

---

**NORMA BOLIVIANA**

**NB 64009**

---

**Calidad del Agua  
-Determinación de la  
Demanda Química de  
Oxígeno DQO en  
efluen-tes industriales -  
Métodos de reflujo abierto  
y de reflujo cerrado**

ICS 13.060.30 Aguas residuales

SEPTIEMBRE 2005

## **Prefacio**

La redacción de la Norma Boliviana NB 64009 “Determinación de la Demanda Química de Oxígeno DQO en efluentes industriales – Método de reflujo abierto y de reflujo cerrado”; ha sido encomendada al Comité Técnico Normalizador N° 6.4 “Calidad del agua”, integrado por las siguientes personas e instituciones:

<b>REPRESENTANTE</b>	<b>ENTIDAD</b>
Eduardo Díaz	Dirección de cuencas - MDS
Gonzalo Lima	UMSA - Ing. Química
Rolando Bustillos	UMSA - Ing. Química
Gonzalo Gorrity	América Textil
Jorge Quintanilla	ABLEA - IIQ
Santiago Morales	Universidad Tecnológica Boliviana
Stana Stoeva	Escuela Militar de Ingeniería
Julio Cesar Calderón	IGEMA - UMSA
Christian Romero	CPTS
Luis Cáceres	IBTEN
Carolina Palacios	CNI
Lucia Alanoca	IE - UMSA / IRD
Jaime Chincheros	LCA - UMSA
Evel Álvarez	AISA
Brian Gonzáles	GECMA S.R.L
Mariana Rojas	GMLP - DCA
Martha Ameller	GMLP - DCA
William Choque	Consultor
Fernando Trigo	SAGUAPAC
Rosario Mena	SPECTROLAB
Rolando Álvarez	FLASH S.R.L
Ana María Romero	Centro de Aguas y Saneamiento Ambiental - UMSS
Luis Romero B.	IBNORCA

Fecha de aprobación por el Comité Técnico 2005-08-11

Fecha de aprobación por el Consejo Rector de Normalización 2005-08-25

Fecha de ratificación por la Directora de IBNORCA 2005-09-09

---

**Calidad del Agua –Determinación de la Demanda Química de Oxígeno DQO en efluentes industriales – Métodos de reflujo abierto y de reflujo cerrado****0 INTRODUCCIÓN**

La Demanda Química de Oxígeno **DQO** es definida como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. Se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte.

**1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN**

Esta norma especifica dos métodos para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas residuales industriales crudas y tratadas.

**2 REFERENCIAS**

Standard Methods for Waste and Wastewater      15th Edition. 1995.  
Standard Methods for Waste and Wastewater      20th Edition. 2000.

**3 DEFINICIONES**

Para los propósitos de esta norma se aplican las siguientes definiciones:

**3.1 Muestreo**

El proceso de tomar una porción, considerada como representativa, de un curso de agua, con el propósito de examinar varias características definidas.

**3.2 Aguas residuales**

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

**3.3 Blanco analítico o de reactivos**

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

**3.4 Material de referencia**

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

## 4 FUNDAMENTO

Muchas clases de materia orgánica son oxidadas por una ebullición en una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico. Una muestra es refluja en la solución fuertemente ácida con un exceso conocido de  $K_2Cr_2O_7$  por espacio de 2 h. Luego de la digestión, el  $K_2Cr_2O_7$  remanente no reducido es titulado con  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  para determinar la cantidad de  $K_2Cr_2O_7$  consumido. La materia orgánica oxidable es calculada en términos de oxígeno equivalente.

### 4.1 Selección del método

El método de reflujo abierto (Capítulo 8) es adecuado para una amplia gama de residuos en los que se prefiere un gran tamaño de muestra. El método de reflujo cerrado (Capítulos 8 y 9) es más económico en cuanto al uso de sales metálicas como reactivos, y generan menor cantidad de residuos peligrosos, pero requieren homogeneización de las muestras que contengan sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles. Es posible obtener en el mercado ampollas y tubos de cultivo con reactivos medidos previamente. La medición de los volúmenes de muestra como también los volúmenes de reactivo y concentraciones son críticos. Consecuentemente se deben obtener especificaciones de límites de error para reactivos premezclados del fabricante.

## 5 INTERFERENCIAS Y LIMITACIONES

La oxidación de la mayor parte de los componentes orgánicos es del 95 al 100 % del valor teórico. La piridina y los compuestos relacionados con ella resisten la oxidación, y los compuestos orgánicos volátiles sólo son oxidados en la medida en que permanecen en contacto con el oxidante. Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan con mayor eficacia cuando se añaden sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) como catalizador. Sin embargo, el  $Ag_2SO_4$  reacciona con el cloro, el bromo y el yodo para producir precipitados oxidados sólo parcialmente. Las dificultades causadas por la presencia de cloruros pueden ser superadas en gran medida, aunque no del todo, mediante la formación de un complejo con el sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ ) antes del procedimiento de reflujo. Aunque 1 g de  $HgSO_4$  es especificado para una muestra de 50 ml, una cantidad menor puede ser usada cuando se sabe que la concentración de Cl es menor a 2 000 mg/l, tanto como se mantenga una relación 10:1 en peso entre  $HgSO_4$ : Cl. No usar el test para muestras que contienen más de 2 000 mg/l. Las interferencias por haluros pueden ser removidas por precipitación con ión plata y filtración antes de la digestión. Esta operación puede introducir errores sustanciales debido a la oclusión y pérdidas por precipitación de la materia orgánica.

### NOTA

Especialmente en aguas residuales provenientes de la industria textil, el contenido de cloruros Cl<sup>-</sup>, por lo tanto en este caso es conveniente determinar con anterioridad a la determinación de la DQO la concentración de cloruros.

El amoniaco y sus derivados, presente en la materia orgánica que contiene nitrógeno, o liberado desde ella, no son oxidados. Sin embargo, el cloro reacciona con estos compuestos. Por lo tanto las correcciones para interferencias por cloruro son dificultosas.

El nitrito ( $NO_2^-$ ) ejerce una DQO de 1,1 mg  $O_2$ /mg de  $NO_2^-$  - N. Ya que las concentraciones de  $NO_2^-$  en el agua raramente exceden de 1 ó 2 mg de  $NO_2^-$  - N/l, la interferencia se considera no significativa y suele ser ignorada. Para eliminar una interferencia significativa debida al  $NO_2^-$ , añádanse 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de  $NO_2^-$  -N presente en el volumen de muestra utilizado; añádase la misma cantidad de ácido sulfámico al vaso de reflujo que contenga el blanco de agua destilada.

Las especies inorgánicas reducidas, tales como el hierro ferroso, el sulfuro, el ión manganeso, etc., resultan oxidadas cuantitativamente bajo las condiciones de la prueba. Para muestras que contengan niveles significativos de estas especies, puede suponerse una oxidación estequiométrica a partir de la concentración inicial conocida de las especies que interfieren, y se pueden hacer las correcciones para el valor de DQO obtenido. La plata, Cr (VI) y las sales de mercurio utilizadas en las determinaciones de DQO generan residuos peligrosos. El mayor problema está en el uso del mercurio. Si la contribución del cloruro a la DQO es despreciable, el sulfato de mercurio puede ser omitido. Tamaños de muestras más pequeñas reducen la cantidad de residuo. La recuperación del material residual puede ser factible si es permitida por la autoridad reguladora.

## 6 TOMA DE MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO

Preferiblemente, recójense las muestras en frascos de cristal. Ensáyense las muestras inestables sin demora. Si es inevitable el retraso antes del análisis, consérvese la muestra por acidificación a un pH  $\leq 2$  utilizando  $H_2SO_4$  concentrado. Mézclense las muestras que contengan sólidos precipitables antes del análisis. Si la DQO va a ser relacionada con la Demanda Bioquímica de Oxígeno DBO asegúrese de que todas las pruebas reciban idéntico pretratamiento. Háganse diluciones preliminares de los residuos que tengan una alta DQO alto para reducir el error inherente a la determinación de volúmenes pequeños de muestra. Se dan detalles en la [NB 64002](#)

## 7 METODO DEL REFLUJO ABIERTO

### 7.1 Discusión general

La mayor parte de la material orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra en una solución ácida fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Después de la digestión, el  $K_2Cr_2O_7$  no reducido (equivalente a la cantidad de este reactivo no consumido) se determina (cuantifica) con sulfato de amonio ferroso para determinar la cantidad de  $K_2Cr_2O_7$  consumido y calcular la materia orgánica oxidable en términos de equivalente de oxígeno. Manténganse constantes las proporciones de pesos de reactivos, de volúmenes y de concentraciones cuando se utilicen volúmenes de muestra distintos de 50 ml. El tiempo estándar de reflujo de 2 horas puede reducirse si se ha demostrado que un periodo mas corto produce los mismos resultados.

### 7.2 Equipos y aparatos

7.2.1 El instrumental para el reflujo consiste en matraces erlenmeyer de 500 ó 250 ml con cuello 24/40 de vidrio esmerilado\* y un refrigerante\*\* de 300 mm de chaqueta Liebig, West, o equivalente con junta de cristal esmerilado 24/40, y una placa caliente que tenga suficiente energía para producir al menos  $1,4 W/cm^2$  de superficie de calentamiento o equivalente.

7.2.2 Homogeneizador

7.2.3 Pipetas, clase A y de cuello ancho.

### 7.3 Reactivos

7.3.1 Solución de dicromato de potasio patrón 0,0417M: Disuélvanse 12,259 g de  $K_2Cr_2O_7$ , de calidad estándar primaria, secado previamente a  $103^\circ C$  durante 2 h, en agua destilada y dilúyase hasta 1 000 ml.

7.3.2 Reactivo ácido sulfúrico: Añádase  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , de calidad para reactivos o técnica, en cristales o en polvo, a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. En la proporción de 5,5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ /kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Déjese reposar de 1 a 2 días para disolver  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

7.3.3 Solución indicadora de ferroina: Disuélvase 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratado y 695 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y dilúyase hasta 100 ml. Esta solución indicadora puede adquirirse ya preparada.

7.3.4 Sulfato de amonio ferroso (SAF) patrón para titulación, aproximadamente 0,25M: Disuélvase 98 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada. Añádanse 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado frío, y dilúyase hasta 1 000 ml. Estandarícese esta solución a diario frente a una solución patrón de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como sigue:

7.3.5 Dilúyanse 10 ml de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  patrón hasta aproximadamente 100 ml. Añádanse 30 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y enfríese. Valórese con titulante SAF utilizando 0,10 ml a 0,15 ml (2 a 3 gotas) de indicador ferroina.

Molaridad de la solución SAF =

$$\frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \text{ 0,0417M titulada, ml}}{V_{\text{SAF}} \text{ en la titulación, ml}} \times 0,25$$

7.3.6 Sulfato mercuríco,  $\text{HgSO}_4$ , cristales o polvo.

7.3.7 Ácido sulfámico: Necesario solo si debe eliminarse la interferencia de los nitritos.

7.3.8 Ftalato de hidrógeno de potasio (FHP) patrón: Tritúrese ligeramente y luego séquese el ftalato de hidrógeno de potasio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ) a peso constante a 120 °C. Disuélvase 425 mg en agua destilada y dilúyase hasta 1 000 ml. El FHP tiene una DQO teórica de 1,176 mg  $\text{O}_2$ /mg y esta solución tiene un DQO teórico de 500  $\mu\text{g O}_2$ /ml. Es estable hasta 3 meses cuando se congela en ausencia de crecimiento biológico visible.

## 7.4 Procedimiento

7.4.1 Tratamiento de las muestras con un DQO de > 50,0 mg  $\text{O}_2$ /l: Homogeneizar la muestra de ser necesario e introdúzcanse 50,0 ml de muestra en un matraz de reflujo de 500 ml. Para las muestras con un DQO de > 900 mg  $\text{O}_2$ /l, usar fracciones de muestras más pequeñas diluidas hasta 50 ml. Añádase 1 g de  $\text{HgSO}_4$ , (tómese en cuenta lo mencionado en el capítulo 5, interferencias), varias cuentas de cristal y, muy despacio, 5,0 ml de reactivo ácido sulfúrico grado reactivo, mezclando para disolver el  $\text{HgSO}_4$ . Enfríese mientras se mezcla para evitar la posible pérdida de materiales volátiles. Añádanse 25,0 ml de solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,04167M y mézclese. Sujétese el matraz al refrigerante y hágase girar en agua fría. Añádase el reactivo ácido sulfúrico restante (70 ml) a través del extremo abierto del refrigerante. Continúese agitando y mezclando mientras se añade el ácido sulfúrico grado reactivo. Precaución: Mézclese por completo la mezcla de reflujo antes de aplicar calor para evitar el calentamiento local del fondo y una posible explosión de los contenidos del frasco. Cúbrase el extremo abierto del refrigerante con una pequeña cubeta para evitar la entrada de material extraño a la mezcla de reflujo y sométase a reflujo durante 2 horas. Enfríese y lávese el condensador con agua destilada. Desconéctese el condensador de reflujo y dilúyase la mezcla hasta aproximadamente el doble de su volumen con agua destilada. Enfríese a temperatura ambiente y determínese el exceso de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  con SAF, utilizando 0,10 ml a 0,15 ml (2 a 3 gotas) de indicador ferroina. Aunque la cantidad de este indicador no es críti-

ca, utilícese el mismo volumen para todas las titulaciones. Tómese como punto final de la titulación el primer cambio de color manifiesto desde el azul verdoso al marrón rojizo. El azul verdoso puede volver a aparecer. De la misma forma, sométase a reflujo y titúlese un blanco que contenga los reactivos y un volumen de agua destilada igual que la muestra.

7.4.2 Procedimiento alternativo para las muestras con DQO bajo: Sígase el procedimiento descrito en el apartado 4a, con dos excepciones: (i) empléese  $K_2Cr_2O_7$  0,0417M patrón, y (ii) titúlese con SAF 0,025M. Téngase extremo cuidado con este procedimiento ya que incluso una traza de materia orgánica en el material de vidrio o procedente de la atmósfera causa grandes errores. Si se requiere un aumento adicional de la sensibilidad, concéntrese un volumen de la muestra antes de realizar la digestión bajo reflujo, como sigue: añádanse todos los reactivos a un volumen de muestra superior a 50 ml y redúzcase el volumen total a 150 ml hirviéndolo en el matraz de reflujo sin tapar, en contacto con la atmósfera, sin estar unido al refrigerante. Calcúlese la cantidad de  $HgSO_4$  que hay que añadir (antes de concentrar) sobre la base de una relación de peso de 10:1 de  $HgSO_4$ : Cl, utilizando la cantidad de Cl presente en el volumen de muestra original. Realícese el mismo procedimiento con un reactivo en blanco. Esta técnica tiene la ventaja de concentrar la muestra sin pérdida significativa de los materiales volátiles de fácil digestión. Se pierden los materiales volátiles de difícil digestión, tales como los ácidos volátiles, pero se consigue una mejora sobre los métodos de concentración por evaporación ordinarios.

7.4.3 Determinación de la solución estándar: Evalúese la técnica y la calidad de los reactivos realizando la prueba en una solución de ftalato de hidrógeno y potasio patrón.

## 7.5 Cálculo

$$DQO \text{ en mg } O_2/l = \frac{(A - B) \times M \times 8\,000}{\text{ml de muestra}}$$

donde:

A= ml de SAF utilizados para el blanco  
 B= ml de SAF utilizados para la muestra  
 M= molaridad de la sal

## 8 METODO DEL REFLUJO CERRADO – Método Titulométrico

### 8.1 Discusión general

#### 8.1.1 Principio

Véase Capítulo 7.1.

#### 8.1.2 Interferencias y limitaciones

Los compuestos orgánicos volátiles resultan más oxidados en el sistema cerrado debido al mayor tiempo de contacto con el oxidante. Antes de usarlos cada vez, inspecciónense los tapones de los tubos de cultivo en busca de grietas en el revestimiento de TFE. Selecciónese el tamaño del tubo de cultivo para el grado de sensibilidad deseado. Utilícese el tubo de 25 mm x 150 mm para las muestras con bajo DQO porque permiten tratar un volumen mayor de la muestra.

## 8.2 Equipos y aparatos

8.2.1 Vasos de digestión: Preferiblemente, utilídense tubos de cultivo de borosilicato, de 16 mm x 100 mm, 20 x 150 mm o 25 x 150 mm, con tapones de rosca forrados con TFE. De forma alternativa, utilídense ampollas de borosilicato, capacidad 10 ml, 19 ml a 20 ml de diámetro. Vasos de digestión con reactivos premezclados y otros accesorios están disponibles a nivel comercial.

### NOTA

Asegurarse que el vaso de reacción tenga la calidad óptica adecuada. Otros tipos de celdas de absorción con diferentes longitudes de paso de luz pueden ser usadas. Emplee los coeficientes de extinción de los iones de interés como aproximación.

8.2.2 Bloque de calentamiento: Aluminio fundido, 45 mm a 50 mm de profundidad, con agujeros ajustados al tamaño de los tubos de cultivo o ampollas.

8.2.3 Horno o calentador de bloque, que funcione a 150 °C +/- 2 °C. Nota: El grave deterioro causado a la mayoría de los cierres de los tubos de cultivo durante la digestión en el horno introduce una fuente potencial de contaminación y aumenta la probabilidad de escapes. Utilícese un horno para la digestión del tubo de cultivo sólo cuando se haya determinado que la exposición durante 2 horas a 150 °C no dañara el tapón

8.2.4 Sellador de la ampolla: Utilícese sólo un sellador mecánico para asegurar un cierre fuerte y consistente.

## 8.3 Reactivos

8.3.1 Solución de digestión de dicromato de potasio patrón, 0,0167M: Añádase a unos 500 ml de agua destilada 4,913 g de  $K_2Cr_2O_7$ , calidad para reactivos primaria, previamente secado a 103 °C durante 2 horas, 167 ml de  $H_2SO_4$  conc. y 33.3 g de  $HgSO_4$ . Disuélvase, enfríese a temperatura ambiente y dilúyase hasta 1 000 ml.

8.3.2 Reactivo ácido sulfúrico: Véase sección 7.3.2.

8.3.3 Solución indicadora de ferroína: Véase sección 7.3.3.

8.3.4 Sulfato de amonio ferroso (SAF) patrón para titulación, Aproximadamente 0,10 M: Disuélvanse 39,2 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en agua destilada. Añádase 20 ml de  $H_2SO_4$  conc., enfríese y dilúyase hasta 1 000 ml. Estandarice la solución a diario frente a la solución de digestión patrón de  $K_2Cr_2O_7$ , como sigue:

8.3.5 Añádase los reactivos de acuerdo con la Tabla 1 a un tubo de cultivo que contenga el volumen correcto de agua destilada sustituido por la muestra. Enfríese el tubo a temperatura ambiente y añádase de 0,05 a 0,10 ml (1 a 2 gotas) de indicador ferroína y titúlese con la solución de titulación de SAF.

Molaridad de la solución de SAF =

$$\frac{V(K_2Cr_2O_7) \text{ 0,01667M titulada, ml}}{V_{SAF} \text{ en la titulación, ml}} \times 0,10$$



8.3.6 Ácido sulfámico: Véase sección 7.3.7.

8.3.7 Patrón de ftalato hidrógeno de potasio: Véase sección 7.3.8.

**Tabla 1 - Cantidades de muestra y reactivos para varios vasos de digestión**

Volúmenes en ml

Vaso de digestión	Volumen de muestra	Volumen de Solución de digestión	Volumen de Reactivo Acido Sulfúrico	Volumen total final
Tubos de cultivo				
16 mm x 100 mm	2,5	1,5	3,5	7,5
20 mm x 150 mm	5,0	3,0	7,0	15,0
25 mm x 150 mm	10,0	6,0	14,0	30,0
Ampollas estándar				
De 10 ml	2,5	1,5	3,5	7,5

## 8.4 Procedimiento

8.4.1 Lávense los tubos de cultivo y los tapones con  $H_2SO_4$  al 20 por 100 antes de usarlos por primera vez para evitar la contaminación. Consúltese la Tabla 1 para los volúmenes adecuados de reactivos y muestras. Colóquese la muestra en el tubo de cultivo o en la ampolla y añádase la solución de digestión. Viértase con cuidado el ácido sulfúrico en el vaso, de forma que se cree una capa de ácido debajo de la capa de la solución de digestión de la muestra. Apriétese bien el tapón de los tubos o ciérrense bien las ampollas, e inviértase varias veces cada uno de ellos para mezclar completamente.

### PRECAUCIÓN

Utilícense mascarillas en la cara y protéjanse las manos del calor producidos cuando se mezcla el contenido del vaso. Mézclase por completo antes de aplicar calor para evitar el calentamiento local del fondo del vaso y una posible reacción explosiva.

8.4.2 Colóquense los tubos o las ampollas en un digestor de bloque o un horno precalentado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y sométase a reflujo durante 2 horas. Enfríese a temperatura ambiente y colóquense los vasos en la rejilla de tubos de ensayo. Quítense los tapones de los tubos de cultivo y añádase una varilla de agitación magnética cubierta de TFE. Si se han utilizado ampollas, pásese el contenido a un envase más grande para titulación. Añádase de 0,05 ml a 0,10 ml (de 1 a 2 gotas) de indicador de ferroina y agítase rápidamente en un agitador magnético mientras se titula con SAF 0,10 M. El punto final es un marcado cambio de color del azul y verdoso al marrón rojizo, aunque el azul verdoso puede volver a aparecer en pocos minutos. De la misma forma sométase a reflujo y titúlese un blanco que contenga los reactivos y un volumen de agua destilada igual al de la muestra.

## 8.5 Cálculo

$$\text{DQO en mg O}_2/\text{l} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{ml de muestra}}$$

donde:

- A: ml de SAF utilizados para el blanco  
 B: ml de SAF utilizados para la muestra

M: molaridad del SAF

## 9 METODO DEL REFLUJO CERRADO – Método Colorimétrico

### 9.1 Discusión general

#### 9.1.1 Principio

(Véase Capítulo 4) Cuando una muestra es digerida, el ión dicromato oxida a la materia orgánica (DQO) en la muestra. Esto resulta en el cambio del cromo del estado hexavalente Cr (VI) al estado trivalente Cr (III). Ambas especies de cromo son coloridas y absorben en la región visible del espectro. El ión dicromato absorbe fuertemente en la región de 400 nm, donde la absorción del ión ( $\text{Cr}^{6+}$ ) es mucho menor. El ión crómico absorbe fuertemente en la región de 600 nm, donde el dicromato tiene una absorción cercana a cero. En solución de ácido sulfúrico 9 M sulfuric, el coeficiente de extinción molar para estas especies de cromo son las siguientes:  $\text{Cr}^{3+}$  50 l/mol cm a 604 nm;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  380 l/mol cm a 444 nm;  $\text{Cr}^{3+}$  - 25 l/mole cm a 426 nm. El ión  $\text{Cr}^{3+}$  tiene un mínimo en la región de 400 nm. Por tanto el trabajo de absorción máximo es a 420 nm. Para valores de DQO en el intervalo de 100 mg/l a 900 mg/l, el incremento en  $\text{Cr}^{3+}$  en la región de 600 nm es determinado. Valores mas altos pueden ser determinados por simple dilución. Valores de DQO de 90 mg/l o menores pueden ser determinados siguiendo la disminución en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a 420 nm. La correspondiente generación de  $\text{Cr}^{3+}$  proporciona un pequeño incremento en la absorción a 420 nm, pero esto es compensado por el procedimiento de calibración.

#### 9.1.2 Interferencias y limitaciones

Véase sección 8.1.2. Para que este procedimiento sea aplicable, todos los interferentes absorbentes de luz deben estar ausentes o ser compensados. Esto incluye a la materia insoluble suspendida como a los componentes coloreados. Si cualquiera de estas interferencias ocurre, el ensayo de DQO, no es necesariamente descartado, porque puede ser determinado titulométricamente.

### 9.2 Equipos y aparatos

9.2.1 Espectrofotómetro, para uso a 620 nm y/o 420 nm con adaptador de acceso de abertura para ampollas de 16-, 20-, o tubos de 25-mm. Verificar que el instrumento opera en la región de 420 nm y 620 nm. Valores ligeramente diferentes de estos pueden ser encontrados, dependiendo de los pasos de banda espectral del instrumento.

### 9.3 Reactivos

9.3.1 Soluciones de digestión de alto rango: Adicionar a aproximadamente 500 ml de agua destilada 10,216 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , grado estándar primario, previamente secado a 150°C por 2 h, 167 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$ . Disolver, enfriar a temperatura ambiente, y diluir a 1 000 ml.

9.3.2 Soluciones de digestión de bajo rango: Prepare como en la sección 8.3.1, pero use solamente 1,022 g de dicromato de potasio.

9.3.3 Reactivo ácido sulfúrico: Véase sección 7.3.2

9.3.4 Acido sulfámico: Véase sección 7.3.7

9.3.5 Ftalato de Hidrógeno de potasio (FHP) estándar: Véase sección 7.3.8

## 9.4 Procedimiento

9.4.1 Tratamiento de las muestras: Medir un volumen apropiado de muestra y reactivos dentro del tubo o ampolla como se indica en la Tabla 1. Preparar, digerir, y enfriar las muestras, el blanco, y uno o más estándares como se indica en la sección 8.4

### NOTA

Precauciones de seguridad. Es crítico que el volumen de cada componente sea conocido y que el volumen total sea el mismo para cada vaso de reacción. Si el control de volumen es dificultoso, transferir la muestra digerida, diluir a un volumen de muestra conocido, y leer. Reactivos premezclados en tubos de digestión están disponibles comercialmente.

9.4.2 Medición de la Reducción de dicromato: Enfriar la muestra a temperatura ambiente lentamente para evitar la formación de precipitado. Una vez que las muestras han sido enfriadas, ventilarlas, si fuera necesario, para liberar cualquier presión generada durante la digestión. Mezclar el contenido del vaso de reacción para combinar el agua condensada y desagregar la materia insoluble. Dejar que la materia suspendida se sedimente y asegurarse que el paso óptico este limpio. Medir la absorción de cada muestra, blanco y estándar a la longitud de onda seleccionada (420 nm o 620 nm). A 620 nm, use un blanco no digerido como solución de referencia. Analice un blanco digerido para confirmar la calidad analítica de los reactivos y determinar la DQO del blanco, sustraer la DQO del blanco del de cada una de las muestras. Alternativamente, use el blanco digerido como solución de referencia una vez que se ha establecido que el blanco tiene una baja. A 420 nm, usar agua como solución de referencia. Medir todas las muestras, blancos y estándares contra la solución. La medida de absorción de un blanco no digerido conteniendo dicromato, con agua grado reactivo reemplazando a la muestra, dará la absorción inicial del dicromato. Cualquier muestra digerida, blanco, o estándar que tenga un valor de DQO dará una absorbancia menor a causa de la disminución en la concentración del ión dicromato. Analizar el blanco digerido con agua grado reactivo reemplazando la muestra, para asegurar la calidad de los reactivos y determinar la contribución de los reactivos al decremento en la absorbancia durante la digestión realizada. La diferencia entre la absorbancia de una muestra digerida dada y el blanco digerido es una medida de la DQO de la muestra. Cuando los estándares son corridos, graficar las diferencias de la absorbancias del blanco digerido y de la absorbancias del estándar digerido contra los valores para cada estándar.

9.4.3 Preparación de la curva de calibración: Prepare por lo menos cinco soluciones estándares de Hidrógeno ftalato de potasio con equivalentes concentraciones de DQO para cubrir el rango de concentraciones. Completar el volumen con agua grado reactivo, usar el mismo volumen de reactivos, y el mismo tamaño de ampollas o tubos, y seguir el procedimiento de digestión para las muestras. Preparar curvas de calibración para cada nuevo lote de tubos o ampollas o cuando los estándares preparados en la sección difieren en valores de >5% de la curva de calibración. Las curvas deberían ser rectas. Sin embargo, alguna no linealidad puede ocurrir, dependiendo del instrumento empleado y de la precisión total necesitada.

## 9.5 Cálculo

Si las muestras, estándares, y blancos son corridos bajo las mismas condiciones de volumen y de paso óptico, calcular la DQO como sigue:

$$\text{DQO como mg O}_2/\text{l} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ en el volumen final} \times 1\,000}{\text{ml de muestra}}$$

Preferiblemente analizar las muestras en duplicado, a causa del pequeño tamaño de la muestra. Las muestras que están no homogéneas pueden requerir múltiples determinacio-

nes para obtener análisis precisos. Estas no deberían diferir de su promedio en más del +/- 5% para altos niveles de DQO, a menos que la condición de la muestra dictara de otro modo. En el procedimiento de bajo nivel, los resultados por debajo de 25 mg/l pueden tender a ser cualitativos más que cuantitativos.

## 10 INCERTIDUMBRE Y SESGO

Véase Anexos A y B del NB 64003

## 11 MANEJO DE RESIDUOS

Es responsabilidad del laboratorio cumplir con todas las exigencias ambientales nacionales de vertido de efluentes líquidos contaminados, manejo de residuos y disposición de residuos peligrosos.

### 11.1 Desecho de residuos

11.1.1 Para los residuos de mercurio, diluir todo el residuo ácido en aproximadamente dos veces su volumen original.

11.1.2 Ajustar el pH a un valor mayor de 7 adicionando lentamente disolución de hidróxido de sodio (40 % a 50 %, peso/volumen) con agitación, pudiendo también combinar este residuo con desechos alcalinos. Los residuos combinados deben tener un pH de 10 o mayor; en caso contrario, agregar hidróxido de sodio hasta que el pH alcance un valor de 10 a 11.

11.1.3 Agitar con pequeñas cantidades de disolución de tiosulfato de sodio (40 % a 50 % peso/volumen) mientras el residuo alcalino está aún tibio y hasta que no ocurra ninguna precipitación.

11.1.4 Dejar que sedimente el precipitado y drenar unos cuantos mililitros de la disolución sobrenadante asegurando que el pH esté aún arriba de 10, adicionar un volumen igual de disolución de tiosulfato de sodio. Si el sobrenadante aún contiene mercurio disuelto, se forma rápidamente un precipitado, indicando que debe adicionarse más tiosulfato de sodio.

11.1.5 Decantar o sifonear el sobrenadante y descartar después que el precipitado se ha sedimentado.

11.1.6 Lavar el precipitado dos veces con agua que contenga trazas de hidróxido de sodio, dejar sedimentar y descartar los lavados.

11.1.7 Secar el precipitado, primero con aire y después en una estufa a temperatura no mayor de 110°C.

11.1.8 Almacenar los sólidos secos hasta que haya una cantidad suficiente acumulada para justificar el envío a algún sitio de reproceso. El mercurio metálico y los desechos organomercuriales deben almacenarse en contenedores herméticos hasta su reproceso comercial.

### NOTAS

1. Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de Control de Calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la determinación.

2. Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga al sistema de alcantarillado pueden ser descargadas en el mismo.

## **12 INFORME**

El responsable de elaborar todo informe que sea resultado de la aplicación de la Norma mínimamente debe considerar los siguientes puntos:

- 1 Objetivos
- 2 Procedimiento y métodos empleados
- 3 Referencias de la industria (razón social, localización, código CAEB)
- 4 Identificación del personal responsable
- 5 Resultados
- 6 Tabulación y comparación de valores con normas legales
- 7 Conclusiones y recomendaciones

## **13 BIBLIOGRAFIA**

NMX-AA-030-SCFI-2001 Análisis de agua – Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales y residuales.

## **IBNORCA: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad**

IBNORCA creado por Decreto Supremo Nº 23489 de fecha 1993-04-29 y ratificado como parte componente del Sistema Boliviano de la Calidad (SNMAC) por Decreto Supremo Nº 24498 de fecha 1997-02-17, es la Organización Nacional de Normalización responsable del estudio y la elaboración de Normas Bolivianas.

Representa a Bolivia ante los organismos Subregionales, Regionales e Internacionales de Normalización, siendo actualmente miembro activo del Comité Andino de Normalización CAN, del Comité Mercosur de Normalización CMN, miembro pleno de la Comisión Panamericana de Normas Técnicas COPANT, miembro de la International Electrotechnical Commission IEC y miembro correspondiente de la International Organization for Standardization ISO.

### **Revisión**

Esta norma está sujeta a ser revisada permanentemente con el objeto de que responda en todo momento a las necesidades y exigencias actuales.

### **Características de aplicación de Normas Bolivianas**

Como las normas técnicas se constituyen en instrumentos de ordenamiento tecnológico, orientadas a aplicar criterios de calidad, su utilización es un compromiso concienzudo y de responsabilidad del sector productivo y de exigencia del sector consumidor.

### **Información sobre Normas Técnicas**

IBNORCA, cuenta con un Centro de Información y Documentación que pone a disposición de los interesados Normas Internacionales, Regionales, Nacionales y de otros países.

### **Derecho de Propiedad**

IBNORCA tiene derecho de propiedad de todas sus publicaciones, en consecuencia la reproducción total o parcial de las Normas Bolivianas está completamente prohibida.