992, vigentes y se establece la siguiente definición:

3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO-TS):

La concentración de masa de oxígeno es 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 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 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 1 000 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 ± 20) nm para un intervalo de calibración de hasta una concentración de masa de 150 mg/L (véase Apéndices informativos D y E). Para un intervalo de calibración menor, de hasta 50 mg/L, se puede utilizar una longitud de onda alternativa de (348 ± 15) 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 hierro (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 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 mg/L y 1 086 mg/L, y de una disolución de manganeseo de 50 mg/L (como sulfato) 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 de 0 mg/L a 150 mg/L, a 440 nm (véase 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 concentración de masa de 0 mg/L a 150 mg/L, el análisis por duplicado de una disolución de manganeso (como sulfato) de 500 mg/L dió 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 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 $(29,418 \pm 0,005) \text{ g}$ de dicromato de potasio (secado a 105°C por 2 h $\pm 10 \text{ min}$) 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, $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/mL}$.

6.4.2 Ácido sulfúrico diluido, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol/L}$.

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

La disolución es estable por doce meses.

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

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

La disolución es estable por doce meses.

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

Disolver $(80 \pm 1) \text{ g}$ de sulfato de mercurio grado reactivo en $(200 \pm 2) \text{ mL}$ 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, $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,038\ 5\ \text{mol/L}$.

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 $2\text{ h} \pm 10\text{ min}$, 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 microbológica. 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).

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

6.9.1 Disolución indicadora de sulfato de hierro (II) fenantrolina (ferroína)

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

Agregar $(7,4 \pm 0,1)$ 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.

6.9.2 Disolución de sulfato de amonio y hierro (II) (FAS), aproximadamente, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,075 \text{ mol/L}$.

Disolver $(30,0 \pm 0,5)$ g de sulfato de amonio y hierro (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 $(20,0 \pm 0,5)$ mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1).

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

Preparar cada semana (cuando aplique) y valorar el día de uso.

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

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

$$c(\text{FAS}) = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \nu}{V(\text{FAS})}$$

Donde:

$V(\text{FAS})$ es el volumen consumido de la disolución de sulfato de amonio y hierro (II), en mililitros (mL);

c (FAS) es la concentración de cantidad de FAS, en moles por litro (mol/L);

V ($K_2Cr_2O_7$) es el volumen de la disolución de Dicromato 0, 5 mL;

c ($K_2Cr_2O_7$) es la concentración de cantidad de dicromato de potasio, en moles por litro (mol/L);

v Factor estequiométrico: 1 mol de dicromato es equivalente a 6 moles de FAS. $v = 6$

6.9.3 Disolución de nitrato de plata, c ($AgNO_3$) = 0,1 mol/L.

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

Almacenar en botella de vidrio ámbar (oscuro).

Esta disolución es estable por seis meses.

6.9.4 Disolución de cromato de potasio, [K_2CrO_4], (5 % volumen masa)

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

Agregar nitrato de plata (véase 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.

NOTA 3: La disolución de cromato de potasio se utiliza para una prueba rápida de presencia de cloruros.

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 escurpulosamente 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 $(2,00 \pm 0,02)$ 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

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

Tomar la muestra de acuerdo con NMX-AA-003 vigente (véase 2 Referencias) y además con las siguientes consideraciones:

- 8.1** Tomar una muestra del agua para ser analizada en una botella limpia de vidrio o polipropileno y almacenar de 2 °C a 8 °C en un lugar oscuro.
- 8.2** Después del muestreo, lleve a cabo el análisis tan pronto como sea posible.

8.2.1 Si es indispensable el almacenamiento, agregar ácido sulfúrico (véase 6.4.2) a la muestra hasta un pH menor a 2. La muestra acidificada y refrigerada es estable por un mes.

8.2.2 Si la muestra se mantiene a -20 °C es estable por un mes.

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.

NOTA 7: En el Apéndice informativo E se proporciona un procedimiento de titulación de bajo intervalo (hasta una concentración de masa de 150 mg/L).

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).

11.2 Procedimiento de titulación

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

$$\gamma(DQO-TS) = \frac{8000 \cdot c(\text{FAS}) \cdot (V_1 - V_2)}{V_0}$$

Dónde:

- γ DQO-TS) Es la concentración de masa de DQO, expresado en mg/L
- c (FAS) Es la concentración de cantidad de sulfato de amonio y hierro (II) utilizada en la medición, expresada en mol/L
- V_0 Es el volumen de la porción de prueba antes de dilución (si la hay), expresado en mililitros (mL).
- V_1 Es el volumen del sulfato de amonio y hierro (II) (FAS) usado en la titulación contra el blanco, expresado en mililitros (mL).
- V_2 Es el volumen del sulfato de amonio y hierro (II) (FAS) usado en la titulación contra la porción de prueba, expresado en mililitros (mL).
- 8 000 Es la masa molar de $\frac{1}{2} \text{O}_2$ (O), expresada en mg/mol.

12 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Informe los resultados de γ (DQO-TS) hasta tres cifras significativas, en función de la concentración encontrada y la validación de los datos del método.



13 INFORME DE PRUEBA

En el informe de prueba se otorgará referencia a esta norma, y contendrá los siguientes datos:

- a) Identificación precisa de la muestra;
- b) Los resultados como se indica en el punto 12;
- c) 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 CONTROL DE CALIDAD

Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad en referencia a la norma NMX-AA-115-SCFI vigente (véase 2 Referencias).

Para los datos sobre la precisión véase el Apéndice informativo 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

- Ley Federal de Derechos, en lo referente a la Materia de Agua, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de diciembre de 1981. Última reforma publicada en el DOF el 12 de abril de 2012.
- NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002,
- 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-073-SCFI-2001 Análisis de agua – Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de agosto de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-Z-013/1-1977 Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Mexicanas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. Publicación del aviso a los industriales, comerciantes y público en general sobre la Relación de Normas Oficiales Mexicanas que cambian su designación publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de enero de 1982.
- ISO 5790:1979 Inorganic chemical products for industrial use - General method for determination of chloride content - Mercurimetric method.
- Método 4500-Cl "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20001-3710. Determinación de cloruros. 21st Ed, 2005. pp 4-70 a pp 4-71.
- Método 5220 C "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20001-3710. Closed Reflux, Titrimetric Method. 21st Ed, 2005. pp 5-16 a pp 5-17.
- Método 5220 D "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20001-3710. Closed Reflux, Colorimetric Method. 21st Ed, 2005. pp 5-18 a pp 5-19.
- Chemical Oxygen Demand (Dichromate Value) of Polluted and Waste Waters. (First Edition), HMSO, 1977, ISBN 011 7512494.
- 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 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 A

COMPARATIVO ENTRE EL MÉTODO DE DQO DE ACUERDO AL MÉTODO DE REFLUJO ABIERTO Y EL MÉTODO DESCRITO EN ESTA NORMA MEXICANA DE REFLUJO SELLADO

- 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. Revise periódicamente las tapas para asegurar que sellan adecuadamente y no halla fugas en la digestión.
- 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 hierro (II). Para todos los tubos preparados comercialmente, la medición espectrofotométrica se puede realizar simplemente colocando el tubo sellado Después de la digestión con la muestra- en un espectrofotómetro especialmente adaptado.
- A.5** El método espectrofotométrico de pequeña escala es especialmente adecuado para los laboratorios con grandes cargas de trabajo para determinación de concentración de masa 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.

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.

APÉNDICE INFORMATIVO B

SEGURIDAD

- 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 placas 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 removida.
- 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 de masa). Además, a los tubos deberán incorporársele una etiqueta de advertencia sobre riesgos en la parte lateral.

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 mediante este método, es mínimo.

- 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 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 $2\text{ h} \pm 10\text{ min}$, 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.

APÉNDICE INFORMATIVO E

MÉTODO DE TITULACIÓN-TUBO SELLADO DE BAJO INTERVALO (HASTA 150 mg/L)

E.1 Las muestras que contienen concentraciones de masa 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 masa de dicromato de potasio y de sulfato de amonio y hierro (II).

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

A aproximadamente 500 mL de agua se añaden $(4,413 \pm 0,005)$ g 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 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 hierro (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 $(4,8 \pm 0,1)$ g de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado $[(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ en aproximadamente 200 mL de agua. Cuidadosamente añadir $(20,0 \pm 0,5)$ mL de ácido sulfúrico concentrado (véase 6.4.1). Enfriar y diluir con agua hasta 1 000 mL en un matraz volumétrico. Preparar la disolución fresca cada semana y valorarla el día de uso.

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

La concentración de cantidad de sulfato de amonio y hierro (II), $c(\text{FAS})$, expresada en moles por litro, está dado por la ecuación:

$$c(\text{FAS}) = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 6}{V(\text{FAS})}$$

Donde:

$V(\text{FAS})$ es el volumen consumido de la disolución de sulfato de amonio y hierro (II), en mililitros (mL);

$c(\text{FAS})$ es la concentración de cantidad de FAS, en moles por litro (mol/L);

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ es el volumen de la disolución de Dicromato 0,5 mL;

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ es la concentración de cantidad de dicromato de potasio, en moles por litro (mol/L);

6 es un factor: 1 mol de dicromato es equivalente a 6 moles de FAS

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

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

Si la concentración de masa de cloruro es mayor a 1 000 mg/L, la muestra requiere dilución hasta que la concentración de masa 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, determinar la concentración de masa de cloruro por métodos convencionales.

APÉNDICE INFORMATIVO 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 de reflujo abierto. Tabla G.3 proporciona la 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	17,17	4,32	20,52
Efluente Industrial 1	32	124	4,03		365,2	-	9,09	2,49	16,59	4,54
KHP 850	32	123	12,20	850	851,1	100,1	10,27	1,21	14,85	1,75
KHP 20 + cloruro 1 000	35	131	6,11	20	30,3	151,4	4,22	13,94	8,48	28,00
Efluente Industrial 2	32	124	7,26		558,8	-	10,11	1,81	39,01	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	20,47	20	36,3	181,7	5,68	15,63	10,52	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 2 Actividades drenaje Drenaje 2	34	132	7,58		145,6	-	5,74	3,94	10,36	7,11
Acetato de sodio 800	32	124	3,23	800	753,2	94,2	11,88	1,58	46,19	6,13

Clave

L es el número de laboratorios (para este nivel);
N es el número de valores;
NAP es el porcentaje de valores anómalos;
Xref es el valor de referencia, en miligramos por litro;

X	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 11: Todos 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 del método de reflujo abierto.

Muestra	L	N	NAP	Xref	X	Rec	SDr	Cvr	SDR	CVR
Efluente Final de Drenaje 1	5	18	0,0		48,3	-	4,13	8,56	7,23	14,9 8
KHP 20	5	18	0,0	20	23,8	118,9	2,85	11,99	4,59	19,3 0
Efluente Industrial 1	5	18	0,0		347,3	-	7,85	2,26	19,73	5,68
KHP 850	5	18	0,0	850	852,9	100,3	21,87	2,56	27,53	3,23
KHP 20 + cloruro 1 000	5	18	0,0	20	30,3	151,4	4,63	15,30	8,96	29,6 1
Efluente Industrial 2	5	18	0,0		526,3	-	24,89	4,73	45,97	8,73
KHP 120	5	18	0,0	120	121,5	101,3	1,68	1,38	10,16	8,36
Efluente Industrial 3	5	18	0,0		99,3	-	3,23	3,25	5,06	5,09
KHP 20 + cloruro 2 000	5	18	0,0	20	40,3	201,3	4,87	12,10	20,44	50,7 6
Acetato de sodio 130	5	18	0,0	130	118,3	91,0	5,57	4,71	13,46	11,3 8
Efluente Final de Drenaje 2	5	18	0,0		143,7	-	6,44	4,48	7,45	5,18
Acetato de sodio 800	5	18	0,0	800	730,1	91,3	38,80	5,31	79,76	10,9 3

NOTA 12: Todos los símbolos y términos abreviados corresponden a los proporcionados en la Tabla G-1.

TABLA G.3 Comparación del método de reflujo abierto y el presente método con el equipo de prueba.

Muestra	Xref	X		Rec		CVr		CVR	
		Reflujo abierto	Equipo de prueba	Reflujo abierto	Equipo de prueba	Reflujo abierto	Equipo de prueba	Reflujo abierto	Equipo 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 13: Todos los símbolos y términos abreviados corresponden a los proporcionados en la Tabla G-1.									

México, D.F. a 27 de junio de 2013

**EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS
LIC. ALBERTO ULISES ESTEBAN MARINA**

MGAMM/EMZ/RRM