

17
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

OPTIMIZACION DE TECNICAS PARA DETERMINAR
GRASAS Y ACEITES, DCO Y NITROGENO
AMONIACAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
HERNANDEZ GARCIA RAFAEL
MORALES SOTO MOISES
PLAZA CASTRO MA. TERESA

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HUBIERO EN
LA PRIMERA COLECCION

MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/048/95

**RAFAEL HERNANDEZ GARCIA
MOISES MORALES SOTO
PLASA CASTRO MA. TERESA,
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES
VOCAL: ING. ANTONIO AVALOS RAMIREZ
SECRETARIO: ING. ANGEL GOMEZ GONZALES
SUPLENTE: ING. ROBERTO RAMIREZ TORRES
SUPLENTE: ING. BALBINA PATRICIA GARCIA AGUILAR

A T E N T A M E N T E
"POR MI RASA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 6 de Octubre de 1995


ING. JOSÉ BENJAMÍN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Its

UN AGREDECIMIENTO ESPECIAL:

A NUESTRO ASESOR

ING. ANTONIO AVALOS RAMIREZ

**POR SUS CONSEJOS Y APOYO E IMPULSARNOS A FINALIZAR ESTE TRABAJO Y POR
DARNOS ANIMO EN LOS MOMENTOS DIFICILES**

DEDICATORIA

A MI PADRE:

VICENTE HERNÁNDEZ LOZANO

A MI MADRE:

MA. DE LOS ÁNGELES GARCÍA LÓPEZ

Y A MI NUEVA COMPAÑERA DE LA VIDA:

CLAUDIA YOLANDA HERNÁNDEZ PINTO

**DEDICO ESTE TRABAJO DE TESIS POR ESE APOYO Y EMPUJE QUE ME DIERON PARA
LA REALIZACIÓN DE LA MISMA.**

GRACIAS FAMILIA

RAFAEL HERNÁNDEZ GARCÍA

DEDICATORIA

DIOS A:

**POR ESTAR SIEMPRE A MI LADO , AYUDARME , CONSOLARME Y DISFRUTAR CONMIGO
TODOS LOS MOMENTOS DE MI VIDA.**

A MIS PADRES(LUCIA Y ROGELIO):

**POR SU AMOR , APOYO Y COMPRESION Y POR QUE DIOS ME DIO ESTOS PADRES
PARA ASEGURARSE DE QUE SIEMPRE TUVIERA A ALGUIEN QUE ME AYUDARA.**

A MIS HERMANOS (ROGELIO, DAVID, LEONOR Y CARLOS)

**POR SU APOYO TANTO MORAL COMO ECONOMICO DURANTE TODO EL TRAYECTO DE
MI VIDA ESTUDIANTIL Y POR QUE JUNTOS HEMOS COMPARTIDO EXPERIENCIAS QUE ME HAN
AYUDADO DURANTE TODO ESTE TIEMPO.**

A MI QUERIDA ESPOSA(GUADALUPE):

**POR SU APOYO E IMPULSO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO Y POR SU AMOR
Y COMPRESION DURANTE ESTOS AÑOS.**

A MIS HIJOS (MOISES, LUCIA Y ENRIQUE) Y A MIS SOBRINOS

**POR QUE VEAN EN MI NO UNA META SINO EL PRINCIPIO DE LO QUE PUEDEN
MEJORAR**

A MIS MAESTROS

**A TODOS LOS MAESTROS QUE HE TENIDO Y QUE ME HAN AYUDADO A FORMARME
PROFESIONALMENTE Y POR QUE SUS CONSEJOS ME HAN SIDO DE GRAN AYUDA.**

**GRACIAS
MOISES MORALES SOTO**

DEDICO ESTE TRABAJO CON TODO MI CARÑO

A MIS PADRES:

**GLORIA Y BENITO
POR DARME TODO LO QUE EN LA VIDA ES VALIOSO, INCLUYENDO LA
EDUCACIÓN.**

A MIS HERMANAS:

**PATRICIA, MA. DEL CARMEN Y MÓNICA
POR SU APOYO, COMPRENSIÓN Y POR LA AYUDA DE SIEMPRE.**

A MIS SOBRINOS:

**MARTÍN, LUIS, OSCAR, JOEL, IVÁN, CESAR Y SALMA.
PARA QUE MEJOREN Y SUPEREN MI EJEMPLO**

A MI ABUELITO MELQUIADES (QEPD):

**QUE AUNQUE YA NO PUDISTE VER ESTO QUE TANTO
ESPERABAS DESDE DONDE ESTES SE QUE ME OYES Y
CUIDAS.**

A MI ABUELITA Y TIOS:

**DE QUIENES HE RECIBIDO APOYO Y CARÑO SIN
MEDIDA**

A UNA PERSONA ESPECIAL:

POR SU COMPAÑÍA, CARÑO Y CONSEJOS

**GRACIAS
MA. TERESA PLAZA CASTRO.**

INDICE

Contenido	Página
RESUMEN.....	V
INTRODUCCIÓN.....	1
I.- GENERALIDADES.....	5
II.- NORMATIVIDAD.....	11
2.1 NORMATIVIDAD A NIVEL NACIONAL	
2.2 NORMATIVIDAD EN ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
III.- TIPOS DE PROCESOS DE TRATAMIENTOS DE AGUA RESIDUAL.....	47
IV.- DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).....	50
4.1 ASPECTOS GENERALES	
4.2 FUNDAMENTO TEÓRICO	
4.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO	
4.4 RESULTADOS	
4.5 ANÁLISIS DE COSTOS	
4.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
V.- DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL.....	99
5.1 ASPECTOS GENERALES	
5.2 FUNDAMENTO TEORICO	
5.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO	
5.4 RESULTADOS	

Contenido	Página
5.5 ANÁLISIS DE COSTOS	
5.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
VI.- DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES.....	133
6.1 ASPECTOS GENERALES	
6.2 FUNDAMENTO TEORICO	
6.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO	
6.4 RESULTADOS	
6.5 ANÁLISIS DE COSTOS	
6.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
VII.- CONCLUSIONES.....	163
VIII.- BIBLIOGRAFIA.....	167
APÉNDICES.....	171
A.- TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	
B.- OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS	
C.- VOCABULARIO DE TÉRMINOS	
D.- NORMAS MEXICANAS	
E.- MÉTODOS ANALÍTICOS EN ESTADOS UNIDOS (EPA Y MÉTODOS ESTÁNDAR)	

INDICE DE TABLAS, FIGURAS Y GRÁFICAS

Tabla	2.1	Normas Oficiales Mexicanas
Tabla	2.2	Normas Mexicanas
Tabla	2.3	Criterios ecológicos de la Calidad del agua (CNA)
Tabla	2.4	Método aprobados por el Code of Federal Regulational (CFR)
Tabla	4.1	Exactitud y Precisión. Determinación de DQO por refluj cerrado cuantificación por titulación.
Tabla	4.2	Límite de Detección. Determinación de DQO por refluj cerrado cuantificación por titulación.
Tabla	4.3	Correlación de DQO total para agua residual por refluj abierto y refluj cerrado.
Tabla	4.4	Correlación de DQO soluble para agua residual por refluj abierto y refluj cerrado.
Tabla	4.5	Curva de Calibración. Determinación de DQO por refluj cerrado, técnica de cuantificación por colorimetría.
Tabla	4.6	Costos de reactivos para análisis de DQO total
Tabla	4.7	Costos de materiales para análisis de DQO total
Tabla	4.8	Costos de equipo y mantenimiento para análisis de DQO total
Tabla	4.9	Costos de personal para análisis de DQO total
Tabla	4.10	Análisis de Tiempos y Movimiento. DQO total
Tabla	4.11	Costo total para análisis de DQO total
Tabla	4.12	Costos de reactivos para análisis de DQO soluble
Tabla	4.13	Costos de materiales para análisis de DQO soluble
Tabla	4.14	Costos de equipo y mantenimiento para análisis de DQO soluble
Tabla	4.15	Costos de personal para análisis de DQO soluble
Tabla	4.16	Análisis de Tiempos y Movimientos. DQO soluble
Tabla	4.17	Costo total para análisis de DQO soluble
Tabla	5.1	Exactitud y Precisión. Determinación de nitrógeno amoniacal por semiautomatización (Kjeltec)
Tabla	5.2	Límite de detección. Determinación de nitrógeno amoniacal por semiautomatización (Kjeltec)
Tabla	5.3	Correlación de nitrógeno amoniacal para agua residual por los métodos Kjeltec y Kjeldahl
Tabla	5.4	Tiempo de preparación de reactivos por mes para el análisis de 25 muestras diarias de nitrógeno amoniacal.
Tabla	5.5	Tiempo de actividad para la determinación de nitrógeno amoniacal para el análisis de

		25 muestras diarias por el método de Kjeldahl.
Tabla	5.6	Tiempo de actividad para la determinación de nitrógeno amoniacal para el análisis de 25 muestras diarias por el método de Kjeltec.
Tabla	5.7	Costos de reactivos para el análisis de nitrógeno amoniacal
Tabla	5.8	Costo de materiales para la determinación de nitrógeno amoniacal.
Tabla	5.9	Costo de equipo y mantenimiento para análisis de nitrógeno amoniacal
Tabla	5.10	Costos de personal para el análisis de nitrógeno amoniacal.
Tabla	5.11	Costo total par el análisis de nitrógeno amoniacal
Tabla	6.1	Exactitud y Precisión. Método Soxtec (Proceso de secado y extracción)
Tabla	6.2	Límite de Detección (Proceso de secado y extracción)
Tabla	6.3	Exactitud y Precisión. Método Soxtec (Método completo)
Tabla	6.4	Límite de detección (Método completo)
Tabla	6.5	Método Soxtec vs Soxhlet
Tabla	6.6	Análisis de tiempos y movimientos
Tabla	6.7	Costos de reactivos para el análisis de grasas y aceites
Tabla	6.8	Costos de materiales para el análisis de grasas y aceites
Tabla	6.9	Costos de equipo y mantenimiento para el análisis de grasas y aceites
Tabla	6.10	Costos de personal para el análisis de grasas y aceites
Tabla	6.11	Costo total para el análisis de grasas y aceites
Gráfica	4.1	Correlación de DQO total para agua residual por reflujó abierto y reflujó cerrado.
Gráfica	4.2	Correlación de DQO soluble para agua residual por reflujó abierto y reflujó cerrado
Gráfica	4.3	Determinación de DQO por reflujó cerrado. Técnica de cuantificación por colorimetría. (Curva de Calibración).
Gráfica	5.1	Correlación de nitrógeno amoniacal por los métodos de Kjeltec y Kjeldahl
Gráfica	6.1	Correlación de grasas y aceites por los métodos de Soxtec y Soxhlet
Figura	5.1	Ciclo del nitrógeno
Figura	5.2	Cambios en las formas de nitrógeno presentes en las aguas residuales bajo condiciones aerobias
Figura	5.3	Efectos del pH y de la concentración de nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) en la concentración de amonio libre en agua.
Figura	5.4	Descripción del equipo
Figuras	6.1	a 6.9 Corresponden a fotografías de equipo

RESUMEN

El contenido de este trabajo se relaciona con la optimización de técnicas para determinar grasas y aceites, demanda química de oxígeno y nitrógeno amoniacal. La metodología de estas se basa en la implementación de nuevas técnicas mediante el uso de equipo semiautomatizado.

El presente trabajo está conformado por siete capítulos principales. El primero denominado **Generalidades** describe la importancia de la calidad del agua así como la conjugación de diversos aspectos ante el problema de la contaminación de esta, aspectos tanto geográficos, sociales, económicos como legales.

En el segundo capítulo **Normatividad**, se menciona la vigencia de esta en materia de agua a nivel nacional e internacional tomado como base para esta última la existente en Estados Unidos, asimismo se indican los métodos de análisis y criterios ecológicos.

Las industrias deben de cumplir con ciertas normas de descargas de sus aguas residuales, para ello se han creado una serie de procesos para el tratamiento de estas dependiendo de su posterior utilidad o su procedencia, en forma general estos procesos se mencionan en el capítulo tres **Tipos de procesos de Tratamientos de Agua Residual**.

Como la aplicación del trabajo es la implementación de nuevas técnicas analíticas se recurre al desarrollo experimental. En los capítulos cuatro, cinco y seis se describe el desarrollo experimental de estas en la determinación de **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**, **Nitrógeno Amoniacal** y **Grasas y Aceites**, en cada uno de estos capítulos se realiza una descripción general del método abarcando aspectos generales, fundamento teórico, material y procedimiento, resultados determinándose

los parámetros estadísticos de precisión, exactitud y límite de detección, análisis de costos y finalmente se presenta una conclusión por cada técnica.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

Uno de los papeles importantes que juegan los Ingenieros Químicos es el de suministrar agua potable a las comunidades, tratamiento y rehuso del agua residual generada tanto doméstica como industrial. Por otra parte, el abastecimiento de agua potable se hace cada vez mas difícil, tanto en razón al crecimiento de la población como a su nivel de vida. Bajo la presión de la considerable demanda del vital líquido de la sociedad moderna se está pasando a una utilización cada vez más intensa del agua subterránea.

La contaminación está permanentemente ligada a los desechos industriales, a las aguas residuales de origen urbano, al empleo en la agricultura de pesticidas y fertilizantes; se añade además la contaminación ocasional debida a los vertidos intermitentes o a los accidentes del transporte de sustancias peligrosas.

Cada etapa de abastecimiento, cada problema de contaminación, tienen la necesidad de un mejor conocimiento de la calidad del agua, es decir, tan importante es conocer la calidad del agua potable como aquella que se está descargando en una presa o aquella que está siendo utilizada para recargar los acuíferos. Por ello es necesario desarrollar métodos analíticos más sensibles y rápidos, simultáneamente se está creando toda una tecnología instrumental con la que se obtienen cada vez mejores resultados analíticos.

En México casi todos los laboratorios de pruebas del medio ambiente tanto privados como gubernamentales no cuentan con datos de Precisión, Exactitud, Límite de detección, etc. para los métodos que éstos realizan, por lo tanto, en los datos que estos laboratorios emiten no se tiene el grado de incertidumbre y esto causa que se toman en ocasiones decisiones erróneas que pueden ir desde un mal diseño y una mala operación de una planta, hasta una intoxicación o la muerte de toda una población tanto animal como vegetal.

Por otra parte, es preocupante la cantidad de residuos que estos laboratorios generan, por lo tanto, es necesario emplear métodos analíticos que disminuyan en forma sustancial la generación de estos residuos y a su vez proporcionen datos analíticos mejores o iguales a los que actualmente se utilizan.

Basándose en la necesidad de conocer oportunamente la calidad del agua para la toma de decisiones como se mencionó anteriormente y a la falta de una normatividad acorde a la situación se plantearon los siguientes objetivos:

- 1.- Analizar la normatividad en materia de agua a nivel nacional e internacional.
- 2.- Conocer algunos parámetros indicativos de la calidad del agua.
- 3.- Implementar las técnicas analíticas de DQO, Nitrógeno amoniacal y Grasas y aceites utilizando equipo semiautomatizado.
- 4.- Comparar las ventajas y desventajas técnico-económicas de las técnicas analíticas seleccionadas.
- 5.- Analizar y discutir la importancia que representa el tener resultados analíticos en menor tiempo y con mayor precisión y exactitud para la toma de decisiones.

De acuerdo a los objetivos se planteo la siguiente hipótesis de trabajo:

Las técnicas analíticas tradicionales consumen mucho tiempo y son muy laboriosas, por lo tanto, el empleo de tecnología avanzada puede reducir el tiempo, costo, y la cantidad de residuos tóxicos generados.

De acuerdo a lo descrito anteriormente el presente trabajo esta conformado por siete capítulos principales:

- En el Capítulo I se describe el problema de la contaminación del agua en México en el cual se conjugan diversos aspectos tanto geográficos y socio-económicos como legales.

- En el Capítulo II se menciona la normatividad en materia de agua vigente a nivel nacional y la de Estados Unidos, considerando las regulaciones para las descargas de aguas residuales, se explica el por que no se listan las de la Agencia de Protección de los Estados Unidos. Asimismo se mencionan los métodos de análisis y los criterios ecológicos.

- Capítulo III. Para que las industrias cumplan con las normas de descargas de aguas residuales, se ha creado una serie de procesos para el tratamiento de estas, los cuales son discutidos en forma general en este capítulo.

- En los Capítulos IV, V y VI, se describe el desarrollo experimental para la implementación de las técnicas analíticas de:

- Demanda Química de Oxígeno (DQO),
- Nitrógeno Amoniacal
- Grasas y Aceites

Asi mismo en cada uno de ellos se realizó un análisis técnico económico.

- Finalmente en el Capítulo VII se concluye.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

I.- GENERALIDADES

El agua a su paso por el suelo, por la superficie de la tierra e incluso a través del aire se contamina y se carga de materias en suspensión y/o en solución; partículas de arcilla, residuos de vegetación, organismos vivos (placton, bacterias, virus), sales diversas (cloruros, sulfatos, carbonatos de sodio), materias orgánicas (ácidos húmicos, fúlvicos, residuos de fabricación), gases.

La presencia de esta gran variedad de impurezas exige el tratamiento de las aguas antes y después de su utilización, para hacerlas aptas en aplicaciones posteriores a su utilización y para evitar un deterioro mayor al medio ambiente, si estas no son tratadas.

IMPUREZAS

El agua es un líquido inelástico, incoloro e inodoro, responde a la fórmula química H_2O y químicamente pura es difícil de encontrar en la naturaleza debido precisamente a que es un solvente casi universal y en el que prácticamente todas las sustancias son solubles hasta cierto grado.

Las impurezas que presenta el agua las adquiere a partir del momento en que se precipita como agua de lluvia en la cual se disuelven gases hasta alcanzar el equilibrio con la concentración existente en el aire (CO_2 , N_2 , O_2 , NH_3); también adquiere materia en suspensión como polvo, materia orgánica, arcilla, etc.

Las aguas superficiales y subterráneas además de estas impurezas adquieren sales minerales a su paso por las diferentes zonas y/o capas de la corteza terrestre. Por último, la utilización del agua por los seres vivos del reino animal y por las industrias generan

aguas residuales las cuales constituyen otra fuente de impureza y que es comunmente conocida como contaminación.

La clasificación general de impurezas del agua es la siguiente:

- Gases disueltos.- Oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, etc.
- Sólidos disueltos.- Carbonatos, cloruros, sulfatos, bicarbonatos, nitratos, cationes como sodio, calcio, magnesio, materia orgánica soluble, etc.
- Sólidos suspendidos.- Materia orgánica, polvo, sub-productos de corrosión, etc.
- Líquidos.- Aceites, hidrocarburos, solventes, etc.

PROBLEMATICA ACTUAL

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para la vida de la Tierra, la usamos para la preparación de alimentos, para la preservación de la salud e higiene y es, muchas veces, indicativo del grado de desarrollo industrial y agrícola de un país. Es por esto que el agua, por sus características fisicoquímicas es la matriz fundamental de los procesos productivos.

Pese a su importancia y la necesidad de conservarla con ciertas características adecuadas para el consumo, es la que está más frecuentemente expuesta a sufrir contaminación, tanto por la mano del hombre como por fenómenos naturales, ha sido utilizada para conducir los desechos metabólicos tanto de animales como humanos, sirve como medio para el desecho de sustancias sintéticas (derivados de hidrocarburos de difícil biodegradación) y de sustancias tóxicas, las cuales tiene efectos nocivos para la flora, fauna y para el hombre mismo. Esto dió origen a tres problemas fundamentales:

- Escasez de agua para consumo humano y para usos de tipo industrial y agrícola.
- Problemas de salud humana por la contaminación del agua potable con aguas residuales, las cuales contienen una cantidad alta de microorganismos patógenos y de otras sustancias tóxicas.
- Deterioro ecológico, de los sistemas acuáticos por el vertimiento directo de aguas residuales industriales, urbanas y agrícolas.

Como se observa el problema de la contaminación del agua es muy complejo, ya que en él se conjuntan diversos aspectos tanto geográfico, económico, social y legal.

ASPECTO GEOGRAFICO

La República Mexicana posee ciertas características geográficas que le dificultan la disponibilidad de recursos hidráulicos. La mayor parte de su territorio es desértico o semidesértico, además existen dos cadenas montañosas, la Sierra Madre Oriental Y la Sierra Madre Occidental, las cuales impiden la entrada de nubes, provocando que las precipitaciones pluviales durante el año no sean muy abundantes. Este fenómeno origina que el territorio nacional no sea beneficiado por las lluvias sino hasta la época de verano, estación en la cual existen condiciones necesarias para que las nubes penetren al interior y en consecuencia haya precipitación.

Otro fenómeno relacionado a este aspecto es la sobreexplotación de las diversas cuencas hidrológicas, originadas fundamentalmente por la alta demanda del preciado líquido y las erróneas políticas de explotación de las zonas acuíferas.

ASPECTO ECONOMICO

Bajo este rubro se encuentran ubicadas dos situaciones fundamentales y que están íntimamente relacionadas con el problema de la contaminación del agua en México. Por un lado, están los recursos que el Gobierno Federal destina para la atención de la demanda del suministro de agua para la industria y población en general. Por otro lado se encuentra la situación económica de las industrias, la posibilidad que tienen éstas para destinar el presupuesto necesario para la construcción de las plantas de tratamiento.

El factor económico será visto superficialmente, ya que un análisis de la política del gobierno en cuanto a la administración del suministro de agua crearía controversia.

La Nueva Reglamentación emitida en 1993 en materia de agua va a hacer posible que en un corto plazo todas las empresas que produzcan aguas residuales susceptibles de producir contaminación traten sus desechos antes de ser vertidos a los cauces destinados para ello, o en su defecto paguen el costo del tratamiento de sus desechos. Esto representa una medida acertada para obligar a las industrias a contribuir a aliviar el problema.

ASPECTO SOCIAL

Como sucede en la mayoría de los problemas con que se enfrenta el hombre actual, el problema de la contaminación del agua en México está influenciado por las condiciones sociales existentes. Este problema lo constituye el uso inadecuado de los recursos naturales, la proliferación de industrias, la mala localización de las urbes y el rápido crecimiento poblacional ocurrido principalmente en las últimas décadas, esto último tiene

como consecuencia la concentración humana en ciertos puntos del país originando una mayor demanda de los servicios elementales por lo que los requerimientos de agua se han venido incrementando considerablemente en los últimos años.

ASPECTO LEGAL

En México, la Legislación en contaminación en general, es muy reciente, la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección del Medio Ambiente entró en vigencia el primero de marzo de 1988.

En el artículo referente a la prevención y control de la contaminación del agua, dice: "El aprovechamiento del agua en actividades productivas susceptibles de producir contaminación, conlleva la responsabilidad del tratamiento de las descargas para reintegrar las condiciones adecuadas para su utilización en otras actividades y mantener el equilibrio de los ecosistemas". Este aspecto se tratara más ampliamente en el capítulo II.

CAPÍTULO II
NORMATIVIDAD

II.- NORMATIVIDAD

Ante las actuales condiciones en las cuales se encuentra inmersa la industria a nivel mundial, las empresas necesitan un gran desarrollo para ser mas competitivas, lo cual va ligado directamente con su productividad y calidad.

Como parte de la tendencia actual, a nivel de administración empresarial, con políticas que involucran los aspectos de calidad total, la protección y mejoramiento del ambiente es parte fundamental de dichos programas.

Para implementar un programa de protección ambiental, es necesario considerar como elementos imprescindibles las siguientes etapas:

- Identificación
- Normatividad
- Evaluación
- Control

Es muy claro, que para que un programa de este tipo funcione se deberá conocer de manera precisa y específica la legislación ambiental vigente en México.

3.1 NORMATIVIDAD A NIVEL NACIONAL

Como base fundamental de nuestra legislación ambiental se tienen las siguientes dos leyes:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y La Protección al Ambiente publicada en 1988,
- Ley Federal sobre Metrología y Normalización publicada en 1992.

De manera secuencial y decreciente se cuenta con los reglamentos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y La Protección al Ambiente los cuales fueron expedidos con el objeto de establecer los mecanismos y procedimientos adecuados para asegurar el debido cumplimiento de las disposiciones de la Ley General del Equilibrio Ecológico y La Protección al Ambiente.

La Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL) por conducto del Instituto Nacional de Ecología a emitido una serie de Normas Oficiales Mexicanas para regular el vertimiento de aguas residuales en redes colectoras, cuencas, cruces, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua, así como para la infiltración en los terrenos, las cuales consideran el tipo de giro industrial y el cuerpo de agua al cual se descarga, ver tabla 2.1.

Todas estas normas presentan parámetros generales los cuales son de observancia obligatoria para las industrias para las cuales aplican, sin embargo, se encuentran también parámetros específicos los cuales son fijados por las autoridades competentes y como su nombre lo indica son específicos para cada industria.

Las Normas Oficiales Mexicanas indican los límites máximos permisibles y los métodos de prueba (Normas Mexicanas NMX) que se deben utilizar. En la tabla 2.2 se encuentran los métodos de prueba de las Normas Mexicanas. Los métodos de prueba que se consideraron en la realización de este trabajo son:

- NMX-AA-5 "AGUAS-DETERMINACION DE GRASAS Y ACEITES",
- NMX-AA-30 "ANALISIS DE AGUA- DETERMINACION DE LA DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO",
- NMX-AA-26 "AGUAS-DETERMINACION DE NITROGENO TOTAL

éstos métodos de acuerdo a las Leyes Mexicanas no pueden ser fotocopiadas, sin embargo, se realizó la transcripción total de las normas las cuales se encuentran en el apéndice D.

TABLA 21
NORMAS OFICIALES MEXICANAS

NORMA MEXICANA	GIRO INDUSTRIAL
NOM - 00 1 ECOL - 1993	Centrales termoeléctricas convencionales.
NOM - 00 2 ECOL - 1993	Industria Productora de azúcar de caña
NOM - 00 3 ECOL - 1993	Industria de refinación de petróleo y petroquímica.
NOM - 00 4 ECOL - 1993	Fabricación de fertilizantes.
NOM - 00 5 ECOL - 1993	Productos plásticos y polímeros sintéticos.
NOM - 00 6 ECOL - 1993	Fabricación de harinas.
NOM - 00 7 ECOL - 1993	Industria de la cerveza y malta.
NOM - 00 8 ECOL - 1993	Aguas residuales de la industria de fabricación de asbesto.
NOM - 00 9 ECOL - 1993	Industria elaboradora de leche y sus derivados.
NOM - 00 10 ECOL - 1993	Manufactura de vidrio plano y fibra de vidrio.
NOM - 00 11 ECOL - 1993	Industria de productos de vidrio prensado y soplado.
NOM - 00 12 ECOL - 1993	Industria huleira.
NOM - 00 13 ECOL - 1993	Industria de hierro y acero.
NOM - 00 14 ECOL - 1993	Industria textil.
NOM - 00 15 ECOL - 1993	Industria de celulosa y papel.
NOM - 00 16 ECOL - 1993	Industria de bebidas gaseosas.
NOM - 00 17 ECOL - 1993	Industria de acabados metálicos.
NOM - 00 18 ECOL - 1993	Industria de laminación, extrusión y estraje de cobre.
NOM - 00 19 ECOL - 1993	Productos de aserradero.
NOM - 00 20 ECOL - 1993	Industria de asbesto, textiles, materiales de fricción y selladores.
NOM - 00 21 ECOL - 1993	Industria de curtido y acabado en pieles.
NOM - 00 22 ECOL - 1993	Industria de matanza de animales y empaques de cárnicos.

**LISTA DE
CONTRIBUCIONES**

NORMA MEXICANA	GIRO INDUSTRIAL
NOM - 00 23 ECOL - 1993	Industria en envasado de conservas alimenticias.
NOM - 00 24 ECOL - 1993	Industria elaboradora de papel a partir de celulosa virgen.
NOM - 00 25 ECOL - 1993	Industria elaboradora de papel a partir de fibra celulósica reciclada.
NOM - 00 26 ECOL - 1993	Restaurantes y hoteles.
NOM - 00 27 ECOL - 1993	Industria del beneficio del café.
NOM - 00 28 ECOL - 1993	Industria de producción de harina y aceite de pescado.
NOM - 00 29 ECOL - 1993	Hospitales.
NOM - 00 30 ECOL - 1993	Industria de jabones y detergentes.
NOM - 00 31 ECOL - 1993	Sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.
NOM - 00 32 ECOL - 1993	Riego agrícola.
NOM - 00 33 ECOL - 1993	Riego de hortalizas y productos hortofrutícolas.

* FUENTE : DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 6 DE JUNIO DE 1992.

TABLA 24

NORMAS MEXICANAS PARA ANÁLISIS DE AGUAS

NORMA MEXICANA	CONTENIDO
NMX : AA - 3	Muestreo de aguas residuales.
NMX : AA - 4	Sólidos sedimentables.
NMX : AA - 5	Grasas y aceites.
NMX : AA - 6	Materia flotante.
NMX : AA - 7	Temperatura.
NMX : AA - 8	PH.
NMX : AA - 12	Oxígeno disuelto.
NMX : AA - 14	Muestreo de aguas superficiales.
NMX : AA - 17	Color - método espectrofotométrico.
NMX : AA - 20	Sólidos disueltos totales.
NMX : AA - 26	Nitrógeno total.
NMX : AA - 28	Demanda bioquímica de oxígeno.
NMX : AA - 29	Fósforo total.
NMX : AA - 30	Demanda química de oxígeno.
NMX : AA - 34	Sólidos.
NMX : AA - 36	Acidez total y alcalinidad total.
NMX : AA - 38	Determinación de turbiedad.
NMX : AA - 39	Sustancias activas de Azul de Metileno (detergentes).
NMX : AA - 42	Determinación del N.M.P. de coliformes totales y coliformes fecales.
NMX : AA - 44	Cromo hexavalente.
NMX : AA - 45	Color (escala Platino-Cobalto)
NMX : AA - 46	Arsénico - método espectrofotométrico.

TABLA 1.1
CONTENIDACION

NORMA MEXICANA	CONTENIDO
NMX: AA - 50	Determinación de fenoles
NMX: AA - 51	Metales - absorción atómica.
NMX: AA - 53	Materia extractable con cloroformo
NMX: AA - 57	Piomo - método colorimétrico de la ditizona
NMX: AA - 58	Cianuros.
NMX: AA - 60	Cadmio - colorimétrico de la ditizona
NMX: AA - 63	Boro - potenciométrico.
NMX: AA - 64	Mercurio - Colorimétrico de la ditizona
NMX: AA - 65	Selenio - Método colorimétrico
NMX: AA - 66	Cobre - colorimétrico de la neocuproina
NMX: AA - 71	Plaguicidas organoclorados - Método de cromatografía de gases.
NMX: AA - 72	Dureza - método E. D. T. A.
NMX: AA - 73	Cloruros - método argentamétrico.
NMX: AA - 74	Ión Sulfato.
NMX: AA - 75	Silice.
NMX: AA - 76	Níquel - método colorimétrico de la dimetilgloximina.
NMX: AA - 77	Fluoruros - métodos colorimétrico del spands.
NMX: AA - 78	Zinc - métodos colorimétricos de ditizona I y II
NMX: AA - 79	Nitrato - método de sulfato de Brucine
NMX: AA - 81	Nitrato - método de reducción en columna de cadmio-cobre.
NMX: AA - 82	Nitrógeno de nitrato - método espectrofotométrico ultravioleta
NMX: AA - 83	Olor.
NMX: AA - 84	Sulfuros.
NMX: AA - 89	Vocabulario parte 1
NMX: AA - 93	Conductividad eléctrica.
NMX: AA - 99	Nitritos
NMX: AA - 100	Color total - método iodométrico.
NMX: AA - 101	Estroncio radioactivo
NMX: AA - 102	Organismos coliformes - método de filtración en membrana.

FUENTE : DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION, 6 DE NOVIEMBRE DE 1982.

Por otra parte se tienen los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua con los cuales las autoridades competentes podrán calificar a los cuerpos de agua para ser utilizados como fuente de abastecimiento de agua potable, en actividades recreativas con contacto primario, para riego agrícola, para uso pecuario, en la acuicultura, o para la protección de la vida acuática. Todos estos datos se muestran en la tabla 2.3.

TABLA 2.3
CRITERIOS ECOLÓGICOS DE CALIDAD DEL AGUA (CMA)

Niveles Máximos en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad

SUSTANCIA O PARÁMETRO	FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE	RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO	RIEGO AGRÍCOLA
Acenafeno	0.02		
Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético	0.1		
Adritonitrilo (II)	0.0006 (III)		
Acroleína	0.3		0.1
Alcalinidad (como CaCO ₃)	400.0		
Aldrin (II)	0.00003 (III)	0.00005	0.02
Aluminio	0.02		5.0
Antimonio	0.1		0.1
Arsénico (II)	0.05 (III)		0.1
Asbestos (II) (fibras/l)	3000 (III)		
Aspectos Estéticos	(V)	(V)	(V)
Perlo	1.0		
Benceno (II)	0.01 (III)		
Bencidina (II)	0.000001 (III)		
Berilio (II)	0.00007 (III)		
Bifenilos Policlorados (II)	0.0000008 (III)	(VI)	
BHC (II) (VII)			
BHC (Lindano)	0.003 (III)		
Bis (2-Cloroetil) éter	0.0003 (III)		
Bis (2-Cloroisopropil) éter	0.03 (III)		
Bis (2-Etilhexil) Relato	32.0		
4-Bromofenil-Fenil-Eter			
Boro (II)	1.0		0.7 (XI)
Bromoforno (II)	0.002 (III)		
Bromuro de metilo	0.002		
Cadmio (II)	0.01		0.01
Carbono orgánico: - Extractable en alcohol - Extractable en cloroformo	1.5 3.0		
Cianuro (como CN-)	0.2	0.02	0.02
Clordano (II) (mezcla técnica de metabolitos)	0.003 (III)	0.00002	0.003

TABLA 2.3
CONTINUACIÓN

SUSTANCIA O PARAMETRO	FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE	RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO	RIEGO AGRICOLA
Cloro Residual			
Cloro benceno	0.02		
2-Cloro Etil Vinil Eter			
2-Clorofenol	0.03		
Cloroformo (II)	0.03 (III)		
Cloronaftalenos			
Cloruros (como CL-)	250.0		147.5
Cloruro de metileno	0.002 (III)		
Cloruro de metilo	0.002 (III)		
Cloruro de vinilo	0.02 (III)		
Cobre	1.0		0.20
Coliformes fecales (NMP/100 ml)	1000.0	(XVIII)	1000.0
Color (unidades de escala Pt-Co)	75.0		
Conductividad Eléctrica (mmhos/cm)			1.0 (XX)
Cromo Hexavalente	0.05		1.0
DDD (II)	0.0000002 (III)		
DDE (II)			0.04
DDT (II)	0.001 (II)	0.000005	
Diclorobenceno	0.4		
1,2 Dicloroetano (II)	0.005		
1,1 Dicloroetileno (II)	0.0003		
1,2 Dicloroetileno (II)	0.0003		
2,4 Diclorofenol	0.03		
1,2 Dicloropropano			
1,2 Dicloropropileno	0.09		
Dieldrin (II)	0.0000007 (III)	0.000003	0.02
Dicofolato	350.0		
1,2 Difenilhidracina (II)	0.0004 (III)		
2,4 Dimetil Fenol	0.4		
Dimetil Ftalato	313.0		
2,4 Dinitrofenol	0.07		
Dinitro-O-Cresol	0.01 (III)		
2,4 Dinitrotolueno (I)	0.001 (III)		
2,6 Dinitrotolueno			
Endosulfano (alfa y beta) (II)	0.07		

**TABLA 2.3
CONTAMINACIÓN**

SUSTANCIA O PARAMETRO	FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE	RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO	RIEGO AGRICOLA
Endrin	0.001	0.000002	
Etilbenceno	1.4		
Fenol	0.3	0.001	
Hierro	0.3		5.0
Fluoranteno	0.04		
Fluoruros (como F ⁻)	1.5		1.0
Fosfatos (como PO ₄)	0.1		
Fosforo Elemental			
Gases Disueltos			
Grasas y Aceites	Ausente		
Halometanos (II)	0.002 (III)		
Heptacloro (II)	0.0001 (III)	0.000002	0.02
Hexaclorobenceno	0.00001 (III)		
Hexaclorobutadieno (II)	0.004 (III)		
Hexaclorociclopentadieno	0.001		
Hexacloroetano (II)	0.02 (III)		
Hidrocarburos aromáticos polinucleares (II)	0.00003 (III)		
Isoferona	5.2		
Manganeso	0.1		
Materia Flotante	V.2	V-2	V-2
Mercurio (Hg) (II)	0.001		
Metoxicloro	0.03		
Naftaleno			
Niquel	0.01		0.2
Nitatos (NO ₃) (como N)	5.0		
Nitritos (NO ₂) (como N)	0.05		
Nitrobenceno	20.0		
2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol	0.07		
Nitrogeno amoniacal			
N-Nitrosodifenilamina (II)	0.05 (III)		
N-Nitrosodifenilamina (II)	0.00001 (III)		
N-Nitrosodi-N-Propilamina (II)			
Oxigeno disuelto (XXX)	4.0		
Paratión	0.00003		
Olor	Ausente		
Pentaclorofenol	0.03		
Potencial Hidrógeno (pH) (XXXI)	5 - 9		4.5 - 9.0

**TABLA 2.1
CONTINUACIÓN**

SUSTANCIA O PARAMETRO	FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE	RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO	RIEGO AGRICOLA
Plata	0.05		
Plomo	0.05		5.0
Sabor	Característico		
Selenio (como selenato)	0.01		0.02
Sólidos disueltos	500.0		500.0 (XXXV)
Sólidos suspendidos	500.0		50.0
Sólidos totales	1000.0		
Sustancias activas al Azul de metileno	0.5		
Sulfatos (SO ₄)	500.0		130.0
Sulfuros (como H ₂ S)	0.2		
Talo	0.01		
Temperatura (°C)	Condiciones naturales +2.5		
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.0000000001 (III)		
1,1,2,2-Tetracloroetano (II)	0.002 (II)		
Tetracloroetileno (II)	0.008 (III)		
Tetracloruro de carbono (II)	0.004 (II)		
Tolueno	14.3		
Toxafeno	0.000007	0.00003	0.005
1,1,1-Tricloroetano (II)	18.4 (III)		
1,1,2-Tricloroetano (II)	0.008 (III)		
Tricloroetileno (II)	0.03 (III)		
2,4,6-Triclorofenol (II)	0.01 (III)		
Turbiedad (Unidades escala de sílice)	Condiciones naturales		
Zinc	5.0		2.0
Radioactividad:			
Afa Total (Bq/l)	0.1	0.1	0.1
Beta Total (Bq/l)	1.0	1.0	1.0

**TABLA 2.3
CONTINUACIÓN**

SUSTANCIA O PARAMETRO	PECUARIO	PROTECCION DE LA VIDA ACUATICA	
		AGUA DULCE	AGUA MARINA (AREAS COSTERAS)
Acenafteno		0.02 (I)	0.01 (I)
Acido 2.4 Diclorofenoxiacetico			
Adnionitro (II)		0.007 (I)	
Acroleina		0.007 (I)	0.0005 (I)
Alcalinidad (como CaCO ₃)		(VI)	(VI)
Aldrin (II)		0.003	0.001
Aluminio	5.0	0.05	0.2
Antimonio		0.08 (I)	
Arsenico	0.2	0.2 (como A ₅ III)	0.01 (como A ₅ III)
Asbestos (I) (fibras/l)			
Aspectos Esteticos	(V)	(V)	(V)
Parlo		0.01	0.5
Benceno (I)		0.05(I)	0.005
Bencidina (II)		0.02 (I)	
Berilio (II)	0.1	0.001	
Bifenilos Policlorados (II)		0.00001	0.00003
BHC (I) (VII)		0.001 (I)	0.000005 (I)
BHC (Lindano)		0.002	0.0002
Bis (2-Cloroetil) eter		(VIII)	
Bis (2-Cloroisopropil) eter		(VIII)	
Bis (2-Etihenil) Aletato		(IX)	(X)
4-Bromofenil-Fenil-Eter		0.01	
Boro (II)	5.0		0.009 (XII)
Bromoformo (II)			
Bromuro de metilo			
Cadmio (II)	0.02	(XIII)	0.0009
Carbono organico: - Extractable en alcohol - Extractable en cloroformo			
Cloruro (como Cl ⁻)		0.005 (XII)	0.001 (XIV)
Clordano (II) (mezcla técnica de metabolitos)		0.002	
Cloro Residual		0.011 (XII)	0.0075 (XII)

TABLA 5
CONTINUACIÓN

SUSTANCIA O PARAMETRO	PECUARIO	PROTECCION DE LA VIDA ACUATICA	
		AGUA DULCE	AGUA MARINA (AREAS COSTERAS)
2-Clorofenol		0.04	0.1
Cloroformo (II)		0.3 (I)	
Cloronaftalenos		0.02 (I)	0.00007 (I)
Cloruros (como CL-)		250.0	
Cloruro de metileno			
Cloruro de metilo			
Cloruro de vinilo			
Cobre	0.5	(XVII)	0.003 (XIV)
Coliformes fecales (NMP/100 ml)		(XVIII)	(XVIII)
Color (unidades de escala Pt-Co)		(XIX)	(XIX)
Conductividad Eléctrica (mmhos/cm)			
Cromo Hexavalente	1.0	0.01 (XII)	0.05 (XII)
DDD (II)		0.000006 (I)	0.00004 (I)
DDE (II)		0.01 (I)	0.0001 (I)
DDT (II)		0.001	0.0001
Diclorobencenos		0.1	0.02
1,2 Dicloroetano (II)		1.2 (I)	1.1 (I)
1,1 Dicloroetileno (II)		(XXI)	(XXII)
1,2 Dicloroetileno (II)		(XXI)	(XXII)
2,4 Diclorofenol		0.02 (I)	
1,2 Dicloropropano		0.02 (I)	0.1 (I)
1,2 Dicloropropileno		0.06 (I)	0.006 (I)
Dieldrin (II)		0.002	0.0007
Dietilftalato		(IX)	(X)
1,2 Dimetildiacina (II)		0.003	
2,4 Dimetil Fenol		0.02	
Dimetil Ftalato		(IX)	(X)
2,4 Dinitrofenol		0.002 (I)	0.05
Dinitro-O-Cresol			0.01
2,4 Dinitrotolueno (II)		(XXIII)	(XXIV)
2,6 Dinitrotolueno		(XXIII)	(XXIV)
Endosulfano (alfa y beta) (II)		0.0002	0.00003

**TABLA 2.3
CONTINUACIÓN**

SUSTANCIA O PARAMETRO	PECUARIO	PROTECCION DE LA VIDA ACUATICA	
		AGUA DULCE	AGUA MARINA (AREAS COSTERAS)
Endrín		0.00002	0.00004
Etilbenceno			0.5
Fenol		0.1 (I)	0.08 (I)
Hierro		1.0	0.05
Fluoranteno		0.04 (I)	0.0004 (I)
Fluoruros (como F-)	2.0	1.0	0.5
Fosfatos (como PO ₄)		(XXV)	0.002
Fosforo Elemental		0.0001	0.0001
Gases Disueltos		(XXVI)	(XXVI)
Grasas y Aceites			
Halometanos (II)		0.1 (I)	
Heptacloro (II)		0.0005	0.0005
Hexaclorobenceno		(XV)	(XVI)
Hexaclorobutadieno (II)		0.0009 (I)	0.0003 (I)
Hexaclorociclo-pentadieno		0.00007 (I)	0.00007 (I)
Hexacloroetano (II)		0.01 (I)	0.008 (I)
Hidrocarburos aromáticos polinucleares (II)			0.1
Isoforona		1.2 (I)	0.1 (I)
Manganeso			
Materia Flotante	V.2	V.2	V.2
Mercurio (Hg) (II)	0.003	0.00001 (XII)	0.00002 (XII)
Metoxicloro			
Naftaleno		0.02 (I)	0.02 (I)
Níquel	1.0	(XXVII)	0.008 (XII)
Nitrato (NO ₃) (como N)	90		0.04
Nitrito (NO ₂) (como N)	10		0.002
Nitrobenceno		0.3 (I)	0.02 (I)
2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol		0.002 (I)	0.05 (I)
Nitrógeno amoniacal		0.06	0.01
N-Nitrosodifenilamina (II)		(XXVIII)	(XXIX)
N-Nitrosodifenilamina (II)		(XXVIII)	(XXIX)
N-Nitrosodi-N-Propilamina (II)		(XXVIII)	(XXIX)
Oxígeno disuelto (XXX)		5.0	5.0

**TABLA 2.3
CONTINUACIÓN**

SUSTANCIA O PARAMETRO	PECUARIO	PROTECCION DE LA VIDA ACUATICA	
		AGUA DULCE	AGUA MARINA (AREAS COSTERAS)
Paration		0.00004	0.00004
Olor			
Pentaclorofenol		0.0005 (I)	0.0005 (I)
Potencial Hidrógeno (pH) (XXXI)		(XXXII)	(XXXII)
Plata		(XXXIII)	0.002
Plomo	0.1	(XXXIV)	0.006 (XII)
Sabor			
Selenio (como selenato)	0.05	0.008	0.04
Sólidos disueltos	1000.0		
Sólidos suspendidos		(XIX)	(XIX)
Sólidos totales			
Sustancias activas al Azul de metileno		0.1	0.1
Sulfatos (SO ₄)		0.005	
Sulfuros (como H ₂ S)		0.002	0.002
Talio		0.01 (I)	0.02 (I)
Temperatura (°C)		Condiciones naturales + 1.5	Condiciones naturales + 1.5
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina		0.00000001	0.00000001
1,1,2,2-Tetracloroetano (II)		0.09 (I)	0.09 (I)
Tetracloroetileno (II)		0.05 (I)	0.1 (I)
Tetracloruro de carbono (II)		0.3 (I)	0.5 (I)
Tolueno		0.2 (I)	0.09 (I)
Toxafeno		0.0000002 (XII)	0.0000002 (XII)
1,1,1-Tricloroetano (II)		0.02 (I)	0.3 (I)
1,1,2-Tricloroetano (II)		0.2 (I)	
Tricloroetileno (II)		0.01	0.02
2,4,6-Triclorofenol (II)		0.01	
Turbiedad (Unidades escala de sílice)		(XIX)	(XIX)
Zinc	50.0	(XXXVI)	0.09 (XII)
Radioactividad:			
Alfa Total (Bq/l)	0.1	0.1	0.1
Beta Total (Bq/l)	1.0	1.0	1.0

**TABLA 2.3
CONTINUACIÓN**

PARAMETRO O SUSTANCIA	UNIDADES	ACUACULTURA ESPECIE			
		TILAPIA	CARPA	BAGRE	TRUCHA ARCO-IRIS
Color		VERDE - AZUL VERDE			
Transparencia	cm	45	30 - 80	45	45
Turbiedad	Unidades de turbiedad Jackson	100			
Temperatura	°C	24 - 30	20 - 30	20 - 30	10 - 15
pH (XXXI)		7 - 8	7 - 8.5	6.5 - 8	6.5 - 8.0
Sólidos suspendidos	mg/l			25 - 70	
Sólidos disueltos	mg/l				400
Oxígeno disuelto (XXX)	mg/l	2.1	5	- 4	7.8
Salinidad	PPH		15		
Alcalinidad	mg/l	54 - 200	100	20 - 200	5.0 - 31
Dureza	mg/l	50 - 100	300	20 - 150	5.0 - 200
Dióxido de carbono	mg/l			25	
Amoníaco	mg/l			0.42	
Nitrógeno de NO ₂	mg/l				0.55
Nitrógeno de NO ₃	mg/l				
Fósforo total	mg/l				
Coliformes fecales	NMP/100 ml				
Coliformes totales	NMP/100 ml				
Aluminio	mg/l		0.2	0.5	
Arsénico	mg/l		1.0		
Bario	mg/l		5.0	0.6	
Cadmio	mg/l		0.05		
Cromo hexavalente	mg/l		0.5		
Cromo trivalente	mg/l		1.0		
Cobre	mg/l		0.02	0.025	0.06
Cianuro	mg/l		0.025		
Hierro	mg/l		0.5	0.5	1.0
Plomo	mg/l		0.1	0.1	
Silicatos	mg/l				

**TABLA 2.3
CONTINUACIÓN**

PARAMETRO O SUSTANCIA	UNIDADES	ACUACULTURA ESPECIE		
		LANGOSTINO	CAMARON	MOLUSCO BIVALCOS
Color		VERDE AZUL VERDE		
Transparencia	cm	15 - 25		
Turbiedad	Unidades de turbiedad Jackson			
Temperatura	°C	18 - 34	26 - 30	15 - 30
pH (XXXI)		7.0 - 8.5	7.5 - 8.8	
Sólidos suspendidos	mg/l			
Sólidos disueltos	mg/l			
Oxígeno disuelto (XXX)	mg/l	75% del nivel de saturación	6.0	
Salinidad	mg/l	12 - 14	27 - 35	23 - 38
Alcalinidad	mg/l			
Dureza	mg/l	150		
Dióxido de carbono	mg/l			
Amoníaco	mg/l		0.1	
Nitrógeno de NO ₂	mg/l		2.0	
Nitrógeno de NO ₃	mg/l		5.0	
Fósforo total	mg/l		5.0	
Coliformes fecales	NMP/100 ml			14, no más del 10% de las muestras debe ser mayor de 43
Coliformes totales	mg/l			70, no más del 10% de la muestra debe de ser mayor de 230
Aluminio				
Arsénico				
Bario				
Cadmio			0.005	
Cromo hexavalente				
Cromo trivalente				
Cobre			0.005	
Cianuro				
Hierro				
Piomo			0.005	
Silicatos			100	

FUENTE: DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, 6 DE NOVIEMBRE DE 1992

Notas:

- I. El nivel de esta sustancia se obtuvo de multiplicar la toxicidad aguda reportada por 0.01.
- II. La sustancia presenta persistencia, bioacumulación o riesgo de cáncer, por lo que debe reducirse a un mínimo la exposición humana.
- III. El nivel ha sido extrapolado mediante el empleo de un modelo matemático, por lo que en revisiones posteriores podrá ser modificado a valores menos estrictos.
- IV. La alcalinidad natural del cuerpo de agua no debe ser reducida en más de 25%, cuando ésta sea menor o igual a 20 mg/l no deberán admitirse reducciones inducidas.
 - V. El cuerpo de agua debe de estar libre de sustancias atribuibles a aguas residuales u otras descargas que:
 - 1.- Formen depósitos que cambien adversamente las características físicas del agua;
 - 2.- Contengan materia flotante como partículas, aceites u otros residuos que den apariencia desagradable;
 - 3.- Produzcan color, olor, sabor o turbiedad; o
 - 4.- Propicien vida acuática indeseable o desagradable.
- VI. Para riego continuo de los suelos, el agua contendrá como máximo 0.1mg/ de berilio, excepto para el caso de suelos alcalinos y de textura fina donde se pueden aplicar concentraciones de hasta 0.5mg/l.
- VII. Los datos indicados para BHC involucran la mezcla de isómeros a,B y E.
- VIII. La toxicidad aguda para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que la concentración de cloracuil ésteres no debe ser mayor a 2.36mg/l.
- IX. La toxicidad aguda para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que la concentración de ésteres del ácido ftálico no debe ser superior a 0.0094 mg/l.
- X. La toxicidad aguda para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que la concentración de ésteres del ácido ftálico no debe ser superior a 0.02944 mg/l.
- XI. Para riego de cultivos sensibles al boro, el agua contendrá como máximo 0.75 mg/l de esta sustancia, excepto para otros cultivos donde se pueden aplicar concentraciones de hasta 3 mg/l.
- XII. La concentración promedio de 4 días de esta sustancia, no debe exceder este nivel, más de una vez cada 3 años.
- XIII. La concentración promedio de cadmio de 4 días en µg/l no debe exceder más de una vez cada 3 años el valor numérico de la siguiente ecuación:

$$Cd (\mu g/l) = e^{((0.7852 \cdot (\ln \text{dureza})) - 3.490)}$$

Dureza = mg/l como CaCO₃

- XIV. La concentración promedio de una hora de esta sustancia, no debe exceder este nivel, más de una vez cada 3 años.
- XV. La toxicidad aguda de clorobencenos multiplicada por 0.01 indica que la concentración de éstos (excepto diclorobencenos) no debe ser superior a 0.00230 mg/l para proteger a los organismos de agua dulce.
- XVI. La toxicidad aguda de clorobencenos para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que la concentración de éstos (excepto diclorobencenos) no debe ser superior a 0.00160 mg/l.
- XVII. La concentración promedio de cobre de 4 días en µg/l, no debe exceder más de una vez cada 3 años el valor numérico de la siguiente ecuación:

Dureza = mg/l como CaCO₃

$$Cu (\mu g/l) = e^{(0.8545 \cdot (\ln \text{ dureza})) - 1.465}$$

Dureza = mg/l como CaCO₃

XVIII. Los organismos no deben exceder de 200 como número más probable en 100 mililitros (NMP/100 ml) en agua dulce o marina, y no más del 10% de las muestras mensuales deberá exceder de 400 NMP/100 ml.

XIX. Los sólidos suspendidos (incluyendo sedimentables) en combinación con el color, no deben reducir la profundidad del nivel de compensación de la luz para la actividad fotosintética en más de 10% a partir del valor natural.

XX. Este nivel considera el uso del agua bajo condiciones medias de textura del suelo, velocidad de infiltración, drenaje, lámina de riego empleada, clima y tolerancia de los cultivos a las sales. Desviaciones considerables del valor medio de estas variables pueden hacer inseguro el uso de esta agua.

XXI. La toxicidad aguda de dicloroetileno para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.116 mg/l.

XXII. La toxicidad aguda de dicloroetileno para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 2.24 mg/l.

XXIII. La toxicidad aguda de dinitrotoluenos para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.0033 mg/l.

XXIV. La toxicidad aguda de dinitrotoluenos para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.0059 mg/l.

XXV. Los fosfatos totales, medidos como fósforo, no deberán exceder de 0.05 mg/l. En influentes a lagos o embalses ni de 0.025 mg/l dentro del lago o embalse, para prevenir el desarrollo de especies biológicas indeseables y para controlar la eutrofización acelerada.

Para el caso de ríos y arroyos, se permitirán concentraciones de hasta 0.1 mg/l.

XXVI. La concentración total de gases disueltos no debe ser superior a 1.1 veces al valor de saturación de las condiciones hidrocláticas y atmosféricas prevalentes.

XXVII. La concentración promedio de níquel de 4 días en $\mu g/l$ no debe exceder más de una vez cada tres años el valor numérico de la siguiente ecuación:

$$Ni (\mu g/l) = e^{(0.8480 \cdot (\ln \text{ dureza})) - 1.1646}$$

Dureza = mg como CaCO₃

XXVIII. La toxicidad aguda de N-nitrosaminas para organismos de agua dulce multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 0.0585 mg/l.

XXIX. La toxicidad aguda de N-nitrosaminas para organismos de agua marina multiplicada por 0.01 indica que su concentración no debe ser superior a 33 mg/l.

XXX. Para oxígeno disuelto, los niveles establecidos deben considerarse como mínimos.

XXXI. Para el potencial de hidrógeno (pH), los niveles establecidos deben considerarse como mínimos y máximos.

XXXII. No podrá haber variaciones mayores a 0.2 unidades de pH, tomando como base el valor natural estacional.

XXXIII. La concentración de plata en $\mu g/l$ no debe exceder del valor numérico dado por la siguiente ecuación:

NORMATIVIDAD

$$Ag (\mu\text{g/l}) = e^{((1.720 \cdot (\ln \text{dureza})) - 6.52)}$$

XXXIV. La concentración promedio de plomo de 4 días en $\mu\text{g/l}$ no debe exceder más de una vez cada 3 años el valor numérico de la siguiente ecuación:

$$Pb (\mu\text{g/l}) = e^{((1.273 \cdot (\ln \text{dureza})) - 4.705)}$$

Dureza = mg/l como CaCO_3

XXXV. La concentración de sólidos disueltos que no tiene efectos nocivos en ningún cultivo es de 500 mg/l , en cultivos sensibles es de entre 500 y 1000 mg/l en muchas cosechas que requieren de manejo especial es de entre 1000 y 2000 mg/l y para cultivos de plantas tolerantes en suelos permeables es de entre 2000 y 5000 mg/l , requiriendo de un manejo especial.

Por otra parte, para la cosecha de frutas sensibles, la Razón de Absorción de Sodio (RAS) debe ser menor o igual que 4 y para forrajes el RAS podrá estar entre 8 y 18.

XXXVI. La concentración promedio de zinc de 4 días en $\mu\text{g/l}$ no debe exceder más de una vez cada 3 años el valor numérico de la siguiente ecuación:

$$Zn (\mu\text{g/l}) = e^{((0.8473 \cdot (\ln \text{dureza})) - 10.3804)}$$

Dureza = mg/l como CaCO_3

Para la interpretación de las tablas anteriores se tomará en cuenta que:

- a) Los niveles están referidos a cuerpos de agua;
- b) La ausencia de datos sobre parámetros y sustancias para ciertos usos, obedece a que el nivel correspondiente no ha sido determinado;
- c) En los casos en que la columna de parámetro o sustancia, o bien, en las que se establecen los niveles aparezca un número romano, deberá consultarse la nota correspondiente.
- d) Cuando la referencia al número romano se encuentre en la columna correspondiente al parámetro o sustancia, se entenderá que la misma se aplica a todos los niveles correspondientes al parámetro o sustancia de que se trata. Cuando dicha referencia aparezca en cualquiera otra columna, se entenderá su aplicación limitada a ese nivel en específico.

2.2 NORMATIVIDAD A NIVEL INTERNACIONAL

En Estados Unidos por decreto presidencial Nixon crea la Environmental Protection Agency (EPA) con el objeto de coordinar todas las actividades del control de la contaminación a nivel Federal, en 1972 se publicó la primer Legislación Federal que afectaba el tratamiento de agua residual, esto fué responsabilidad de la National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES), la cual permitía al Gobierno Federal la obtención de los datos necesarios para determinar la magnitud del problema de contaminación de agua residual y ser reportados a la EPA.

Debido a que la EPA fué creada bajo decreto presidencial en la década de los 70's esta adquiere la responsabilidad completa sobre el control de la contaminación, en 1977 emite una serie de regulaciones federales para controlar todas las actividades de contaminación en agua residual. En Enero de 1981, el Presidente Reagan revierte la tendencia del control que tenía la EPA a nivel Federal y son creadas oficinas estatales, las cuales son actualmente las encargadas de controlar y regular las actividades de contaminación.

A nivel federal la NPDES a emitido una serie de normas para los diferentes tipos de industrias. Como se menciona anteriormente las oficinas estatales son las encargadas de controlar y regular a las Industrias que se encuentran dentro de su jurisdicción tomando como base la normatividad a nivel federal y además tienen la autoridad de anexar parámetros que pudieran afectar el equilibrio ecológico. En el Código Federal de Regulaciones de EU (Code of Federal Regulations, CFR), N° 40 partes 400 a 424 se encuentran las tablas con los límites máximos permisibles.

El Código Federal de Regulaciones de EU (Code of Federal Regulations, CFR), publica los métodos de prueba que se deben utilizar a nivel federal para la determinación de contaminantes, ver tabla 2.4.

SECRETARÍA DE SALUD PÚBLICA
SECRETARÍA DE AGRICULTURA, GANADERÍA Y PESQUERÍA

PARÁMETROS Y UNIDADES	METODO	REFERENCIA (# METODO Y PAGINA)		
		EPA (1) (pagina)	METODOS ESTANDAR 15a. ED.	USGS. (2)
Bacteria				
1. Coliformes fecales (número por 100 ml)	MPN . tubo 5 . dilución 3, o filtración en membrana(MF) . un paso.	132	908 C	
2. Coliformes fecales en presencia de cloro (número / 100 ml)	MPN . tubo 5 , dilución 3, o MF, un paso	124	909	B 0050-77
3 Coliformes totales (número por 100 ml)	MPN : tubo 5 , dilución 3, o MF, uno o dos pasos.	114	908 A	
4. Coliformes totales en presencia de cloro (número / 100 ml)	MPN . tubo 5 . dilución . o MF, con enriquecimiento.	108	909 A	B 0025-77
		114	908 A	
5. Fecales streptococcus (número por 100 ml)	MPN , tubo 5 , dilución . o MF, o cuenta en placa.	111	909 (A + A.5c)	
		139	910 A	
		136	910 B	B. 0055-77
		143	910 C	

FUENTE: CFR, CAPÍTULO 40, PARTE 100. 1 JULIO DE 1991

(1) "Microbiological Methods for Monitoring the Environment, Water and Waste, 1978", EPA-600/6-78-017, US EPA

(2) Greeson, P.E., et al, "Methods for Collection and Analysis of Aquatic Biological and Microbiological Samples," Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Chapter 4, Laboratory Analysis, 1977

**TABLA 14
CONTAMINACIÓN**

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
1. Acidez como CaCO ₃ mg/l, electrométrico y punto final de fenoftaleína.	305.1	402 (4.a)	1067-82(E)	
2. A alcalinidad como CaCO ₃ mg/l, electrométrico o titulación colorimétrica a ph=4.5, manual o automatizada.	310.1	403	D 1067-82(B)	I-1030-84
	310.2			I-2030-84
3. Aluminio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	202.1	303C		I-3051-85
* AA horno de grafito	202.2	304		
4. Amoníaco (como N) mg/l, destilación manual a ph de 9.5 seguida por :				
* Nesslerization	350.2	417B	D 1426-79(A)	I-3520-84
* Titration	350.2	417D		
* Electrodo	350.3	417E ó F	D 1426-79(D)	
* Phenate automatizado.	350.1	417 G	D 1426-79(C)	I-4532-84
5. Antimonio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	204.1	303A		
* AA horno de grafito	204.2	304		
6. Arsénico total mg/l, digestión seguida por :				
* AA hidruros.	206.3	303E	D2972-84(B)	I-3062-84
* AA horno de grafito	206.2	304		
* Colorimétrico.	206.4	307B	D2972-84(A)	I-3060-84
7. Bario total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	208.1	303C		I-3084-85
* AA horno de grafito	208.2	304		
8. Berilio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	210.1	303C	D3645-84(A)	I-3095-85
* AA horno de grafito	210.2	304		

FUENTE : CFR. CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991

TABLA 24
CONTINUACION

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
9. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) mg/l	405.1	507		I-1578-78
10. Boro total mg/l, colorimétrico.	212.3	404 A		I-3112-85
11. Bromo mg/lit, volumétrico	320.1		D1246-82C	I-1125-84
12. Cadmio total mg/l, digestión seguida por				
* AA aspiración directa.	213.1	303 A ó B	D3557-84(A ó B)	I-3135-85
* AA horno de grafito	213.2	304		I-3136-85
* Colorimétrico.		310 B		
13. Calcio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	215.1	303 A	D511-84(B)	I-3152-85
* Volumétrico.	215.2	311 C	D511-84(A)	
14. Demanda de oxígeno bioquímico carbonoso (CBOD) mg/l		507 (5 e 6)		
15. Demanda Química de Oxígeno (COD) mg/l				
* Volumétrico	410.1	508 A	D1252-83	I-3560-84
* Espectrofotometría	410.4			I-3561-84
16. Cloruro mg/l				
* Volumétrico(nitrato de plata o de mercurio)	325.3	407 A-B	D512-81(A-B)	I-1183-84
* Colorimétrico.	325.2	407 D		I-2187-84
17. Cloro-total residual mg/l.	330.1	408 C	D1253-78A	
18. Cromo VI disuelto mg/l	218.4	303 B		I-1230-84
19. Cromo total mg/l, digestión seguida por				
* AA aspiración directa.	218.1	303 A	D1687-84(D)	I-3236-85
* AA extracción	218.3	303 B		
* AA horno de grafito	218.2	304		
20. Cobalto total mg/l, digestión seguida por				
* AA aspiración directa.	219.1	303 A ó B	D3558-84(A ó B)	I-3239-85
* AA horno de grafito.	219.2	304		

FUENTE: CFR, CAPÍTULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991

ANEXO 12
REFERENCIAS

PARAMETROS UNIDADES	REFERENCIA (Nº MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
21. Color para:				
• Colorimétrico (ADMI)	110,1	204 D		
• Platino Cobalto	110,2	204 A		I-1250-84
• Espectrométrico	110,3	204 B		
22. Cobre total mg/l, digestión seguida por:				
• AA aspiración directa.	220,1	303 A & B	D1688-84(D&E)	I-3270-85
• AA horno de grafito	220,2	304		
23. Cianuro total mg/l, destilación manual con dicloruro de magnesio seguida por:				
• Volumétrico.	335,2	412 D		
• Espectrofotometría	335,3		D2036-82(A)	I-3300-84
24. Cianuro disponible para cloración mg/l, destilación manual con dicloruro de magnesio seguida por titrimétrico espectrofotometría	335,1	412 F	D2036-82(B)	
25. Fluoruro total mg/l, destilación manual seguida por:				
• Electrodo	340,2	413 C	D1178-80(A)	
• Colorimétrico (ADMI)	340,3	413 E		
26. Oro total mg/l, digestión seguida por:				
• AA aspiración directa.	231,2	303 A		
• AA horno de grafito	231,2	304		
27. Dureza total como carbonato de calcio mg/l:				
• Colorimétrico automatizado	130,1			
• Volumétrico	130,2	314 B	D1126-80	I-1338-84
28. Hidrógeno (ión-ph) unidades de ph, electrodo automatizado.	150,1	423	D1293-84(A)	I-1588-84

FUENTE: CFR, CAPÍTULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991

**TABLA 1A
NORMATIVIDAD**

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
29. Iridio total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	235,1	303 A		
* AA horno de grafito	235,2	304		
30. Hierro total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	236,1	303 A ó B	D1066-84(C ó D)	I-3381-85
* AA horno de grafito	236,2	304		
31. Nitrógeno total kjeldahl (como N) mg/l, digestión y destilación seguida por :				
* Titration.	351,3	417 D	D3590-84(A)	
* Nesslerization	351,3	417 B	D3590-84(A)	
* Electrodo	351,3	417 E ó F		
* Fenato automatizado	351,1			I-4551-78
* Digestor semiautomatizado	351,2		D3590-84(A)	
* Potenciometría	351,4		D3590-84(A)	
32. Plomo total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	239,1	303 A ó B	D3559-84(A ó B)	I-3399-85
* AA horno de grafito	239,2	304		
33. Magnesio total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	242,1	303 A	D511-84(B)	I-4454-85
34. Manganesio total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	243,1			
* AA horno de grafito	243,2			
35. Mercurio total mg/l				
* Vapor frío, manual.	245,1	303 F	D3223-80	I-3462-84
* Vapor frío, automatizado.	245,2			

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
36. Molibdeno total mg/l, digestión seguida por: * AA aspiración directa. * AA horno de grafito	246,1 246,2	303 C 304		I-3490-85
37. Nickel total mg/l, digestión seguida por: * AA aspiración directa. * AA horno de grafito	249,1 246,2	303 A ó B 304	D1886-84(C ó D)	I-3499-85
38. Nitrato (como N) mg/l	325,1		D992-71	
39. Nitrato-Nitrito (como N) mg/l	353,3	418 C	D3887-85(B)	I-4545-84
40. Nitrito (como N) mg/l	354,1	419	D1254-87	
41. Gresas y aceites, totales mg/l, extracción gravimétrica	413,1	503 A		
42. Carbono organico total mg/l, combustión u oxidación.	415,1	505	D2676-85(A ó B)	
43. Nitrogeno orgánico(como N) mg/l. NT(Par. 41) - Nemoniacal(Par. 4)	1,2			
44. Orto fosfato (como P) mg/l, método del acido ascórbico. * Automatizado * Manual	365,1 365,1 365,2	424 G 424 G 424 F	D615-82(A)	I-4601-84 I-4601-84
45. Osmio total mg/l, digestión seguida por: * AA aspiración directa. * AA horno de grafito	225,1 225,2	303 C 304		
46. Oxigeno Disuelto mg/l, por electrodo.	360,2	421 B	D688-81(C)	I-1575-78
47. Placadio total mg/l, digestión seguida por: * AA aspiración directa * AA horno de grafito	253,1 253,2			
48. Fenol mg/l: destilación manual. * seguida por colorimetría manual.	420,1 420,2		D1783-80(A ó B)	

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1981.

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 18th ed.	ASTM	USGS (**)
49. Fosforo elemental mg/l, por cromatografía de gas.				
50. Fosforo total mg/l, digestión seguida por :				
* Reducción automatizada de Ac. Ascórbico	365,1	424 G		I-4600-84
* Digestor semiautomatizado	365,4			
51. Platino total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa	255,1	303 A		
* AA horno de grafito	255,2	304		
52. Potasio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa	258,1	303 A		I-3630-84
53. Sólidos totales mg/l, gravimétrico a 103-105 oC :	160,3	209 A		I-3750-84
54. Sólidos disueltos mg/l, gravimétrico a 180 oC :	160,1	209 B		I-1750-84
55. Sólidos suspendidos mg/l, gravimétrico a 103 - 105 oC con un prelavado.	160,2	209 C		I-3753-84
56. Sólidos sedimentables mg/l, gravimétrico o volumétrico	160,5	209 E		
57. Volátiles mg/l, gravimétrico.	160,4	209 D		I-3753-84
58. Rodio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa	265,1	303 A		
* AA horno de grafito	265,2	304		
59. Rutenio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa	267,1	303 A		
* AA horno de grafito	267,2	304		
60. Selenio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA horno de grafito	270,2	304		
* AA hidruros.	270,3	303 E	D3589-84 (A)	I-3667-84
61. Silice disuelta mg/l, 0.45 micron, filtración seguida por :				
* colorimetría	370,1	425 C	D659-80 (B)	I-1700-84

FUENTE: C.F.N. CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1981

TABLA 14
REFERENCIAS

PARAMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	METODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
62. Plata total mg/l, digestión seguida por:				
* AA aspiración directa.	272.1	303 A o B		I-3720-85
* AA horno de grafito	272.2	304		
63. Sodio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	273.1	303 A		I-3735-85
64. Conductividad eléctrica micro ohms/cm a 25 oC	120.1	205	D1125-82 (A)	I-1780-84
65. Sulfato como SO ₃ mg/l				
* gravimétrica	375.3	426 A o B	D516-82 (A)	
* turbidimétrica	375.4		D516-82 (B)	
66. Sulfuro como S , mg/l.				
* volumétrico.	376.1	427 D		I-3840-84
* colorimétrico (azul de metileno)	376.2	427 C		
67. Sulfito como SO ₃ , mg/l, volumétrico.	377.1	428 A	D1339-84 (C)	
68. Surfactantes mg/l, colorimétrico	425.1	512 B	D2330-82 (A)	
69. Temperatura oC, termométrico.	170.1	212		
70. Talio total mg/l, digestión seguida por	279.1	303 A		
* AA aspiración directa.	279.2	304		
* AA horno de grafito				
71. Tin total mg/l, digestión seguida por				
* AA aspiración directa.	282.1	303 A		I-3850-78
* AA horno de grafito	282.2	304		
72. Titanio total mg/l, digestión seguida por :				
* AA aspiración directa.	283.1	303 C		
* AA horno de grafito	283.2	304		
73. Turbidez, NTU, Nephelometric.	180.1	214 A	D1889-81	

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991

PARÁMETROS Y UNIDADES	REFERENCIA (# MÉTODO Y PÁGINA)			
	EPA 1974 (*)	MÉTODOS ESTÁNDAR 16th ed.	ASTM	USGS (**)
74. Vanadio total mg/l, digestión seguida por:				
• AA aspiración directa.	286,1	303 C		
• AA horno de grafito	286,2	304		
75. Zinc total mg/l, digestión seguida por				
• AA aspiración directa.	289,1	303 A o B	D1691-81(C ó D)	1-3900-85
• AA horno de grafito	289,2	304		
• colorimétrico		328 C		

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

**TABLA 7A
CONTINUACION**

PARÁMETROS	NÚMERO DE MÉTODO EPA		
	GC	GC/MS	HPLC
Acenafteno	610	625, 1625	610
Acenaftileno	610	625, 1625	610
Acridolín	603	624, 1624	
Acilonitrilo	603	624, 1624	
Antraceno	610	625, 1625	610
Benceno	602	624, 1624	
Bencidina		625, 1625	605
Benzoantraceno	610	625, 1625	610
Benzo (a) Antraceno	610	625, 1625	610
Benzo (a) Pireno	610	625, 1625	610
Benzo (g,h,i) Perileno	610	625, 1625	610
Benzo (k) Fluoranteno	610	625, 1625	610
Cloruro de bencilo.			
Benzil butil ftalato	606	625, 1625	
Bis (2 - cloroetoxi) metano.	611	625, 1625	
Bis (2 - cloroetil) eter.	611	625, 1625	
Bis (2 - etilhexil) ftalato.	606	625, 1625	
Bromodiclorometano.	601	624, 1624	
Bromoformo	601	624, 1624	
Bromometano.	601	624, 1624	
4 - Bromofenilfenil eter	611	625, 1625	
Tetracloruro de carbono.	601	624, 1624	
4 - Cloro - 3 - metilfenol.	604	625, 1625	
Clorobenceno.	601, 602	624, 1624	
Cloroetano.	601	624, 1624	
2 - Cloroetilvinil eter.	601	624, 1624	

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

**ANEXO
CONTINUACIÓN**

PARÁMETROS	NÚMERO DE MÉTODO EPA		
	GC	GC/MS	HPLC
Cloroformo.	601	624, 1624	
Clorometano.	601	624, 1624	
2 - cloronaftaleno	612	625, 1625	
2 - clorofenol.	604	625, 1625	
4 - clorofenilfeniléter.	611	625, 1625	
Criseno	610	625, 1625	610
Dibenz(a,h) Antraceno	610	625, 1625	610
Dibromoclorometano.	601	624, 1624	
1,2 - diclorobenceno.	601, 602, 612	624, 625, 1625	
1,3 - diclorobenceno.	601, 602, 612	624, 625, 1625	
1,4 - diclorobenceno.	601, 602, 612	625, 1624, 1625	
Diclobencidina		625, 1625	606
Diclorodiflorometano.	601		
1,1 - dicloroetano.	601	624, 1624	
1,2 - dicloroetano	601	624, 1624	
1,1 - dicloroetano.	601	624, 1624	
Trans - 1,2 dicloroetano.	601	624, 1624	
2,4 - diclorofenol.	604	625, 1625	
1,2 - dicloropropano.	601	624, 1624	
Cis - 1,3 - dicloropropano.	601	624, 1624	
Trans - 1,3 - dicloropropano.	601	624, 1624	
Diáltilalato.	606	625, 1625	
2,4 - dimetilfenol.	604	625, 1625	
Dimetilalato.	606	625, 1625	
Di-n-butiralato.	606	625, 1625	
Di-n-octiralato.	606	625, 1625	

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

**ANEXO
CONTINUACION**

PARÁMETROS	NÚMERO DE MÉTODO EPA		
	GC	GC/MS	HPLC
2,4 - dinitrofenol.	804	625, 1625	
2,4 - dinitrotolueno.	609	625, 1625	
2,6 - dinitrotolueno.	609	625, 1625	
Epicloridiano			
Etilbenceno.	602	624, 1624	
Fluoranteno	610	625, 1625	610
Fluoreno	610	625, 1625	610
Hexaclorobenceno.	612	625, 1625	
Hexaclorobutadieno.	612	625, 1625	
Hexaclorociclopentadieno.	612	625, 1625	
Hexacloroetano.	612	625, 1625	
Ideno (1,2,3 - cd) Pireno	610	625, 1625	610
Isaforona	609	625, 1625	
Cloruro de metileno.	601	624, 1624	
2 - metil - 4,6 - dinitrofenol.	604	625, 1625	
Naftaleno.	610	625, 1625	610
Nitrobenzeno.	609	625, 1625	
2 - nitrofenol.	604	625, 1625	
4 - nitrofenol.	604	625, 1625	
N - nitrosodimetilamina	607	625, 1625	
N - nitrosodi - n - propilamina.	607	625, 1625	
N - nitrosodifenilamina.	607	625, 1625	
2,2 - oxibis (1-cloropropano).	611	625, 1625	
PCB - 1016	608	625	
PCB - 1221.	608	625	
PCB - 1232.	608	625	

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

**TABLA 24
CONFIRMACIÓN**

PARÁMETROS	NÚMERO DE MÉTODO EPA		
	GC	GC/MS	HPLC
PCB - 1242	608	625	
PCB - 1248	608	625	
PCB - 1254	608	625	
PCB - 1260	608	625	
Pentaclorofenol.	604	625, 1625	
Fenantreno.	610	625, 1625	610
Fenol.	604	625, 1625	
Pireno.	610	625, 1625	610
2,3,7,8 - Tetraclorodibenzo - P - dioxin		613	
1,1,2,2 - Tetracloroetano.	601	624, 1624	
Tetracloroetano.	601	624, 1624	
Tolueno	602	624, 1624	
1,2,4 - Triclorobenceno.	612	624, 1624	
1,1,1 - Tricloroetano.	601	624, 1624	
1,1,2 - Tricloroetano.	601	624, 1624	
Tricloroetano.	601	624, 1624	
Triclorofluorometano.	601	624	
2,4,6 - Triclorofenol.	604	625, 1625	
Cloruro de Vinilo.	601	624, 1624	

(*) USEPA "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes" 1976

(**) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists" Methods Manual 14th. ed.

FUENTE: CFR, CAPITULO 40, PARTE 100, 1 JULIO DE 1991.

Los métodos de prueba que se consideraron en la realización de este trabajo publicados en Estados Unidos son:

- EPA 413.1 "DETERMINACION DE GRASAS Y ACEITES"
- EPA 410.4 "DETERMINACION DE LA DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO"
- EPA 350.2 "DETERMINACION DE NITROGENO AMONICAL"
- STANDARD METHODS 18ª EDICION (SM 18th) 5520, "DETERMINACION DE GRASAS Y ACEITES"
- SM 18th 5220, "DETERMINACION DE LA DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO"
- SM 18th 4500-NH₃ B-E, "DETERMINACION DE NITROGENO AMONICAL"

Estos métodos se encuentran en el apéndice D.

CAPÍTULO III

TIPOS DE PROCESOS DE TRATAMIENTOS DE AGUA RESIDUAL

III.- PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUA

Independientemente de su origen, el agua una vez usada, y transformada en agua residual es vertida a los sistemas de drenaje y colección para ser finalmente descargada en algún río u otro cuerpo receptor. Donde al entrar en contacto con factores físicos, químicos y biológicos propios del receptor empieza a sufrir una serie de transformaciones independientes de la actividad humana, que dieron como resultado final, hasta hace relativamente poco tiempo, su purificación natural. Este fenómeno es conocido como **autopurificación de las corrientes** y es el resultado de la acción conjunta de fenómenos físicos, químicos y biológicos.

No obstante, esta capacidad de autopurificación tienen un límite por encima del cual el cuerpo receptor ya no recupera sus condiciones originales, lo que da lugar a la **contaminación**; resultado de la gran cantidad de contaminantes que se agregan al agua y que transforman, paulatinamente los ríos en drenaje a cielo abierto.

Como alternativa para resolver dichos problemas y eliminar del agua los contaminantes se idearon, a principios de siglo, operaciones y procesos cuya característica fundamental es **acelerar los procesos naturales**.

Los contaminantes presentes pueden eliminarse por medios físicos, químicos y biológicos, como procesos unitarios o en conjunto, según las diversas combinaciones. El objetivo principal es el de **quitarles contaminantes hasta tenerlos dentro de ciertos límites que se consideran seguros para su posterior descarga**. Los parámetros y sus límites van a depender del tipo de proceso de donde provenga el agua. Así por ejemplo se enlistan a continuación una serie de tratamientos y el parámetro que se estaría removiendo:

TIPO DE TRATAMIENTO	PARÁMETRO REMOVIDO
Desbaste	Sólidos en suspensión
Mezclado	Sólidos en suspensión DQO
Floculación	SAAM Sólidos disueltos Sólidos en suspensión DQO
Sedimentación	Sólidos sedimentables
Flotación	Sólidos en suspensión
Filtración	Materia orgánica biodegradable
Adsorción	DBO
Lodos activados	DBO Sólidos orgánicos sedimentables

Los sistemas de tratamiento comprenden básicamente cuatro etapas principales:

TRATAMIENTO	MÉTODOS	PARÁMETRO REMOVIDO
PRIMARIO	Métodos Físicos	Sólidos sedimentables Sólidos suspendidos DBO (parte) DQO (parte)
SECUNDARIO	Métodos Químicos Métodos Biológicos	Sólidos suspendidos DBO soluble DQO soluble
TERCIARIO	Métodos Físicos Métodos Químicos	Salas DBO DQO Bacterias

PRETRATAMIENTOS

Antes de un tratamiento propiamente dicho, las aguas se someten generalmente a un pretratamiento que comprende un cierto número de operaciones físicas o mecánicas. Tiene por objeto separar del agua la mayor cantidad posible de las materias que, por su naturaleza crearían problemas en los tratamientos posteriores.

Las operaciones de pretratamientos son:

- Desbaste
- Dilaceración
- Desarenado
- Predecantación
- Desaceitado
- Desengrase
- Tratamiento de arenas y desechos

TRATAMIENTO PRIMARIO

Este tratamiento remueve los materiales suspendidos y flotantes que persistieron después del tratamiento preliminar. En esta fase se puede eliminar el 60% de los sólidos suspendidos mediante procesos físicos y/o químicos.

El tratamiento primario comprende principalmente las siguientes operaciones:

- Coagulación
- Floculación
- Sedimentación

- Flotación
- Neutralización
- Filtración

TRATAMIENTO SECUNDARIO

Su principal objetivo es la de reducir las concentraciones de materia orgánica disuelta y coloidal que no se eliminaron en el tratamiento primario.

Este tratamiento puede comprender los siguientes métodos químicos y/o biológicos:

- Tratamiento Anaeróbico
- Tratamiento Aerobio
- Oxidación - Reducción

TRATAMIENTO Terciario

Se emplea cuando se requiere reducir la concentración de contaminantes orgánicos y/o inorgánicos que no fueron eliminados a través de un tratamiento primario o secundario.

Generalmente el tratamiento terciario se aplica a las aguas residuales industriales, para propósitos específicos, como es la eliminación de nitrógeno, fósforo, metales pesados, etc. Este tipo de tratamiento involucra métodos físicos, químicos y/o biológicos. Dentro de las operaciones más comunes se encuentran:

- Adsorción
- Intercambio iónico

- Ultrafiltración
- Osmosis Inversa
- Membrana de Diálisis
- Cloración y Ozonización

Otros procesos de renovación terciaria de aguas residuales tales como la destilación, la extracción por solventes y la separación por espuma tienen aplicaciones específicas.

PARAMETROS INDICATIVOS DE LA CALIDAD DEL AGUA

En el PLAN MAESTRO DE TRATAMIENTO Y REUSO DEL AGUA de la DIRECCION GENERAL DE CONSTRUCCION Y OPERACION HIDRAULICA, publicado en 1981, uno de los principales objetivos a largo plazo es que la mayor parte del agua que se utiliza en las industrias sea agua tratada. Tal tratamiento puede ser muy simple o relativamente complejo, pero en muchos casos tiene una justificación técnica o económica. Actualmente se está utilizando agua potable en muchos procesos que no requieren de este tipo de calidad del agua, los efluentes de las plantas industriales presentan características en algunos casos muy diferentes a la del agua de entrada, esto se manifiesta claramente cuando aparecen manchas de aceite, espuma, residuos flotantes o cuando existe una turbiedad muy acentuada. Por otra parte quizá solamente se manifiesta a través de una disminución o alteración de la vida acuática, de la variación del sabor de la corriente receptora o de altas concentraciones de sustancias químicas de toxicidad relativa. Se pone mayor atención cuando se deteriora la calidad del agua por vertimiento de líquidos industriales resultando inadecuada para servir como abastecimiento de agua potable, como medios de vida para los peces y la vida salvaje, para la agricultura y usos recreativos, etc.

Ha sido difícil establecer criterios y patrones de control a todos los casos por que existe una localización muy variada de las plantas, por que las fuentes de agua son también muy diferentes, así como los procesos y las necesidades de establecer un determinado tipo de control.

Los contaminantes atribuibles directamente a los procesos industriales pueden dividirse en Físicos, Químicos y Radiactivos. Los criterios y los patrones normales para el control de la contaminación basados en las recomendaciones del Committee On Water Quality Criteria, que actúa através de sus subcomites, pueden ser examinados descomponiendo estos grandes tipos de contaminantes en los componentes más importantes que los integran.

-CONTAMINANTES FISICOS

- Color
- Temperatura
- Olor y sabor
- Turbiedad

-CONTAMINANTES QUIMICOS INORGANICOS

- pH
- Alcalinidad
- Sólidos disueltos totales
- Amoníaco
- Arsénico
- Bario
- Boro
- Cadmio
- Cloruros

- Cromo
- Cobre
- Hierro
- Plomo
- Manganeso
- Fósforo
- Selenio
- Zinc
- Nitratos y Nitritos
- Sulfatos y Sulfitos
- Cianuros
- Sólidos suspendidos (totales y volátiles)
- Sólidos totales (totales y volátiles)
- Sólidos sedimentables

-CONTAMINANTES QUIMICOS ORGANICOS

- Extractables en cloroformo
- Sustancias activas al azul de metileno
- Aceites y Grasas
- Pesticidas y Herbicidas
- Demanda Química de Oxígeno
- Demanda Biológica de Oxígeno

-CONTAMINANTES RADIATIVOS

- Alfa total
- Beta total
- Radio 226
- Estroncio 90

Los métodos de análisis para cada uno de los parámetros listados anteriormente se encuentran bien establecidos tanto en México como en Estados Unidos como se vio en el capítulo 2. Se han desarrollado instrumentos analíticos cada vez mejores con los cuales se pueden determinar estos parámetros.

Desde el punto de vista de contaminación se tendrían que analizar todos los parámetros, sin embargo, un análisis completo que comprenda todos estos sería muy costoso y en algunos casos innecesario, por ejemplo: una industria alimenticia tendría en sus efluentes prácticamente la misma cantidad de metales pesados que el agua de suministro, por lo tanto, es innecesario realizar estos análisis. En forma general en la mayoría de las industrias tanto para regulación como para control de sus plantas de tratamiento se tienen que conocer los siguientes parámetros: pH, materia orgánica (DQO y DBO), nutrientes (Nitrógeno y Fósforo), materia sedimentable (S. Sed.), suspendida (Sol. Susp.), en solución (Sol. Disueltos) y flotante (Grasas y aceites). Esto no quiere decir que los demás parámetros no sean importantes, sin embargo, hay que analizar cada industria y analizar los parámetros que nos pueden proporcionar información útil. Considerando lo anterior y analizando información proporcionada por diversos proveedores (HACH Y TECATOR) en la cual mencionan que sus equipos están en espera de ser autorizados por la EPA para el análisis de DQO (HACH), NITROGENO AMONIACAL Y GRASAS Y ACEITES (TECATOR), se decidió en el Laboratorio Central adquirir estos equipos para probar y montar las técnicas analíticas y que se tuviera un respaldo técnico y económico. A continuación en forma general se menciona la importancia de estos parámetros:

-DQO. Este parámetro mide en forma indirecta la cantidad de materia orgánica total que se encuentra en la muestra en términos de la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación a CO_2 y H_2O . No se puede diferenciar o definir el tipo o tipos de sustancias orgánicas ya que todas son medidas en conjunto.

- **GRASAS Y ACEITES.** La recomendación de que no haya aceite ni grasa en las aguas de suministro público se apoya en que incluso cantidades mínimas de estas sustancias comunican al agua un olor y un sabor desagradable, dejan marcas de suciedad en las instalaciones del tratamiento del agua, en las piscinas, en los depósitos de agua, en los embalses, etc. Por otra parte, los aceites recubren los filamentos de las branquias de los peces, produciéndoles asfixia aún en bajas concentraciones. Algunos aceites crudos contienen sustancias que son solubles en agua y que resultan altamente tóxicas para los peces. Estos también pueden recubrir a las algas y causar su muerte, haciendo lo mismo con el plactón y los organismos que viven en los fondos marinos. Las películas de aceite pueden dificultar la aereación y la fotosíntesis y destruir la vida de los insectos acuáticos. Cangrejos de un peso de 35 a 38 g mueren en un plazo de 18 a 60 hrs. cuando se producen concentraciones de aceite de 5 a 50 mg/l, algo parecido ocurre en otros organismos acuáticos pequeños.

El aceite es tóxico, especialmente para los pájaros y otras especies de vida acuática; corta la postura de los huevos y la incubación de los mismos e incluso destruye los compuestos normales que facilitan la impermeabilidad al agua de las plumas y la piel.

Los efectos de la contaminación del aceite se deben en gran medida a los residuos procedentes de las refinerías, de la lubricación de la maquinaria de las plantas industriales, los procesos de transformación del sebo, las gasolineras, etc.

- **NITROGENO AMONICAL.** El amoníaco es un subproducto de muchos procesos industriales, se produce en grandes cantidades en la destilación de carbon para obtener gas, coque y otros compuestos utilizados en la fabricación de sustancias químicas que intervienen en los procesos típicos de las industrias textil y química. En dichos procesos se procura recuperar la mayor parte del amoníaco contenida en el agua residual que resulta de estos procesos y se

eleva hasta valores mayores de 1 mg/l de NH_3 . Los productos residuales consisten principalmente en amoníaco no combinado, en cianuro, en sales de tiocianato y en compuestos aromáticos.

Es posible reducir en forma eficaz el amoníaco mediante tratamientos biológicos, las concentraciones más bajas pueden ser descargadas en un planta de tratamiento secundario donde se consume el amoníaco en el proceso biológico; en los casos en los que no existe suficiente sustancia nutritiva puede ser necesario fósforo para conseguir una reducción efectiva del amoníaco.

El criterio permisible que impera respecto de la cantidad de amoníaco que puede contener el agua potable se ha estimado en 0.5 mg/l. El criterio deseable es el de que contenga menos de 0.01mg/l. Una cantidad excesiva de amoníaco exige la utilización de una mayor cantidad de cloro si se quiere conseguir una depuración eficaz.

La vida acuática expuesta a niveles de 1 mg/l de amoníaco puede extinguirse por asfixia debido a la escasez de oxígeno en la sangre.

MUESTREO

El objetivo del muestreo es coleccionar una pequeña porción de material para ser transportada y manipulada convenientemente en el laboratorio. Esta porción de material (muestra) deberá ser representativa del sitio a muestrear. Cabe mencionar que el muestreo tiene una gran importancia con respecto a los resultados obtenidos de una serie de análisis realizados a una muestra; ya que si alguna de las actividades del muestreo (recolección, preservación y traslado) no se realiza correctamente, ningún análisis efectuado tendrá validez alguna.

La preservación tiene la función de retardar los cambios químicos y biológicos en la muestra desde la toma hasta el análisis en el laboratorio.

En el caso de Nitrógeno Amoniacal y DQO se colectan en un recipiente de plástico de 250 ml y se les adiciona 0.2 ml de ácido sulfúrico concentrado con el objeto de bajar el pH a 2 o menor.

Para la determinación de grasas y aceites la muestra se debe recolectar en recipientes de vidrio de boca ancha y tapa de teflon, evitando el derramamiento en las paredes del recipiente. Es muy importante cuidar que la muestra sea representativa, ya que las características de las grasas y aceites es agruparse en las superficies de los cuerpos de agua formando nates. En caso de grasas y aceites flotantes, la muestra se toma únicamente de la película superficial del agua y en aceites emulsionados, la muestra se toma de 20 a 30 cm. Colectar un litro de muestra y adicionar 5 ml de ácido clorhídrico para preservar la muestra.

Las muestras reales (muestras de agua residual) que se analizaron para los tres parámetros fueron tomadas en varios de los canales que se encuentran en la Ciudad de México (Gran canal, Canal de Chalco, etc.) y en diferentes puntos, por lo tanto, las muestras reales que se corrieron no corresponden a una sola muestra ni a un sitio de muestreo en particular, el objetivo de realizar estas muestra reales es para comparar los resultados obtenidos con los dos métodos (el tradicional y el que se desea implantar). Estos datos se encuentran en cada uno de los métodos de los capítulos siguientes, cabe aclarar que para los métodos tradicionales únicamente se presentan los resultados ya que son estos los que actualmente se realizan y corresponden a las Normas Mexicanas descritas en el apéndice D.

CAPÍTULO IV
DETERMINACIÓN DE DQO

4. DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

4.1 ASPECTOS GENERALES

En la Ciudad de México los contaminantes en aguas residuales son usualmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo generalmente impráctico obtener un análisis químico completo de la mayoría de las aguas residuales:

La demanda química de oxígeno (DQO) es una prueba ampliamente usada como un medio de medición de la contaminación orgánica del agua doméstica e industrial. Esta prueba permite medir estos materiales contaminantes, en términos de la cantidad total de oxígeno requerido para su oxidación a bióxido de carbono y agua. Esto se basa en el hecho de que todos los compuestos orgánicos, con algunas excepciones, pueden ser oxidados por la acción de "agentes oxidantes fuertes" en condiciones ácidas. Cuando el agua residual contiene únicamente disponible materia orgánica para alimentación bacterial y no materia tóxica, la prueba de DQO proporciona un buen estimado de los valores de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

Existen actualmente dos métodos de análisis cuyo fundamento teórico es el mismo:

a) **Reflujo Abierto:** En este método la muestra es colocada en un aparato de digestión Friedrich, en el cual los compuestos volátiles tendrían poco contacto con la solución digestora ya que estos escaparían por el refrigerante.

b) **Reflujo Cerrado:** En este método la muestra es colocada en un tubo con tapón de rosca con recubrimiento de teflón, en este caso los compuestos volátiles estarían mayor tiempo en contacto con la solución digestora que el método anterior.

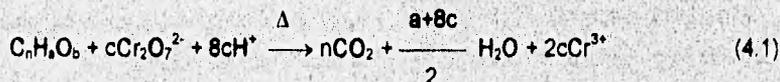
Actualmente en el Laboratorio Central se analiza por el método de reflujo abierto, sin embargo, se pretendía cambiar al método de reflujo cerrado, por lo tanto se hizo la evaluación del método a reflujo cerrado.

Para muestras de agua residual y agua renovada pueden tenerse dos valores de DQO, la DQO total y la DQO soluble, la DQO total es de la muestra tal y como es recolectada, y la DQO "soluble" que es el valor de DQO de la muestra que ha sido filtrada a través de una membrana con poro de 0.45 μm de diámetro, obteniéndose para el análisis un líquido sin materia suspendida y completamente translúcido.

4.2. FUNDAMENTO TEÓRICO

La prueba estándar para la determinación de la DQO utilizando dicromato de potasio es ampliamente usada para la estimación de la concentración de materia orgánica en aguas residuales. La prueba es realizada por calentamiento bajo condiciones de reflujo con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4), por un período de dos horas. La materia orgánica en la muestra es oxidada y como resultado, el dicromato es consumido y la coloración amarilla es reemplazada por una coloración verde. El sulfato de plata es adicionado como catalizador.

La reacción involucrada puede ser representada de manera general de la siguiente manera:



Donde:

$$c = \frac{2}{3} n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Se mide por titulación el dicromato de potasio remanente o por determinación colorimétrica el verde crómico producido. El método de titulación es más exacto cuando las muestras quedan turbias después de la digestión, pero más laborioso. El método colorimétrico, es más rápido, fácil, y en la mayoría de los casos suficientemente preciso y exacto como el método de titulación.

Ciertos iones inorgánicos pueden ser oxidados bajo las condiciones de la prueba DQO y pueden ser causa de resultados erróneos. Los cloruros causan la mayoría de los problemas debido normalmente a su alta concentración en muchas de las aguas residuales. Los cloruros son oxidados por el dicromato de acuerdo a la siguiente ecuación:

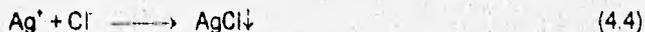


Esta interferencia es prevenida por la adición de sulfato de mercurio (HgSO_4) a la mezcla procurando tener una proporción de 10:1 de HgSO_4 : Cl^- . El Hg^{2+} se combina con Cl^- para formar cloruro de mercurio (HgCl_2), el cual es esencialmente no ionizado. Esto corresponde a la siguiente reacción química:



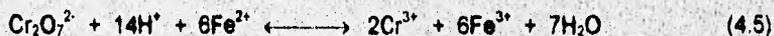
Ciertos compuestos orgánicos, particularmente ácidos de bajo peso molecular, no son oxidados por el dicromato sin la presencia de un catalizador. Se ha encontrado que los iones de plata actúan efectivamente como catalizador. Si la cantidad de HgSO_4 adicionada

es insuficiente, el exceso de Cl^- precipita como cloruro de plata (AgCl), conduciendo erróneamente a valores bajos para la prueba de DQO. Esto corresponde a la siguiente reacción química:

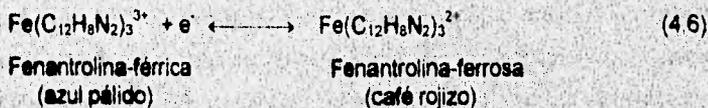


El sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es usado por el método de la titulación. Ordinariamente el sulfato ferroso amoniacal se descompone con el tiempo, debido a la oxidación con aire, lo que hace necesaria su diaria estandarización.

El procedimiento recomendado es enfriar la muestra después de las dos horas de digestión con dicromato de potasio, adicionar dos gotas de indicador ferroin y titular con la solución estándar del sulfato ferroso amoniacal hasta que se obtiene un color café rojizo. El punto final es muy claro. El color café rojizo correspondiente al punto final es debido a la formación de un complejo del ión ferroso con fenantrolina. La ecuación (4.5) corresponde a la oxidación del sulfato ferroso amoniacal por el dicromato:



La ecuación (4.6) corresponde a la formación del complejo fenantrolina-ion ferroso el cual toma lugar luego que todo el dicromato es reducido a Cr^{3+} y por tanto una pequeña adición más de sulfato ferroso amoniacal resulta en un exceso del ion hierro II. La reacción correspondiente es la siguiente:



La reproductibilidad de la prueba de DQO es afectada por el tiempo de reflujo. Los valores de DQO obtenidos se incrementan con el tiempo de reflujo hasta aproximadamente 7 horas y entonces permanecen esencialmente constantes. Un tiempo de reflujo práctico de dos horas en el cual se tiene del 96 al 99 % del valor de las 7 horas es recomendado en "Standard Methods.." (Apha, 1992).

Varias pruebas de DQO rápidas han sido propuestas implicando digestión con dicromato por períodos más cortos de tiempo. En una de estas técnicas, el agua residual es digerida con solución de dicromato de potasio-ácido sulfúrico- sulfato de plata a 165 °C por 15 minutos, la solución es diluida con agua destilada y titulada con sulfato ferroso amoniacal, como en el método estándar. En esta prueba, los valores de DQO obtenidos para agua doméstica corresponden a aproximadamente el 65% del valor obtenido por el método estándar. Para otras aguas residuales, la relación entre el método rápido y el método estándar varía dependiendo de la procedencia del agua residual.

4.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO

A continuación se enlistan los materiales y equipo necesario para llevar a cabo la realización de esta técnica. Debe considerarse que la calidad de dichos materiales puede influir en los datos de precisión, exactitud y límite de detección.

Material

- Tubos para reactor HACH (Viales de 16 x 100 mm)
- Pipetas de 2 ml
- Una bureta de 50 ml
- Dos buretas automáticas de 25 ml, color ámbar

- Un dosificador
- Tubos de ensayo de 16 x 150 mm, PYREX ó P.K.
- Tubos de ensayo de 22 x 200 mm, PYREX ó P.K.
- Barras pequeñas para agitación con cubierta de teflón
- Frasco gotero
- Soporte universal
- Pinzas de tres dedos con nuez y pinzas para bureta
- Material usual de laboratorio (vasos de precipitados, matraz aforado, etc.)
- Placa de agitación

Equipo

- Espectrofotómetro Marca Milton Roy Company, Modelo Spectronic 21
- Balanza analítica Marca Sartorius, Modelo A 120 S
- Reactor para DQO, marca HACH, Modelo 45600.

Con la siguiente descripción:

El reactor para DQO modelo 45600 es una incubadora de baño seco con 25 orificios que proporciona una temperatura de 150°C requerida para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Además de los requerimientos para DQO este modelo proporciona el tiempo de reacción así como ajuste de temperatura. En el modo de digestión para DQO, el switch de temperatura es colocado en la posición de 150°C y la temperatura es mantenida con $\pm 2^\circ\text{C}$ de diferencia.

En modo de temperatura ajustable (100 - 150 °C), el instrumento puede ser usado para digestión de otras muestras que requieren temperatura de incubación (como la determinación de nitrógeno de nitratos). Un reloj de dos y media horas está incorporado para aplicaciones donde debe fijarse el tiempo de digestión, cuando esta característica es

empleada, al final del tiempo de digestión suena una alarma y el aparato puede o no apagarse automáticamente dependiendo del modo en el cual se encuentre el "timer". La operación y el mantenimiento de este equipo se describe en el apéndice B.

Reactivos

a) Solución digestora estándar de dicromato de potasio 0.0167 M.

Adicionar a aproximadamente 500 ml de agua destilada 4.913 gramos de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), grado estándar primario, previamente secado a $103^\circ C$ por dos horas, agregar cuidadosamente 167 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y 33.3 gramos de sulfato de mercurio ($HgSO_4$), disolver, enfriar a temperatura ambiente y aforar a 1000 ml.

Para conocer la molaridad exacta del dicromato de potasio, realizar los siguientes cálculos:

$$M = \frac{w}{294.19 \times VA} \quad (4.7)$$

Donde

w = Cantidad pesada de $K_2Cr_2O_7$, gramos

294.19 = Peso molecular del $K_2Cr_2O_7$

VA = volumen de aforación, litro

M = molaridad del $K_2Cr_2O_7$, moles/litro

b) Solución digestora estándar de dicromato de potasio 0.00167 M.

Disolver 0.4913 g de dicromato de potasio en 500 ml de agua destilada, previamente secado a $103^\circ C$ por dos horas, adicionar 33.3 g de $HgSO_4$ y agregar cuidadosamente

167 ml de ácido sulfúrico concentrado, enfriar a temperatura ambiente y aforar a 1000 ml. Calcular la molaridad exacta con la ecuación (4.7)

c) Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata.

Adicionar sulfato de plata (AgSO_4) grado técnico o reactivo (cristales o polvo) a ácido sulfúrico concentrado a razón de 5.5 g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Kg H}_2\text{SO}_4$. Dejar reposar por uno o dos días para disolver el AgSO_4 .

NOTA: Para un litro de H_2SO_4 concentrado pesar 10.12 g de Ag_2SO_4 y disolver.

d) Solución indicadora de ferroín.

Disolver 1.485 gramos de 1,10-fenantrolina monohidratada y 695 mg de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada y diluir a 100 ml.

e) Solución estándar de sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0.02 N.

Disolver 7.84 g de sulfato ferroso amoniacal deshidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en aproximadamente 500 ml de agua destilada, adicionar 20 ml de H_2SO_4 concentrado, enfriar y aforar a 1000 ml. Estandarizar diariamente con solución de digestión de la siguiente manera:

Adicionar a un tubo de 22 x 200 mm, 2 ml de reactivo de digestión con pipeta volumétrica, 3 ml de ácido sulfúrico concentrado y 2 ml de agua destilada, enfriar el tubo a temperatura ambiente, adicionar dos gotas de indicador ferroín y una pequeña barra de agitación y titular sobre una placa de agitación a alta velocidad.

Normalidad de la solución de sulfato ferroso amoniacal:

$$N_{\text{SFA}} = \frac{V \times M \times 6}{VT} \quad (4.8)$$

Donde:

V = volumen de reactivo de digestión, ml

M = Molaridad del $K_2Cr_2O_7$

6 = Equivalente/mol del $K_2Cr_2O_7$

VT = Volumen de SFA usado en la titulación, ml

f) Solución 0.004 N de sulfato ferroso amoniacal.

Diluir 200 ml de solución estándar de sulfato ferroso amoniacal 0.02 N a 1000 ml.

g) Ácido sulfámico.

Requerido solamente si la interferencia de nitritos va a ser eliminada. Debido a que las concentraciones de nitritos raramente exceden de 1 a 2 mg de $N-NO_2/l$, la interferencia es considerada insignificante y usualmente es ignorada. Para eliminar una interferencia significativa debida a $N-NO_2$ presente en el volumen de muestra usado, adicionar 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $N-NO_2$ presente en la muestra. Adicionar la misma cantidad de ácido sulfámico para el testigo.

h) Solución estándar de biftalato de potasio (BP).

Secar BP ($HOOC_6H_4COOK$) a peso constante a $120^\circ C$. Disolver 476.2 mg en agua destilada y diluir a 1000 ml. El BP tiene una DQO teórica de 1.176 mg O / mg, BP en esta solución tiene una DQO teórica de 560 mg O/l. Esta solución es estable en refrigeración hasta por tres meses en ausencia de desarrollo biológico visible.

i) Solución digestora estándar de dicromato de potasio 0.0347 M.

Adicionar a aproximadamente 500 ml de agua destilada 10.216 gramos de dicromato de potasio grado estándar primario, previamente secado a $103^\circ C$ por dos horas, 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y 33.3 gramos de sulfato mercurico. Disolver, enfriar a temperatura ambiente y afiorar a 1000 ml.

Procedimiento

Enseguida se describen el método de titulación y el método colorimétrico para la determinación de la demanda química de oxígeno. El procedimiento de digestión es necesario para ambos casos, con la elección del método de medida final para el análisis. El método colorimétrico es el más simple de los dos, pero el método de titulación debe ser empleado si hay turbidez después de la digestión.

Tanto para la DQO total como para la DQO soluble el procedimiento de análisis es el mismo.

Procedimiento de digestión

Precalentar el reactor en el modo de 150°C aproximadamente 30 minutos antes de comenzar la digestión. Colocar el switch de poder en el No. 1, el switch timer en la posición de ∞ y el switch de temperatura en el modo de 150°C.

Agitar perfectamente la muestra (si la muestra no es homogeneizada adecuadamente, pueden obtenerse resultados erróneos), colocar 2 ml (un ml como mínimo) de la muestra en un tubo de ensaye (vial) para digestión HACH (pueden emplearse también tubos de ensaye de 16x150 mm PYREX o P.K. con tapón de roca, pero cuando se introduzcan al reactor, o se retiren del mismo, deben manejarse con mucho cuidado ya que son más frágiles que los tubos HACH) y adicionar 2 ml de reactivo de digestión 0.0167 M, si se toma un ml de muestra, completar a 2 ml con agua destilada. Introducir los tubos en un baño de agua fría y agregar cuidadosamente 3 ml de reactivo de ácido sulfúrico-sulfato de plata, una capa de ácido puede formarse bajo la capa de la solución muestra-reactivo de digestión. Sacar los tubos del baño de agua, cerrar bien los tubos con los tapones e invertir cada uno varias veces para mezclar perfectamente. El mezclado debe ser perfecto

para prevenir calentamiento local en el fondo del tubo y posible reacción explosiva. Colocar con cuidado los tubos en el bloque digestor y reflujar por dos horas, el reflujo comienza cuando el indicador de calentamiento inicia el ciclo encendido-apagado, ajustar el switch timer en la posición TIMER y el indicador de tiempo en la posición de 120 minutos. Después de sonar la alarma indicadora de finalización de la digestión, esperar 20 minutos, sacar los tubos y colocarlos en una gradilla, enfriar a temperatura ambiente (puede emplearse un baño de agua fría). Para la medición final puede emplearse cualquiera de los dos métodos; el método por titulación y el método por colorimetría, ambos se describen a continuación.

a) Medición Final por el Método de Titulación.

Una vez que los tubos están a temperatura ambiente, después de seguir el procedimiento de digestión, quitar los tapones de los tubos y transferir el contenido de cada tubo HACH a otro tubo más grande (22x200 mm), enjuagar el tubo de reacción con aproximadamente 2 ó 3 ml de agua destilada. Adicionar dos gotas de ferroín y una pequeña barra de agitación magnética cubierta con teflón y agitar sobre una placa de agitación mientras se titula con SFA 0.02N. El punto final se denota por el cambio de azul verdoso a café rojizo, sin embargo, el azul verdoso puede reaparecer después de dos horas. En cada lote de muestras introducidas al reactor, correr un blanco conteniendo los reactivos y un volumen de agua destilada igual al volumen de muestra.

Cálculos

$$\text{DQO como mg-O}_2\text{/l} = \frac{(\text{A-B}) \times \text{N} \times 8 \times 1000}{\text{ml de muestra}} \quad (4.9)$$

Donde:

A = ml de SFA utilizados para el blanco

B = ml de SFA utilizados por la muestra

N = normalidad del SFA

8 = peso equivalente del oxígeno

1000 = factor de dilución

Para muestras en las cuales el valor de DQO sea menor a 20 ppm debe emplearse el reactivo de digestión 0.00167 M en lugar del 0.0167 M indicado en el procedimiento de digestión y la titulación debe realizarse con sulfato ferroso amoniacal 0.004 N. Tanto para la digestión como para la titulación el procedimiento es el descrito, únicamente cambia la concentración del reactivo de digestión y del SFA.

b) Medición Final por el Método Colorimétrico

Seguir el procedimiento de digestión indicado anteriormente cambiando únicamente el reactivo de digestión por el de 0.0347 M.

Cuando los tubos ya estén fríos después de la digestión, invertir varias veces cada tubo y permitir que los sólidos suspendidos remanentes se sedimenten, leer la absorbancia a 600 mm de longitud de onda.

En el caso de concentraciones de DQO menores de 100 mg/l, se deberá cambiar el reactivo de digestión y la lectura espectrofotométrica se hará a 420 mm de longitud de onda (HACH, 1989).

- Curva de calibración para DQO de 0-1000 ppm

Preparar los patrones de DQO con biftalato de potasio de la siguiente manera:

Solución estándar: Secar biftalato de potasio (BP) a peso constante a 120 °C. Disolver 850 mg en agua destilada y diluir a 1000 ml. Esta solución tiene una DQO teórica de 1000 mg O₂/l, y es estable en refrigeración hasta por tres meses. Numerar matraces de 100 ml del 0 al 10 y colocar 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ml de la solución estándar, respectivamente, aforar todos los matraces.

Los matraces 0 y 10 corresponden al blanco y al estándar sin diluir. Seguir el procedimiento de digestión, esperar a que se enfrien los tubos invertir varias veces cada tubo y permitir que los sólidos suspendidos remanentes se sedimenten, leer la absorbancia a 600 nm de longitud de onda, y completar el cuadro con las absorbancias. Realizar un ajuste por mínimos cuadrados de la curva resultante al trazarla, colocando en el eje de las abscisas los mg de DQO/l y en el eje de las ordenadas la absorbancia (A). El coeficiente de correlación debe ser $r = 0.9990$ como mínimo.

Cálculos

$$\text{DQO mg/l} = \frac{A - b}{m} \cdot F_d \quad (4.10)$$

Donde:

A = Absorbancia de la muestra

b = la ordenada al origen de la curva de calibración

m = pendiente de la curva de calibración

F_d = factor de dilución = volumen de aforo / volumen de muestra.

Se deberá correr una curva de calibración cada vez que alguno de los reactivos sea preparado.

4.4 RESULTADOS

En el apéndice A aparecen las ecuaciones y definición de cada término empleado a continuación.

Precisión.

Para el cálculo de exactitud y precisión del método se preparó una solución estándar de Bifalato de Potasio de 560 mg/l y se analizó 20 veces, se eligió esta concentración debido a que es el promedio de los valores de las muestras que ingresaron al Laboratorio Central durante tres meses.

De la Tabla 4.1 se tiene que la desviación estándar para el método de reflujo cerrado, en la determinación de la DQO es de 4.79.

Desviación relativa o Coeficiente de Variación

De la Tabla 4.1 se tiene:

$$CV = 100 \times \frac{4.79}{557.3} = 0.86$$

Error relativo

En la Tabla 4.1, en la última columna se presentan los datos de error relativo para cada uno de los valores obtenidos durante esta experimentación.

Exactitud

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 4.1 se tiene el siguiente resultado:

$$\% \text{ recuperación} = (557.3/560) \times 100 = 99.52$$

Límite de Confianza

De la Tabla 4.1 se tiene:

$$LC \ 95\% = 557.3 \pm 1.96 (4.79) = (547.91 - 566.69)$$

Límite de Detección del método

Una vez determinadas la precisión y la exactitud del método el siguiente paso es determinar el límite de detección del método.

En la Tabla 4.2 se presentan los datos obtenidos cuando se empleo una muestra sintética con valor nominal de 5.217 mg/l tomada de ampollitas de la EPA obteniéndose lo siguiente:

$$L.D.M = \frac{5.217 \times 3.14 (0.9745)}{5.04} = 3.16 \text{ mg DQO/l}$$

Factores de Correlación

Cuando se implementa un nuevo método es necesario compararlo con el que se realiza actualmente en muestras reales y de esa manera observar su comportamiento. En este caso el método de reflujó abierto es el método que se realiza actualmente y el que se propone implementar es el de reflujó cerrado. Por ello se realizó una serie de pruebas en las cuales se determinó por ambos métodos los valores de DQO, tanto total como soluble, para muestras de agua residual.

En las Tablas 4.3, y 4.4 así como las gráficas 4.1 y 4.2 se muestran los datos para DQO total y soluble para agua residual,

Al inicio del procedimiento se mencionaron dos métodos diferentes de cuantificación después del proceso de digestión, es por ello que se realizó una curva de calibración, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.5 y en la gráfica 4.3, en la que se observa el comportamiento lineal con $r = 0.999$.

TABLA 4.1
EXACTITUD Y PRECISIÓN
DETERMINACIÓN DE DQO POR MUESTRO CERRADO
CONDICIONES POR TITULACIÓN

VALOR NOMINAL = 560 mg/l

MUESTRA	DQO OBTENIDO (mg/l)	ERROR (%)
1	548	1.66
2	558	0.12
3	548	1.66
4	558	0.12
5	558	0.12
6	558	0.12
7	548	1.66
8	558	0.12
9	558	0.12
10	560	2.09
11	558	0.12
12	558	0.12
13	558	0.12
14	558	0.12
15	558	0.12
16	558	0.12
17	558	0.12
18	558	0.12
19	558	0.12
20	563	0.12
PROMEDIO OBTENIDO	557.3	
DESVIACIÓN ESTANDAR	4.79	



VALOR NOMINAL = 5.217 mg O / l

MUESTRA	DQO OBTENIDO (mg/l)
1	5.37
2	4.60
3	5.37
4	5.37
5	3.07
6	6.13
7	5.37
PROMEDIO OBTENIDO	5.04
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0.9745
LÍMITE DE DETECCIÓN	3.1673

TABLA A.1
DETERMINACIÓN DEL DQO TOTAL POR EL MÉTODO DE REFLUJO ABIERTO Y CERRADO
(mg/l)

MUESTRA	REFLUJO CERRADO	REFLUJO ABIERTO
1	41.6	59
2	104	104
3	146	133
4	146	133
5	156	218
6	156	156
7	156	157
8	156	218
9	156	187
10	156	140
11	208	212
12	242	253
13	263	302
14	281	265
15	388	381
16	408	409
17	411	404
18	434	401
19	451	488
20	503	456
21	551	588
22	554	547
23	590	550
24	748	676
25	768	629

GRAFICA 4.1
CORRELACION DE DQO TOTAL PARA AGUA RESIDUAL POR
REFLUJO ABIERTO Y REFLUJO CERRADO

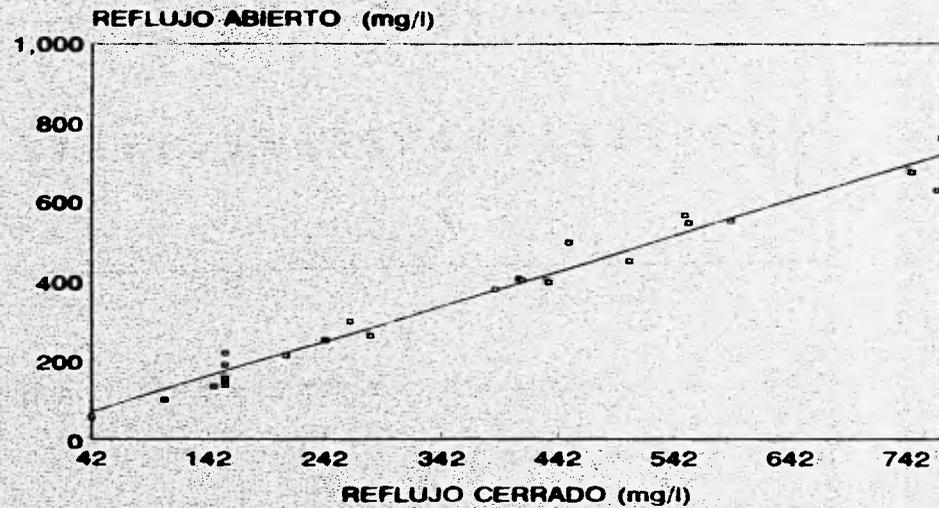


TABLA 64
CORRELACIÓN DE DQO SOLUBLE PARA AGUA RESIDUAL
POR REFLUJO ABIERTO Y REFLUJO CERRADO
(mg/l)

MUESTRA	REFLUJO CERRADO	REFLUJO ABIERTO
1	33	32
2	41	56
3	49	60
4	49	61
5	53	60
6	57	44
7	57	52
8	57	36
9	66	68
10	66	48
11	66	64
12	66	68
13	66	40
14	66	78
15	66	40
16	74	64
17	74	53
18	82	61
19	82	76
20	86	64
21	90	76
22	90	72
23	98	88
24	98	108
25	98	80

GRAFICA 4.2
CORRELACION DE DQO SOLUBLE PARA AGUA RESIDUAL POR
REFLUJO ABIERTO Y REFLUJO CERRADO

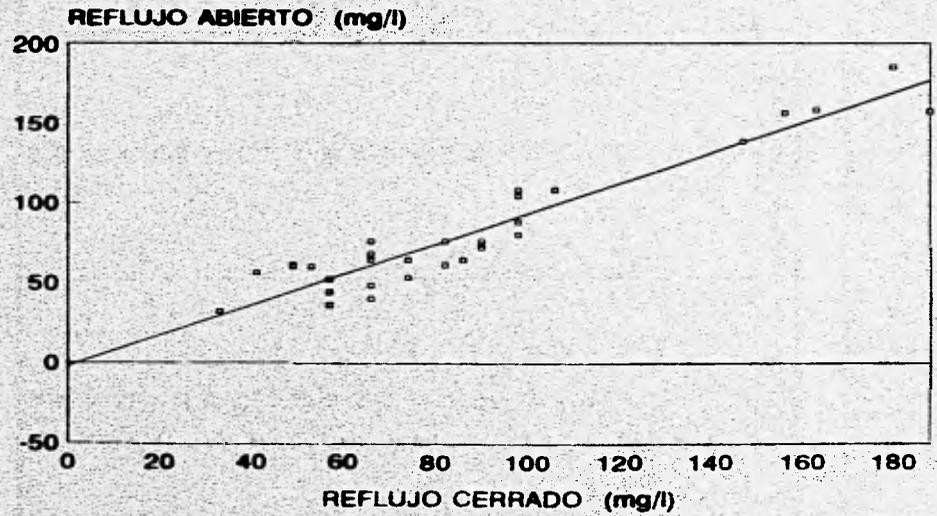
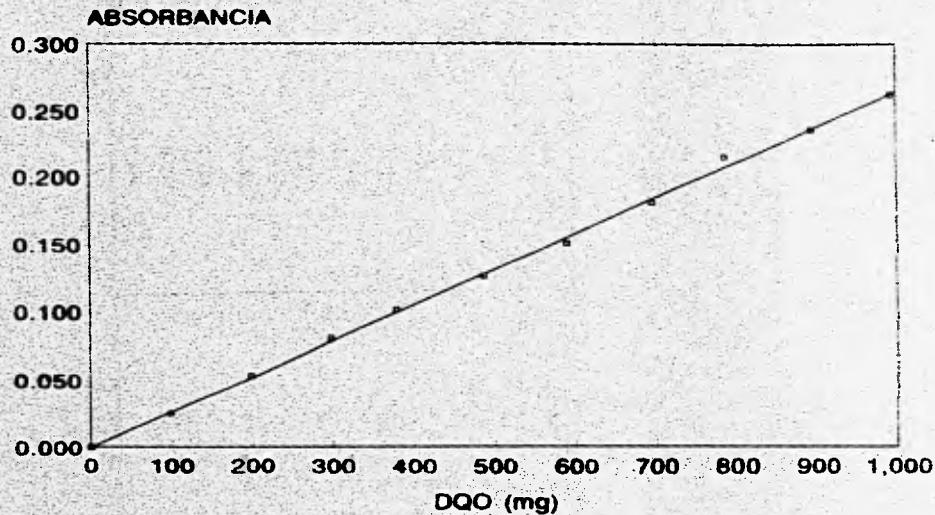


TABLA 42
CONVERSIONES DE DQO POR MUESTRO CERRADO
DE 100 ml A 10 ml POR EL METODO

MUESTRA	DQO (mg/l)	ABSORBANCIA
	0.0	0.000
1	99.4	0.025
2	198.8	0.054
3	298.0	0.081
4	398.0	0.102
5	497.0	0.127
6	590.0	0.152
7	686.0	0.181
8	787.0	0.210
9	895.0	0.236
10	904.0	0.262
11		

GRAFICA 4.3
DETERMINACION DE DQO POR REFLUJO CERRADO. TECNICA DE
CUANTIFICACION POR COLORIMETRIA (CURVA DE CALIBRACION)



4.5 ANÁLISIS DE COSTOS

Se calculó el costo directo de la determinación de DQO por refluo abierto y por refluo cerrado (actualizados a julio de 1995), considerando los siguientes rubros:

- Reactivos
- Consumibles
- Materiales
- Equipo
- Mantenimiento
- Personal.

El cálculo se hizo considerando un lote de 50 muestras por día y se consideró que la mitad (25) son DQO total y la otra mitad (25) son DQO soluble; por lo tanto los costos que aquí se mencionan son válidos para 50 determinaciones por día.

El desglose de los costos para DQO total por ambos métodos se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 4.6. Costos de Reactivos

Tabla 4.7. Costos de Materiales

Tabla 4.8. Costos de Equipo y Mantenimiento

Tabla 4.9. Costos de Personal

Tabla 4.10. Análisis de Tiempos y Movimiento.

Tabla 4.11. Costo Total.

Para el caso de DQO soluble se tienen las tablas:

Tabla 4.12 Costos de Reactivos

Tabla 4.13 Costos de Materiales

Tabla 4.14 Costos de Equipo y Mantenimiento

Tabla 4.15 Costos de Personal

Tabla 4.16 Análisis de Tiempos y Movimientos

Tabla 4.17 Costo total

Como puede observarse, el costo directo por lote de 25 determinaciones de DQO total por el método de reflujado abierto, asciende a \$1,221.41 mientras que el costo directo para el mismo lote por reflujado cerrado es de \$292.15. Si se considera lo mismo pero para DQO soluble los costos directos por reflujado abierto y reflujado cerrado son de \$1,491.67 y \$408.87, respectivamente.

La diferencia estriba principalmente por el gasto de reactivos de algunos materiales, ya que el método de reflujado cerrado se considera como un micrométodo precisamente por el bajo gasto de reactivos. En cuanto al equipo, actualmente se tiene un costo muy semejante para compra y mantenimiento, pero debe notarse que para reflujado abierto se requieren tres equipos mientras que para el reflujado cerrado sólo requieren un equipo de calentamiento. Estos costos no consideran indirectos como son: financiamiento, utilidad, gastos por servicios y gastos administrativos en las Tablas 4.8 y 4.14 no se incluye gastos de mantenimiento del reactor HACH por no contar con información real, sin embargo el proveedor estima que sería de \$350.00 anuales, esto incrementaría el costo en 0.4%.

Las bases para realizar la presente evaluación son: una persona con un turno de 8 horas diarias, 264 días al año y una depreciación lineal de equipo de 5 años.

TABLA 20
RESPON DE REACTIVOS PARA ANALISIS DE DQO TOTAL
(8)

DQO TOTAL REFLUJO	NUMERO DE MUESTRAS POR DIA	TIEMPO DE REALIZACION POR LOTE (MIN)	TIEMPO POR MUESTRA (MIN)	REACTIVOS	UNIDAD	PRECIO UNITARIO	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	25	335	13.40	ACIDO SULFURICO	ml	0.04	30.50	1.22
				DICROMATO DE POTASIO	g	0.43	2.64	0.11
				SULFATO DE MERCURIO	g	0.50	5.00	0.20
				SULFATO DE PLATA	g	9.84	69.80	2.80
				SULFATO FERROSO AMONICAL	g	0.50	12.28	0.49
				SULFATO FERROSO	g	0.20	0.005	0.000
				1-10 FENANTROLINA	g	83.91	9.36	0.37
				BIFALATO DE POTASIO	g	0.42	0.004	0.000
				AGUA LIBRE DE MAT. ORGANICA	ml	0.01	32.46	1.30
				TOTAL				
CERRADO	25	225	9.00	ACIDO SULFURICO	ml	0.04	3.47	0.14
				DICROMATO DE POTASIO	g	0.43	0.106	0.004
				SULFATO DE MERCURIO	g	0.50	0.83	0.03
				SULFATO DE PLATA	g	9.84	7.32	0.29
				SULFATO FERROSO AMONICAL	g	0.50	0.88	0.03
				SULFATO FERROSO	g	0.20	0.004	0.000
				1-10 FENANTROLINA	g	83.91	3.11	0.12
				BIFALATO DE POTASIO	g	0.42	0.001	0.000
				AGUA LIBRE DE MAT. ORGANICA	ml	0.01	0.56	0.02
				TOTAL				

ANEXO 17
COSTOS DE MATERIALES PARA ANALISIS DE DQO TOTAL
(6)

DQO TOTAL REFLUJO	MATERIALES	PRECIO UNITARIO	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	MATRAZ 500 ml ENTRADA 24/40	125	325.53	13.02
	PIPETA VOLUMETRICA 50 ml	58	29.16	1.17
	PIPETA VOLUMETRICA 25 ml	35	182.29	7.29
	PIPETA VOLUMETRICA 10 ml	40	208.33	8.33
	FRASCO GOTERO 50 ml	15	1.57	0.06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 50 ml	485	51.57	2.08
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 25 ml	454	47.27	1.89
	DOSEIFICADOR	2.450	127.80	5.10
	CONDENSADOR DE TIPO FRIEDRICH	370	9.83	0.39
	EMBUDO 6 cm O TALLO A 45	15	9.38	0.38
	PROBETA DE 25 ml	30	7.81	0.31
	TOTAL		1.008,18	40,01
CERRADO	TUBO DE ENSAYO DE 18x150 c/esp.n	4	4,38	0,18
	TUBO DE ENSAYO DE 22x200	4	0,73	0,03
	PIPETA VOLUMETRICA DE 2 ml	29	6,04	0,24
	FRASCO GOTERO 50 ml	15	1,57	0,06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 50 ml	485	51,57	2,08
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 25 ml	454	47,27	1,89
	DOSEIFICADOR	2.450	127,80	5,10
	BARRA MAGNETICA 16x8 mm	12	0,13	0,01
	BARRA MAGNETICA 30 cm long.	12	0,03	0,00
	TOTAL		230,31	9,87

Tabla 4.3
COSTOS DE EQUIPO Y MANTENIMIENTO PARA ANALISIS DE DQO TOTAL
 (1)

DQO TOTAL REFLUJO	EQUIPO	PRECIO UNITARIO	DEPRECIACION ANUAL POR 5 Años	COSTO POR LOTE	COSTO POR MUESTRA	MANTENIMIENTO		
						COSTO ANUAL	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1.839	0,074	382,17	1,464	0,059
	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1.839	0,074	382,17	1,464	0,059
	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1.839	0,074	382,17	1,464	0,059
	SOPORTE UNIVERSAL	50,00	10,00	0,038	0,002	.	.	.
	TOTAL				6,666	0,222		4,383
CERRADO	REACTOR DIGESTOR	3.200,00	640,00	2.452	0,098	.	.	.
	SOPORTE UNIVERSAL	50,00	10,00	0,038	0,002	.	.	.
	PLACA DE AGITACION	900,00	180,00	0,860	0,028	143,31	0,549	0,022
	TOTAL			3,190	0,127		0,549	0,022



DQO TOTAL REFLUJO	PERSONAL			
	BALARIO MENSUAL	BALARIO/ HORA	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	1.560,00	8,81	48,17	1,97
CERRADO	1.560,00	8,81	33,03	1,32

**ANÁLISIS
DE TIEMPO Y EQUIPAMIENTO
TOTAL**

REFLUJO ABIERTO (TIEMPO EN MINUTOS)								
		15	45	10	35	180	30	20
ANOTACIÓN DE LAS MUESTRAS EN BOTÁFORAS DE TRABAJO DE VERIFICACIÓN DEL VOLUMEN A TOMAR PARA EL ANÁLISIS	ANOTACIÓN DE LAS MUESTRAS		TOMA DE LAS MUESTRAS (20 min)	ADICIÓN DEL DICROMATO DE POTASIO	MONTAJE DE LAS MUESTRAS EN EL EQUIPO DE DIGESTION FRIEDRICH	DIGESTION CALENTAMIENTO (15 min)	TITULACIÓN CON SULFATO FERROSO AMONICAL	REPORTE DE RESULTADOS
	ADICIÓN DEL SULFATO		ADICIÓN DEL MERCÚRICO (10 min)		ADICIÓN DEL REACTIVO DE AC SULFÚRICO Y DISOLUCIÓN DE SULFATO MERCURICO (15min)	DIGESTION (120 min)		
	ENFRIAMIENTO					ENFRIAMIENTO (20 min)		
	DESAMONTAJE					DESAMONTAJE (25 min)		

REFLUJO CERRADO (TIEMPO EN MINUTOS)							
		15	15	20	130	25	20
ANOTACIÓN DE LAS MUESTRAS EN BOTÁFORAS DE TRABAJO DE VERIFICACIÓN DEL VOLUMEN A TOMAR PARA EL ANÁLISIS	ANOTACIÓN DE LAS MUESTRAS		TOMA DE LAS MUESTRAS (15 min)	ADICIÓN DEL REACTIVO DE DIGESTION (10 min)	MONTAJE DE LAS MUESTRAS AL EQUIPO (5 min)	ENFRIAMIENTO Y TITULACIÓN	REPORTE DE RESULTADOS
	ADICIÓN DEL SULFATO			ADICIÓN DEL AC SULFÚRICO SULFATO DE PLATA (10 min)	DIGESTION EN EL REACTOR		
	ENFRIAMIENTO				DESAMONTAJE DE LAS MUESTRAS (5 min)		
	DESAMONTAJE						

TABLA 411
COSTO TOTAL PARA ANALISIS DE DQO TOTAL
(\$)

DQO TOTAL REFLUJO	COSTO POR MUESTRA					
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	COSTO TOTAL
ABIERTO	8.49	40.01	0.22	0.18	1.97	48.86
CERRADO	0.84	9.57	0.13	0.02	1.32	11.89

DQO TOTAL REFLUJO	COSTO POR LOTE					
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	COSTO TOTAL
ABIERTO	182.13	1.000.15	5.58	4.38	48.17	1.221.40
CERRADO	16.09	239.31	3.18	0.55	33.03	292.15

Tabla 4.10
Costos de los reactivos para la determinación de DQO

DQO SOLUBLE PARA REFLUJO	NUMERO DE MUESTRAS POR DIA	TIEMPO DE REALIZACION POR LOTE (MIN)	TIEMPO POR MUESTRA (MIN)	REACTIVOS	UNIDAD	PRECIO UNITARIO	POR LOTE	POR MUESTRA
ABIERTO	25	410	18,40	ACIDO SULFURICO	ml	0,04	75,13	3,01
				DICROMATO DE POTASIO	g	0,43	0,33	0,01
				SULFATO DE MERCURIO	g	0,50	5,00	0,20
				SULFATO DE PLATA	g	9,64	171,88	6,88
				SULFATO FERROSO AMONACAL	g	0,50	3,07	0,12
				SULFATO FERROSO	g	0,20	0,01	0,00
				1-10 FENANTROLINA	g	83,91	9,36	0,37
				BIFALATO DE POTASIO	g	0,42	0,00	0,00
				AGUA LIBRE DE MAT. ORGANICA	ml	0,001	3,16	0,13
				TOTAL				
CERRADO	25	275	11,00	ACIDO SULFURICO	ml	0,04	3,34	0,13
				DICROMATO DE POTASIO	g	0,43	0,02	0,00
				SULFATO DE MERCURIO	g	0,50	0,83	0,03
				SULFATO DE PLATA	g	9,64	7,32	0,29
				SULFATO FERROSO AMONACAL	g	0,50	0,20	0,01
				SULFATO FERROSO	g	0,20	0,00	0,00
				1-10 FENANTROLINA	g	83,91	3,11	0,12
				BIFALATO DE POTASIO	g	0,42	0,00	0,00
				AGUA LIBRE DE MAT. ORGANICA	ml	0,001	0,03	0,00
				TOTAL				

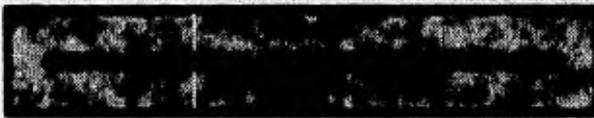
ANEXO 10
LISTA DE MATERIALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO SOLUBLE
(1)

DQO SOLUBLE REFLUJO	MATERIALES	PRECIO UNITARIO	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	MATRAZ 500 ml ENTRADA 24/40	125	325,53	13,02
	PIPETA VOLUMETRICA 50 ml	50	280,00	11,20
	PIPETA VOLUMETRICA 25 ml	35	182,29	7,29
	FRASCO GOTERO 50 ml	15	1,57	0,06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 50 ml	495	51,57	2,06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 25 ml	454	47,27	1,89
	DOBIFICADOR	2.450	127,60	5,10
	CONDENSADOR DE TIPO FRIEDRICH	370	9,83	0,39
	EMBUDO 8 cm Ø TALLO A 45	15	9,38	0,38
	PROBETA DE 25 ml	30	7,81	0,31
	MEMBRANA DE 45 mm Y PORO DE 0,45 micras	2	110,50	4,42
	TOTAL			1.163,18
CERRADO	TUBO DE ENSAYO DE 18x150 c/ápén	4	4,38	0,18
	TUBO DE ENSAYO DE 22x200	4	0,73	0,03
	PIPETA VOLUMETRICA DE 2 ml	20	6,04	0,24
	FRASCO GOTERO 50 ml	18	1,57	0,06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 50 ml	495	51,57	2,06
	BURETA AUTOMATICA AMBAR 25 ml	454	47,27	1,89
	DOBIFICADOR	2.450	127,60	5,10
	BARRA MAGNETICA 18x6 mm	12	0,13	0,01
	BARRA MAGNETICA 30 cm long	12	0,03	0,00
	MEMBRANA DE 45 mm Y PORO DE 0,45 micras	2	110,50	4,42
	TOTAL			349,81

TABLA 4.14
COSTOS DE EQUIPO Y MANTENIMIENTO PARA ANÁLISIS DE DQO SOLUBLE

(13)

DQO SOLUBLE REFLUJO	EQUIPO	PRECIO UNITARIO	DEPRECIACION ANUAL POR 5 Años	COSTO POR LOTE	COSTO POR MUESTRA	MANTENIMIENTO		
						COSTO/ ANUAL	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,07	382,17	1,46	0,06
	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,07	382,17	1,46	0,06
	PLACA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,07	382,17	1,46	0,06
	SOPORTE UNIVERSAL	50,00	10,00	0,04	0,00	.	.	.
	EMBUDO MILLIPORE	822,00	164,40	0,63	0,03	.	.	.
	TOTAL			6,19	6,36		4,38	0,18
CERRADO	REACTOR DIGESTOR	3.200,00	640,00	2,46	0,10	.	.	.
	SOPORTE UNIVERSAL	50,00	10,00	0,04	0,00	.	.	.
	PLACA DE AGITACION	800,00	160,00	0,66	0,03	7,88	0,03	0,001
	EMBUDO MILLIPORE	822,00	164,40	0,63	0,03	.	.	.
	TOTAL			3,81	6,16		0,63	0,001



DQO SOLUBLE REFLUJO	PERSONAL			
	SALARIO MENSUAL	SALARIO HORA	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
ABIERTO	1.560,00	6,61	80,16	2,41
CERRADO	1.560,00	6,61	40,38	1,61

TABLA 417
COSTO TOTAL PARA ANÁLISIS DE DQO SOLUBLE
(10)

DQO SOLUBLE REFLUJO	COSTO POR MUESTRA					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
ABIERTO	10,72	48,13	0,25	0,18	2,41	59,67
CERRADO	0,88	13,88	0,15	0,00	1,81	18,35

DQO SOLUBLE REFLUJO	COSTO POR LOTE					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
ABIERTO	387,88	1.188,18	6,18	4,38	88,18	1.481,87
CERRADO	14,88	348,81	3,81	0,03	48,38	408,87

4.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- La determinación de DQO total en muestras de agua residual es más rápida por el método de reflujó cerrado (67.20 % del tiempo utilizado por el de reflujó abierto.),
- Se recomienda el uso de la técnica de titulación, como medio de cuantificación en la determinación de DQO en agua residual, para evitar interferencias por la materia suspendida que pueda quedar después de la digestión y que en el caso de cuantificación por colorimetría ésta afectaría el resultado.
- Se obtuvieron los parámetros estadísticos de precisión y exactitud para el método de reflujó cerrado con cuantificación por titulación; siendo sus valores de 4.79 para la precisión y de 99.5 para la exactitud, expresada como porcentaje de recuperación. El método de reflujó abierto tiene una precisión de 6.5 % y una exactitud de 93.5 % de recuperación (APHA, 1992). Con lo cual se observa que el método de reflujó cerrado es mejor en cuanto a precisión y exactitud que el método tradicional.
- El límite de Detección (L.D.) que se obtienen para este método, es de 3.16 mg/l. El límite de detección por reflujó abierto es de 2 mg/l. Se observa que el límite de detección para reflujó abierto es menor que para reflujó cerrado, esto nos indica que se debe utilizar el método de reflujó cerrado para muestras de agua que tengan valores de DQO mayores a 15.8 mg/l (APHA recomienda que el límite práctico de cuantificación es 5 veces el límite de detección del método) y para valores menores utilizar el de reflujó abierto.

- En las gráficas 4.1 y 4.2 se observa que los resultados tienden a ser mayores por el método de reflujo cerrado lo cual es lógico ya que como se menciono anteriormente una de las ventajas del reflujo cerrado es el mayor contacto de los compuestos volátiles con la solución digestora y en el caso de reflujo abierto se pierden.

- El costo por lote de 25 muestras para DQO total por el método de reflujo cerrado es un 23.92 % de costo por reflujo abierto y para DQO soluble es 27.40% respectivamente.

CAPÍTULO V

**DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO
AMONICAL**

5. DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL

Los elementos nitrógeno y fósforo son esenciales para el crecimiento de protistas y plantas, como tales, son conocidos como nutrientes o bioestimulantes. Vestigios de otros elementos, tales como el hierro son necesarios para el crecimiento biológico. El nitrógeno y el fósforo son, en la mayoría de los casos, los principales elementos nutritivos.

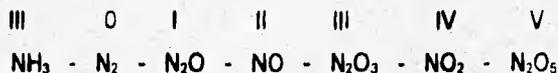
La química del nitrógeno es compleja debido a los varios estados de oxidación que el nitrógeno puede tener y al hecho de que cambios en el estado de oxidación pueden ser producidos por organismos vivos.

Puesto que el nitrógeno es absolutamente básico para la síntesis de las proteínas, se necesitará conocer datos sobre el mismo para valorar la tratabilidad de las aguas residuales domésticas e industriales mediante procesos biológicos. Cuando el contenido de nitrógeno sea insuficiente se necesitará la adición del mismo para hacer tratable el agua residual; cuando sea necesario el control del crecimiento de las algas en el agua receptora para proteger los usos a los que se destina, puede ser conveniente la eliminación o reducción del nitrógeno en las aguas residuales antes de la evacuación.

Por otra parte, la determinación de nitrógeno es un buen indicativo de la calidad sanitaria del agua.

5.1 ASPECTOS GENERALES

Desde el punto de vista de la química inorgánica, el nitrógeno puede existir en siete estados de oxidación, y sus compuestos son todos de interés.



Los compuestos de nitrógeno en los estados de oxidación I, II y IV tienen poca importancia en procesos biológicos. Todas las otras formas son más importantes; por tanto, la química del nitrógeno de interés es la siguiente:



Donde N_2O_3 y N_2O_5 son los anhídridos ácidos de los ácidos nitroso y nítrico.

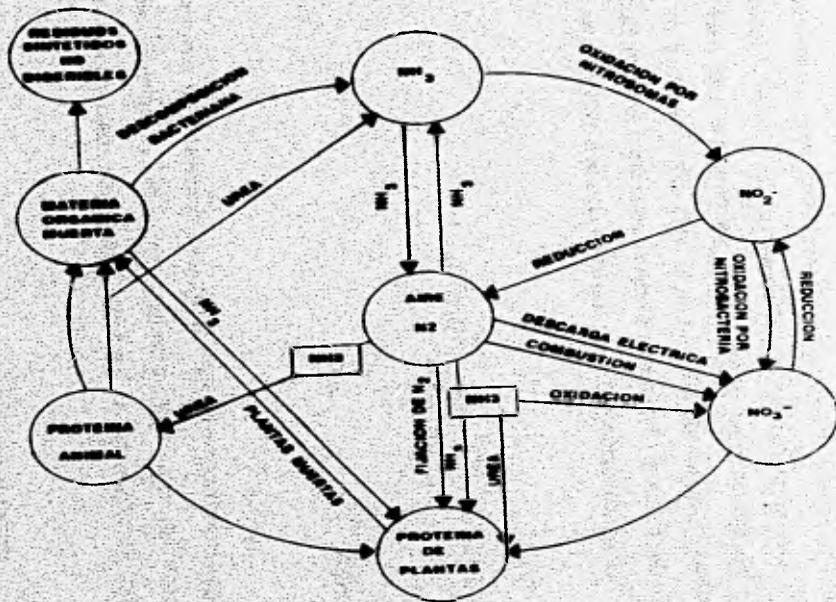
La relación que existe entre las varias formas de compuestos de nitrógeno y los cambios que pueden ocurrir en la naturaleza son mejor ilustrados por un diagrama conocido como El Ciclo del Nitrógeno, el cual se muestra en la Figura 5.1. En este diagrama se observa que los nitratos son también producidos por oxidación directa del nitrógeno o del amoníaco. Los nitratos se utilizan como fertilizante para que las plantas sintetizen sus proteínas; esto se muestra en la ecuación 5.1.



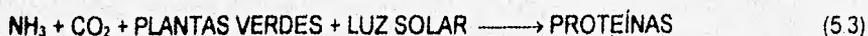
El nitrógeno atmosférico es también convertido a proteínas por fijación del nitrógeno de leguminosas, cianobacterias y bacterias, ecuación 5.2



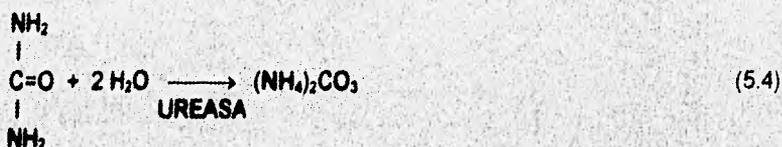
**FIGURA 6.1
CICLO DEL NITROGENO**



Algunos compuestos de amoniaco y amonio son adicionados a los suelos para mayor producción de proteínas de las plantas. La urea es uno de los compuestos de amonio de uso generalizado debido a que éste libera gradualmente amoniaco (ecuación 5.3)



Los animales y seres humanos son incapaces de utilizar el nitrógeno del medio ambiente para poder producir proteínas, estos dependen de las plantas y algunos animales que se alimentan de plantas para proveerse de las proteínas que necesitan. El nitrógeno generalmente es desechado a través de la orina, como resultado de la descomposición metabólica de proteínas. El nitrógeno existente en la orina, está principalmente en la urea, la cual es hidrolizada rápidamente por la enzima ureasa a carbonato de amonio:

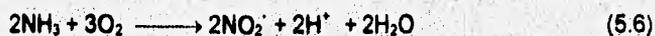


UREA

Las heces de los animales contienen apreciables cantidades de proteínas no asimiladas (nitrógeno orgánico), esta materia proteínica remanente es convertida en gran medida a amoniaco por la acción de la bacteria *Saprophytic*, bajo condiciones aerobias o anaerobias:



El amoníaco liberado por la acción bacteriana sobre la urea y proteínas puede ser usado por las plantas directamente para producir sus proteínas: si éste es liberado en mayor cantidad que los requerimientos de las plantas, el exceso es oxidado por bacterias nitrificantes autótrofas. El grupo *Nitrosomonas*, conocido como los formadores de nitritos, convierten el nitrógeno amoniacal bajo condiciones aerobias a nitritos, liberando energía de la oxidación de acuerdo a la siguiente ecuación:



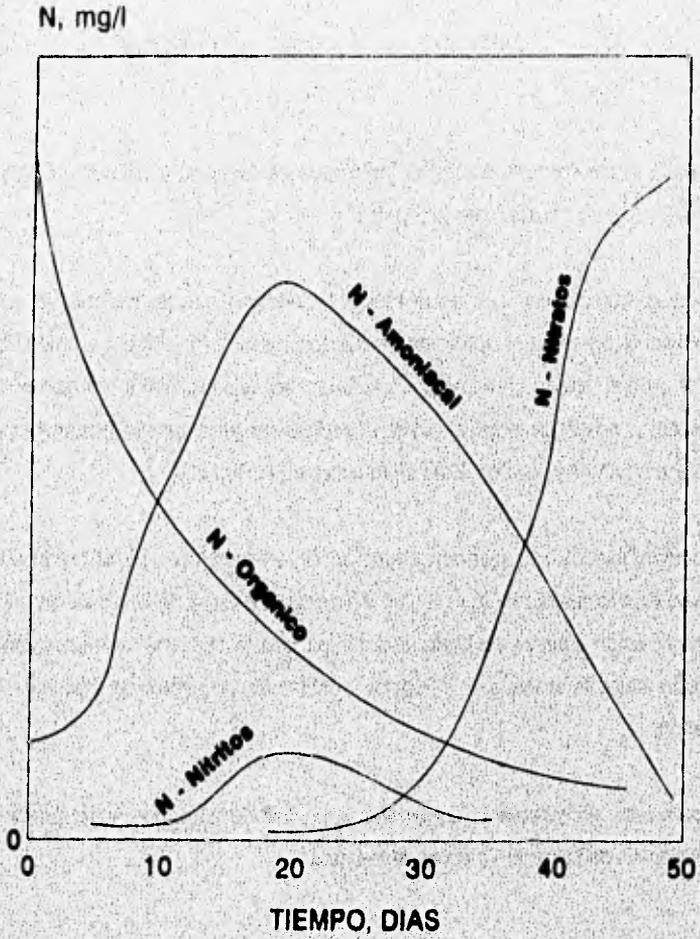
Esta es la forma como el nitrógeno amoniacal es formado y utilizado dentro del ciclo de vida del nitrógeno mostrado en la Fig. 5.1

Los trabajos efectuados con agua residual muestran que la mayoría del nitrógeno está originalmente presente en forma de nitrógeno orgánico (proteínas) y amoníaco. A medida que el tiempo pasa, el nitrógeno orgánico es gradualmente convertido a nitrógeno amoniacal y, posteriormente, si existen condiciones aerobias, se produce la oxidación de amoníaco a nitritos y nitratos. Esto se muestra en la Fig. 5.2

Las determinaciones de nitrógeno también sirven para conocer el grado de purificación obtenido en tratamiento biológico. Con el uso de la prueba de DBO, se ha encontrado que la estabilización efectiva de materia orgánica puede ser total sin necesidad de llevar la oxidación hasta la etapa de nitrificación, resultando un ahorro de material, tiempo y aire requerido.

Debido a esto, es importante considerar el control de nitrógeno en el diseño y operación de las plantas de tratamiento de agua residual.

FIGURA 6.2
CAMBIOS EN LAS FORMAS DE NITROGENO PRESENTES EN LAS
AGUAS RESIDUALES BAJO CONDICIONES AEROBIAS



Se sabe que el amoníaco molecular es tóxico, pero que el ión amonio no, representando su equilibrio químico con la siguiente ecuación:



La Fig. 5.3 muestra la relación que existe entre el amoníaco libre y el ión amonio a diferentes concentraciones de nitrógeno amoniacal en el rango de pH de interés en la mayoría de las aguas. El amoníaco libre en concentraciones de 0.2 mg/l puede causar daños en varias especies de peces.

5.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

Todo el nitrógeno que existe como ión amonio o en el equilibrio es considerado nitrógeno amoniacal (ecuación 5.8).



El procedimiento de destilación es usado para separar el amoníaco libre de sustancias que interfieren.

El ión amonio existe en equilibrio con el amoníaco y el ión hidrógeno, como se muestra en la ecuación (5.8). A niveles de pH arriba de 7, el equilibrio es desplazado a la derecha de manera que el amoníaco es liberado como gas con el vapor producido cuando la muestra está en ebullición, de la siguiente forma:

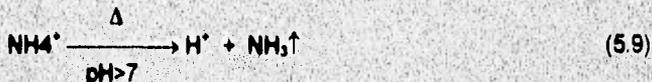
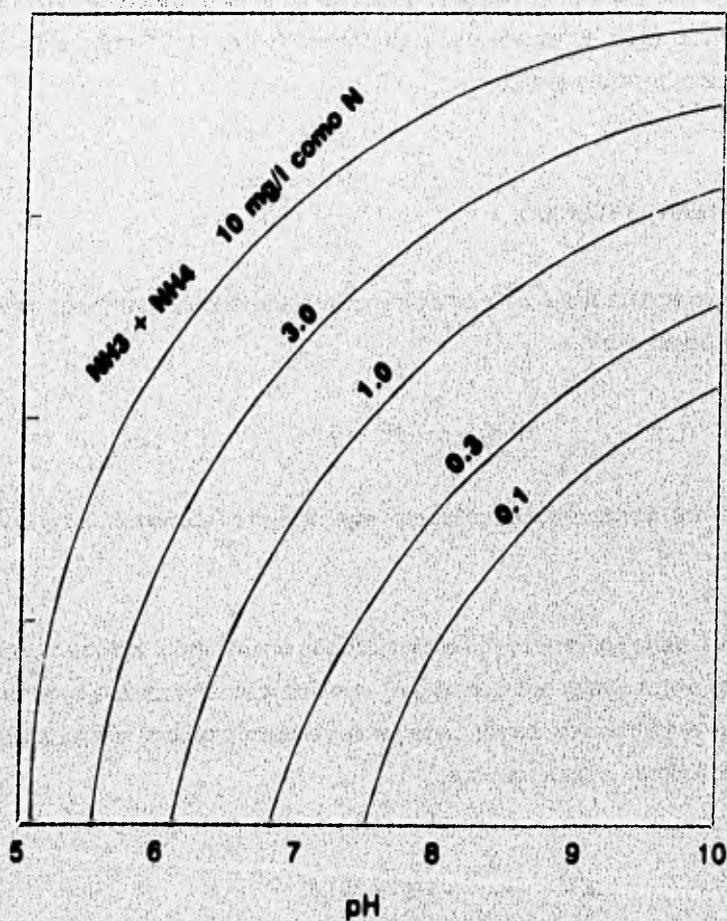


FIGURA 6.3
EFFECTOS DEL pH Y DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO AMONICAL
($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) EN LA CONCENTRACION DE AMONIO LIBRE EN AGUA

NH_3 mg/l como N



Si el vapor es condensado, el amoníaco es absorbido en el condensado. La eliminación de amoníaco permite a los iones hidrógeno liberados en la descomposición del ion amonio, acumularse en el residuo, provocando disminución en el pH a menos que una solución buffer esté presente para combinarse con los iones hidrógeno. La adición de solución buffer de boratos tiene como finalidad mantener el pH. Altos niveles de pH no son recomendados debido a que se corre el riesgo de que alguna parte de amoníaco sea liberada de fuentes orgánicas a la temperatura de ebullición.

El amoníaco destilado es absorbido en una solución de ácido bórico.

La química involucrada es representada de la siguiente manera:



Esto causa que el pH se incremente, pero el pH es sostenido en un intervalo favorable por absorción de amoníaco y por el uso de exceso de ácido bórico. El amoníaco puede ser medido por una titulación con ácido fuerte, el ácido mide la cantidad de iones borato presentes en la solución:



Para cuantificar, se debe considerar que cuando el pH de la solución de ácido bórico ha sido disminuido hasta su valor original, una cantidad de ácido fuerte equivalente ha sido adicionada.

5.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO

En este apartado se enlistan los materiales y equipos empleados para el desarrollo e implementación de la técnica aquí usada.

Material:

- Tubos de digestión Marca Tecator
- Probetas de 50 ml
- 2 Frascos goteros
- Material usual de laboratorio (placa de agitación, agitadores magnéticos, matraz aforado, etc.)

Equipo:

- Balanza analítica Marca Sartorius
- Balanza semianalítica Marca Mettler
- Autoanalizador de Nitrógeno Marca Tecator

Descripción del autoanalizador

Este equipo efectúa la destilación y titulación, dando resultados en volumen de ácido gastado (ml) o directamente en mg/l modificando los factores.

Ver Fig. 5.4. El tubo de digestión (10) con la solución de muestra es colocado y ajustado con la cabeza de rocío (12). El ciclo de análisis es iniciado al cerrar la puerta de seguridad. La solución receptora es descargada dentro del recipiente de titulación (17) del tanque por la bomba (19). La válvula de vapor (8) se abre y el vapor del generador (4) pasa a través del tubo de leñón dentro de la muestra en el tubo de digestión. La bomba del álcali (11) descarga hasta 3 golpes (dependiendo del modo de programa) de álcali en el tubo.

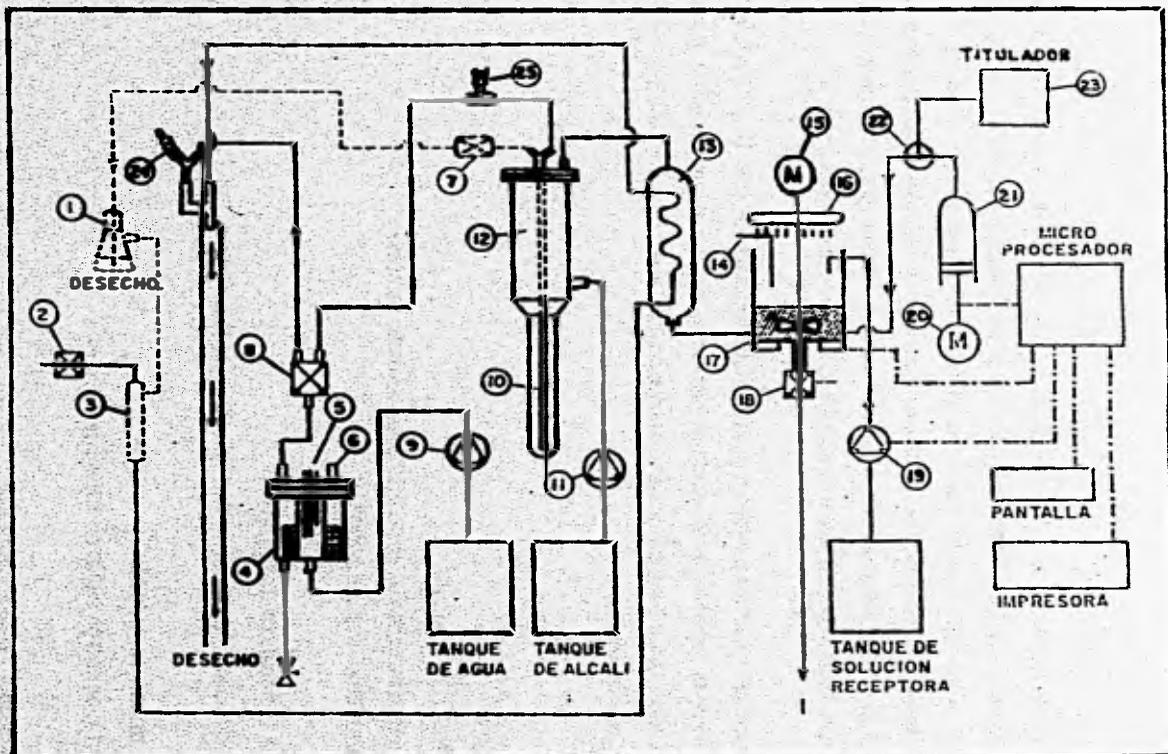


FIGURA 5.4

El gas liberado (amoníaco, en Kjeldahl ó DD) es colectado en la solución receptora con indicador mixto; dependiendo del color del indicador el titulante (ácido) puede ser adicionado en el recipiente de titulación de la bureta (21) continuamente durante la titulación. Cuando el nivel del líquido en el recipiente de titulación encuentra la punta del indicador (14) el microprocesador decide si el color es el punto final, si no es así, compensa adicionando más volumen de titulante (para tener un volumen de destilación constante independiente del volumen titulante). Después de esto la válvula de drenaje (18) se abre y la válvula de vapor (8) se cierra el resultado es presentado en la pantalla.

La presentación de resultados puede ser alterada por las constantes A, B, Blank y cuando se abre la puerta de seguridad el resultado es impreso (si está conectado el equipo a una impresora) y la bureta se llena con titulante del frasco (23), quedando el equipo listo para analizar la siguiente muestra.

Reactivos

1. Solución Buffer de Boratos

Pesar 19 g de tetraborato de sodio y 0.7 g de hidróxido de sodio
Disolver en 1000 ml y aferrar a 2000 ml.

2. Solución de Hidróxido de Sodio, 0.1N

Disolver 4 g de hidróxido de sodio en 1 litro de agua desionizada.

3. Solución indicador Rojo de Metilo

Disolver 0.1 g de rojo de metilo en 100 ml de metanol.

4. Solución indicador Verde Bromocresol

Disolver 0.1 g de verde de bromocresol en 100 ml de metanol.

5. Solución Receptora de Ácido Bórico

Disolver 160 g de ácido bórico (H_2BO_3) en 8 litros de agua desionizada o destilada.

Adicionar 25 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1N. Mezclar perfectamente

6. Solución de Fenolftaleína

Disolver 0.5 g de fenolftaleína en 100 ml de etanol.

7. Solución de Hidróxido de sodio, 6N

Disolver 240 g de NaOH en 1000 ml de agua desionizada.

8. Solución de Carbonato de Sodio, 0.02N

Secar aproximadamente 5 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) por dos horas a $103^\circ C$.

Pesar 0.106 g de Na_2CO_3 y aforar a 100 ml. Calcular la normalidad con la siguiente ecuación:

$$N_1 = \frac{W \times 10}{53} \quad (5.12)$$

W = peso del Na_2CO_3 en gramos

9. Solución de Ácido Sulfúrico, 0.02N

a) A partir de H_2SO_4 concentrado:

Diluir 1.1 ml de ácido sulfúrico concentrado en 1000 ml de agua desionizada y aforar a 2000 ml.

b) A partir de otra solución de mayor normalidad:

Aplicar la fórmula siguiente:

$$V_2 = \frac{V_1 N_1}{N_2} \quad (5.13)$$

N_1 = Normalidad de la solución de ácido que se desea

V_1 = Volumen de ácido que se desea preparar

N_2 = Normalidad del ácido que se va a emplear

V_2 = Volumen de ácido necesario para diluirlo en V_1 , y obtener N_1

En cualquiera de las dos formas que se prepare el ácido este debe ser valorado con solución de carbonato de sodio, de la siguiente manera:

En tres matraces erlenmeyer de 250 ml, coloque 10 ml de solución de Na_2CO_3 , adicione 40 ml de agua desionizada a cada uno y en otro matraz adicione 50 ml de agua; adicione 2 gotas de anaranjado de metilo y titule primero el testigo. El cambio de coloración es de amarillo a color canela muy claro (casi es un cambio de tonalidad amarilla únicamente). Calcular la normalidad del H_2SO_4 con la ecuación (5.13) ligeramente modificada:

N_1 = Es la normalidad del Na_2CO_3 y es obtenida de la ecuación (5.12)

V_1 = Volumen de Na_2CO_3 a titular (10 ml)

V_2 = Diferencia de volumen de H_2SO_4 utilizado en la titulación
(Volumen de muestra - Volumen de testigo)

N_2 = Normalidad del ácido sulfúrico.

10. Solución stock de cloruro de amonio.

Disolver 3.819g de NH_4Cl secado a 100°C durante 2h en 1000ml de agua destilada, esta solución tiene una concentración de 1000 mg/l de N- NH_3 .

11. Solución de trabajo de cloruro de amonio (exactitud y precisión).

Diluir 12.5 ml de la solución stock a 1000 ml con agua destilada, esta solución tiene una concentración de 12.5 mg/l de N- NH_3 .

12. Solución de trabajo de cloruro de amonio (límite de detección).

Diluir 24 ml de la solución anterior (12.5 mg/l) a 1000 ml con agua destilada, esta solución tiene una concentración de 0.3 mg/l N-NH₃.

Procedimiento

Tomar 50 ml de muestra y colocarlos en un tubo de digestión Tecator para el modo macro Kjeldahl (el equipo tiene diferentes modos de operación, no es el método Kjeldahl). Adicionar 25 ml de solución buffer de boratos y una gota de fenoftaleína. Al agregar la fenoftaleína la solución debe tomar una ligera coloración rosa, si esto no ocurre, adicionar una o dos gotas de hidróxido de sodio 6N (ó las necesarias hasta que haya cambiado de color). Preparar también tres blancos con agua destilada siguiendo el procedimiento anterior.

Leer el apéndice B para relacionarse con la operación del equipo.

Verificar el nivel de todos los tanques de almacenamiento (solución receptora, agua y titulante), llenar si es necesario. Revisar que la válvula de desagüe colocada en la parte trasera este cerrada (llave negra).

Colocar el switch "POWER" en "ON" y esperar a que aparezca en la pantalla "HELP". El indicador "CYCLE OVER" debe estar flasheando para indicar que el modo álcali está seleccionado, si esto no ocurre abrir el panel de la parte superior y colocar el botón central en "OFF". Abrir la llave de agua de enfriamiento (aproximadamente 2 l/min.).

Colocar el botón del vapor en "STEAM", el botón de destilación puede estar en el modo DD o en el modo Kjeldahl introducir un tubo con aproximadamente 50 ml de agua destilada

y cerrar la puerta de seguridad, efectúe tres lavados del equipo (cada lavado es identificado con un sonido que emite el equipo).

Colocar el botón del vapor en la posición "OFF". Presionar tres veces el botón "REC-SOL" y verificar que la solución receptora sea descargada del recipiente de titulación. El sistema está ahora caliente y listo para usarse. Colocar el botón de destilación en el modo Kjeldahl (si este estaba en el modo DD) y el botón "AUTO/RESET" en "AUTO". Asignar a las constantes los siguientes valores A=00.00, B=1.00 y Blank=00, colocar un tubo con aproximadamente 50 ml de agua destilada, esperar a que el indicador "CYCLE OVER" este permanentemente encendido. Cerrar la puerta de seguridad; cuando el indicador "CYCLE OVER" vuelva a encenderse anotar el valor exhibido (ml de titulante), abrir la puerta y cuando vuelva a encenderse el indicador cerrarla (con el mismo tubo hasta obtener una lectura estable).

Nota: Para abrir o cerrar la puerta de protección el indicador "CYCLE OVER" debe estar permanentemente encendido.

Una vez estabilizado el equipo introducir el tubo con el testigo y cerrar la puerta de protección, al finalizar el ciclo de destilación titulación (se enciende el foco del indicador "CYCLE OVER"), anotar el valor exhibido; introducir los otros dos testigos y comparar los valores., si la diferencia entre estos es menor o igual a 0.1 ml el equipo ya esta estable, si no, continuar introduciendo más testigos hasta que estos alcancen la estabilidad.

El equipo tiene la opción de exhibir los resultados en mg/l de $N-NH_3$ o en ml de H_2SO_4 , si se desea tener el resultado directamente en mg/l de $N-NH_3$ reajustar los valores de las constantes:

A= 00.00

$$B = \frac{14.01 \times N \times 1000}{\text{Vol. muestra}}$$

N = Normalidad

BLANK = Volumen en ml de H₂SO₄ obtenido anteriormente.

Redondear las cifras. Por ejemplo si el valor del blanco es 0.353, el volumen de muestra 50 ml y la normalidad del ácido sulfúrico N=0.02 los valores son los siguientes:

$$A = 00.00$$

$$B = 5.604$$

$$\text{BLANK} = .35$$

Introducir las muestras de igual manera y el valor exhibido será en ppm (mg/l) de N-NH₃. Sin embargo, cuando se tienen concentraciones menores a 1 mg/l el error de redondeo es $\pm 10\%$, por lo tanto se recomienda tener los valores A = 00.00, B=1.00 y Blank=.00 y el valor exhibido será en ml de titulante. Para obtener los mg/l de N-NH₃ aplicar la ecuación (5.14) cuando se esperan concentraciones menores a 1 mg/l

$$\text{mg/l N-NH}_3 = \frac{14.01 \times N \times 1000 \times (\text{VTM-VTT})}{\text{Vol. muestra}} \quad (5.14)$$

Donde:

N = Normalidad del ácido sulfúrico (titulante)

VTM = Volumen de titulante utilizado para la muestra

VTT = Volumen de titulante utilizado para el testigo

Cuando se han terminado de efectuar las muestras pasar el equipo al modo "HELP" y colocar el botón del vapor en el modo "STEAM". Introducir un tubo con aproximadamente

50 ml de agua destilada y efectuar un lavado, volver a pasar el botón de vapor a "OFF", sacar el tubo. Apagar el equipo y cerrar la llave del agua de enfriamiento. Llenar el recipiente de titulación con agua destilada.

Limpiar las paredes interiores de la puerta de protección semanalmente o diariamente según como se ensucie.

5.4 RESULTADOS

Se realizó la determinación de nitrógeno amoniacal por el método semiautomatizado para una muestra con concentración de valor nominal igual a 12.5 mg/l, eligiéndose esta concentración debido a que es el promedio de muestras que ingresaron para realizar la determinación. Para un mayor detalle de las ecuaciones empleadas a continuación ver el apéndice A.

Precisión

De la Tabla 5.1 se obtiene que la precisión del método es de 0.085 cuando se emplea una muestra de valor nominal de 12.5 mg/l de nitrógeno amoniacal.

Desviación relativa (Coeficiente de Variación)

De la Tabla 5.1

$$CV = 100 \times (0.0853/12.41) = 0.6872\%$$

Error relativo promedio

Estos valores son mostrados en la Tabla 5.1

El error relativo promedio es=0.544

Exactitud

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 5.1:

$$\% \text{ recuperación} = (12.41/12.50) \times 100 = 99.28$$

Límites de confianza, 95%

$$LC (95\%) = 12.41 \pm 1.96 (0.085) = (12.24 - 12.58)$$

Como puede observarse los valores experimentales obtenidos y presentados en la Tabla 5.1, está dentro de este intervalo.

Límites de detección

De acuerdo a los datos presentados en la tabla 5.2 el límite de detección es:

$$LD = (0.3 \times 3.14 \times 0.0195) / 0.2714 = 0.0676$$

Con lo descrito anteriormente se define un límite de detección para la metodología descrita en este trabajo para la determinación de nitrógeno amoniacal igual a 0.07 mg/l.

Factores de correlación.

Para establecer una correlación entre los datos obtenidos por el método Kjeldahl tradicional y los que se obtendrían con la nueva metodología, se realizaron una serie de pruebas determinando para muestras reales el nitrógeno amoniacal por ambos métodos.

En la Tabla 5.3 se enlistan los resultados, en mg/l, de 25 muestras de agua residual, por ambos métodos. Así mismo, en la Gráfica 5.1 se presenta la correlación entre el método Kjeltac y el Kjeldahl.

TABLA I
EXACTITUD Y PRECISIÓN
DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL POR DESTILACIÓN
(KJELTEC)

VALOR NOMINAL = 12.5 mg/l

MUESTRA	VALOR EXPERIMENTAL (mg/l)	ERROR RELATIVO (%)
1	12,47	0,48
2	12,51	0,80
3	12,42	0,08
4	12,56	1,20
5	12,47	0,48
6	12,42	0,08
7	12,37	0,32
8	12,47	0,48
9	12,56	1,20
10	12,40	0,08
11	12,33	0,64
12	12,42	0,08
13	12,47	0,48
14	12,42	0,08
15	12,28	1,04
16	12,28	1,04
17	12,37	0,32
18	12,33	0,64
19	12,28	1,04
20	12,37	0,32
PROMEDIO OBTENIDO	12,41	0,5440
DESVIACION ESTANDAR	0,0803	0,3824

TITULO
LÍMITE DE DETECCIÓN
DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL
PERCLOMUTACIONES

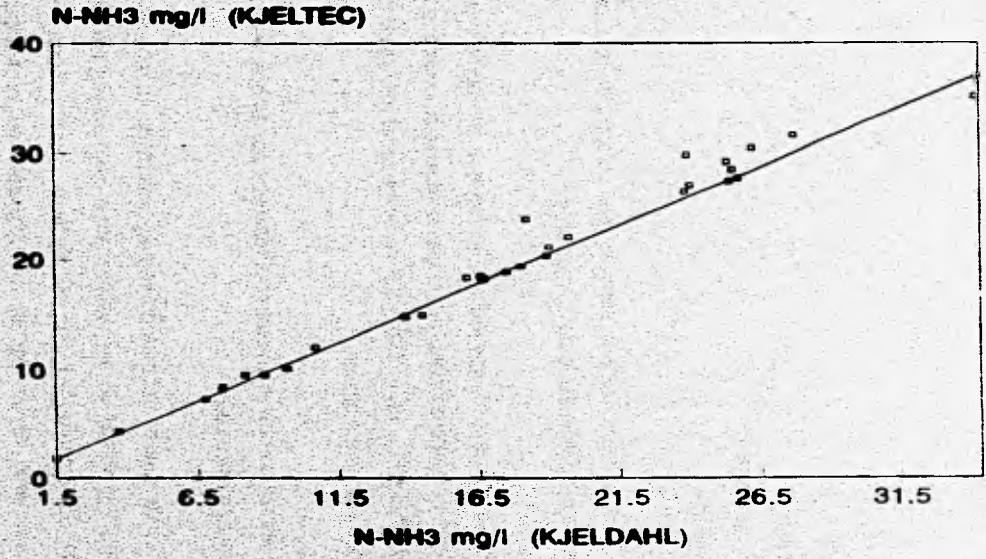
VALOR NOMINAL = 0.30 mg/l

MUESTRA	ERROR REALTIVO (%)
1	0.30
2	0.30
3	0.26
4	0.26
5	0.26
6	0.26
7	0.26
PROMEDIO OBTENIDO	0.2714
DESVIACIÓN ESTANDAR	0.0195
LÍMITE DE DETECCIÓN	0.0638

TABLA 8.3
CORRELACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL PARA AGUA RESIDUAL
POR LOS MÉTODOS DE KJELTEC Y KJELDAHL

MUESTRA	KJELTEC (mg/l)	KJELDAHL (mg/l)
1	1.50	1.80
2	3.70	4.30
3	6.80	7.30
4	7.40	8.40
5	8.20	9.50
6	8.90	9.50
7	9.70	10.10
8	10.70	12.10
9	13.90	14.90
10	14.50	15.00
11	16.10	18.30
12	16.60	18.40
13	16.70	18.20
14	17.50	18.60
15	18.00	19.30
16	18.20	23.80
17	18.90	20.30
18	19.00	21.10
19	19.70	22.10
20	23.60	26.30
21	23.90	29.70
22	24.00	26.90
23	25.30	29.10
24	25.40	27.30
25	25.50	28.40

GRAFICA 6.1
CORRELACION DE NITROGENO AMONIAICAL POR LOS METODOS
DE KJELTEC Y KJELDAHL



5.5 ANÁLISIS DE COSTOS

Se calculó el análisis de un lote de 25 muestras de agua residual para la determinación de nitrógeno amoniacal por los métodos Kjeldahl y Kjeltac, considerando los siguientes rubros:

- Reactivos
- Materiales
- Equipo
- Mantenimiento
- Personal

La Tabla 5.4 resume el tiempo mensual que se ocupa para preparar los reactivos necesarios para el análisis diario de 25 muestras.

La Tabla 5.5 se presenta desglosado el tiempo que se requiere para cada una de las actividades complementarias para determinar nitrógeno amoniacal a 25 muestras de agua por el método Kjeldahl, y en la Tabla 5.6 se presenta el mismo concepto para el método Kjeltac (método semiautomatizado)

La Tabla 5.7 enlista los costos en cuanto a reactivos por ambos métodos y la Tabla 5.8 los costos en cuanto a materiales.

Se puede observar que con el método semiautomatizado se reduce el tiempo de análisis de un lote de 25 muestras de aproximadamente 5.83 horas (350 minutos) a 2.83 horas (170 minutos). Sin embargo el costo de reactivos por el método Kjeldahl es más bajo, debido principalmente al empleo de un indicador en el equipo Kjeltac (verde de bromocresol) que es más caro que el azul de metileno que se emplea en el método

tradicional, además de que el equipo Kjeltec emplea agua destilada de un garrafón para la generación de vapor, siendo contabilizada como reactivo esta agua. Debe aclararse que el consumo del agua de enfriamiento no fue contabilizada para obtener costo de análisis, por que en ambos equipos se utiliza agua de enfriamiento.

En la Tabla 5.8 se tiene que el costo de materiales para el sistema semiautomatizado es aproximadamente 4.25 veces más bajo que el costo de los mismos por el método tradicional. La Tabla 5.9 muestra los costos de los equipos, así como su mantenimiento y depreciación.

En la Tabla 5.10 se presentan los costos por personal para la realización de un lote diario de 25 muestras para la determinación de nitrógeno amoniacal por ambos métodos.

En la Tabla 5.11 se presenta en resumen los costos por cada uno de los rubros mencionados y el costo total para cada método. Como puede observarse, el costo por el método que se implanta es menor debido principalmente a la reducción de tiempo para el análisis y a la baja cantidad de materiales consumibles que se emplean, a pesar de que costo de reactivos es ligeramente mayor que para el método tradicional.

De esta forma se obtiene un costo de análisis para la determinación de nitrógeno amoniacal considerando un lote de 25 muestras diarias de \$221.67 cuando se emplea el método Kjeldahl y de \$112.52 cuando se emplea el método semiautomatizado Kjeltec. Sin embargo estos costos no consideran indirectos como: financiamiento, utilidad, gastos por servicios y gastos administrativos, debido a que la infraestructura es la misma.

Las bases para realizar la presente evaluación son: una persona con un turno de 8 horas diarias, 264 días al año y una depreciación lineal de equipo de 5 años.



REACTIVOS	TIEMPO EN MINUTOS	
	KJELDAHL	KJELTEC
INDICADOR MIXTO	33.00	.
SOLUCION DE ACIDO BORICO	200.00	.
FENOFTALEINA	30.00	25.00
SOLUCION BUFFER DE BORATOS	150.00	150.00
SOLUCION RECEPTORA	.	75.00
SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO 6 N	30.00	30.00
TIEMPO TOTAL	443.00	290.00
TIEMPO QUE SE CARGA A CADA LOTE	20.13	12.72
TIEMPO QUE SE CARGA A CADA MUESTRA	0.61	0.51



TIEMPO EN MINUTOS

15	10	10	15	60	20	60	20	60	40	10	30
ANOTACION DE LAS MUESTRAS EN EL CUADERNO	PREPARACION DE MATERIAL PARA 12 MUESTRAS	TOMA DE 12 MUESTRAS	PREPARACION DE LAS 12 MUESTRAS Y MONTARLAS EN EL EQUIPO	TIEMPO DE DESTILACION DEL 1er LOTE	TIEMPO BIERTO * ENFRIAMIENTO * DESMONTAR EL 1er LOTE * MONTAR EL 2do LOTE						
				PREPARACION DE MATERIAL TOMA DE LAS 14 MUESTRAS RESTANTES (1 TESTIGO)	PREPARACION DEL 2do LOTE DE MUESTRAS	TIEMPO DE DESTILACION DEL 2do LOTE	TIEMPO BIERTO * ENFRIAMIENTO * DESMONTAR EL 2do LOTE * MONTAR EL 3er LOTE				
						TITULAR EL 1er LOTE Y HACER CALCULOS	PREPARACION DEL ULTIMO LOTE DE MUESTRAS	TIEMPO DE DESTILACION DEL 3er LOTE			
								TITULAR EL 2do LOTE Y HACER CALCULOS	TITULAR EL 3er LOTE Y HACER CALCULOS	DESMONTAR EL 3er LOTE Y APAGAR EL EQUIPO	REPORTE DE RESULTADOS AL CUADERNO

**DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONIAICAL
POR DESTILACIÓN Y TITULACIÓN EN EL EQUIPO KJELTEK**

TIEMPO EN MINUTOS				
15	15	40	90	10
ANOTACION DE MUESTRAS AL CUADERNO DE TRABAJO	PREPARACION DEL MATERIAL	ADICIÓN DE REACTIVOS SOLO A LOS TESTIGOS	TIEMPO DE DESTILACION Y TITULACION EN EL EQUIPO KJELTEK	REPORTE DE RESULTADOS A LAS HOJAS DE RESULTADOS ANALITICOS
		CALENTAMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DEL EQUIPO	LOS RESULTADOS PUEDEN SER PRESENTADOS EN PPM, CONSIDERANDO LO DETALLADO EN EL PROCEDIMIENTO EN CUANTO A RESULTADOS	
		TOMA DE MUESTRAS	LA ADICION DE REACTIVOS A CADA MUESTRA ANTES DE INTRODUCIRLA AL EQUIPO SE HACE MIENTRAS LA MUESTRA ANTERIOR ESTÁ EN DESTILACION Y TITULACION	

TABLA 13
COSTOS DE REACTIVOS PARA ANÁLISIS DE NITRÓGENO AMONICAL
(6)

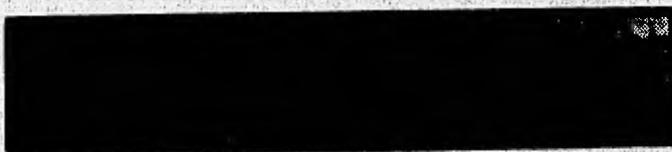
METODO	NUMERO DE MUESTRAS POR DIA	TIEMPO DE REALIZACION POR LOTE (MIN)	TIEMPO POR MUESTRA (MIN)	REACTIVOS	UNIDAD	PRECIO UNITARIO	COSTO/LOTE	COSTO/MUESTRA
KJELDAHL	25	360	14 00	ACIDO BORICO	g	0.02	0.5728	0.0229
				ROJO DE METILO	g	2.80	0.0336	0.0013
				AZUL DE METILENO	g	4.10	0.0492	0.0020
				METANOL	ml	0.05	0.8352	0.0334
				ACIDO SULFURICO	ml	0.04	0.0550	0.0022
				TETRABORATO DE SODIO	g	1.01	8.5473	0.2817
				HIDROXIDO DE SODIO	g	0.15	0.3634	0.0148
				PENFTALEINA	g	2.18	0.0130	0.0008
				CARBONATO DE SODIO	g	0.29	0.0022	0.0001
				AGUA DEMINERALIZADA	ml	0.001	1.3668	0.0068
TOTAL							9.8698	0.3948
KJELTEC	25	170	8 80	ACIDO BORICO	g	0.02	0.3182	0.0127
				ROJO DE METILO	g	2.80	0.0188	0.0008
				VERDE DE BROMOCRESOL	g	98.20	0.4140	0.0168
				METANOL	ml	0.05	0.8352	0.0334
				ACIDO SULFURICO	ml	0.04	0.0558	0.0022
				TETRABORATO DE SODIO	g	1.01	7.2670	0.2907
				HIDROXIDO DE SODIO	g	0.15	0.2548	0.0102
				PENFTALEINA	g	2.18	0.0054	0.0002
				CARBONATO DE SODIO	g	0.29	0.0022	0.0001
				AGUA DEMINERALIZADA	ml	0.001	1.8784	0.0751
TOTAL							16.8993	0.6480

TABLA 88
COSTOS DE MATERIALES PARA ANÁLISIS DE NITRÓGENO AMONICAL
(8)

METODO	MATERIALES	PRECIO	COSTO/	COSTO/
		UNITARIO	LOTE	MUESTRA
KJELDAHL	MATRAZ KJELDAHL DE 800 ml.	112	30.88	1.24
	PIPETA VOLUMETRICA 100 ml	71	24.48	0.98
	MATRAZ ERLLENMEYER DE 500 ml.	155	1.07	0.04
	PROBETA DE POLIPROPILENO DE 25 ml.	34	0.23	0.01
	PROBETA DE POLIPROPILENO DE 50 ml.	57	0.39	0.02
	FRASCO GOTERO	15	0.26	0.01
	BURETA ESTANDAR DE 50 ml.	421	2.90	0.12
	TRAMPA DE VAPOR KJELDAHL	40	5.51	0.22
	PERLAS DE EBULLICION.	18	0.008	0.00
	PINZA PARA BURETA.	9	0.08	0.00
	TUBO PARA DIGESTION			
	TOTAL		66.76	2.63
KJELTEC	MATRAZ KJELDAHL DE 800 ml.	.		
	PIPETA VOLUMETRICA 100 ml	.		
	MATRAZ ERLLENMEYER DE 800 ml.	.		
	PROBETA DE POLIPROPILENO DE 25 ml.	.		
	PROBETA DE POLIPROPILENO DE 50 ml.	57	0.39	0.02
	FRASCO GOTERO	15	0.26	0.01
	BURETA ESTANDAR DE 50 ml.	.		
	TRAMPA DE VAPOR KJELDAHL	.		
	PERLAS DE EBULLICION.	.		
	PINZA PARA BURETA.	.		
	TUBO PARA DIGESTION	217	14.94	0.80
	TOTAL		18.99	0.83

TABLA 68
COSTOS DE EQUIPO Y MANTENIMIENTO PARA ANÁLISIS DE NITRÓGENO AMONIAICAL
(8)

METODO	EQUIPO	PRECIO UNITARIO	DEPRECIACION ANUAL POR 5 Años	COSTO POR LOTE	COSTO POR MUESTRA	MANTENIMIENTO		
						COSTO ANUAL	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
KJELDAHL	EQUIPO KJELDAHL	103,180.00	20,636.00	79.085	3.163	4,127.20	20.873	0.833
	TOTAL			79.085	3.163		20.873	0.833
KJELTEC	EQUIPO KJELTEC	107,272.00	21,454.40	98.779	1.781	4,290.88	21.701	0.858
	TOTAL			98.779	1.781		21.701	0.858



METODO	PERSONAL			
	SALARIO MENSUAL	SALARIO / HORA	COSTO / LOTE	COSTO / MUESTRA
KJELDAHL	1,880.00	8.81	51.37	2.06
KJELTEC	1,880.00	8.81	24.96	1.00

TABLA 811
COSTO TOTAL PARA ANÁLISIS DE NITRÓGENO AMONICAL
(\$)

METODO	COSTO POR MUESTRA					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
KJELDAHL	0.39	2.63	3.16	0.63	2.05	8.87
KJELTEC	0.44	0.87	1.78	0.86	1.00	4.50

METODO	COSTO POR LOTE					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
KJELDAHL	0.86	66.70	78.07	15.81	51.37	231.67
KJELTEC	11.00	15.60	44.53	18.44	24.95	112.52

5.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De lo descrito anteriormente se puede concluir:

- La técnica analítica semiautomatizada para la determinación de nitrógeno amoniacal, es más rápida, un 48.57% del tiempo utilizado por Kjeldahl, como se observa en las tablas 5.5 y 5.6 es debido principalmente a que en el equipo Kjeltec se tarda 3 min por muestra y en el equipo Kjeldahl se analiza por lote de 12 muestras las cuales tardan 60 min en la destilación.

- Se determinaron los parámetros estadísticos de precisión y exactitud, para el método Kjeltec por la repetición de 20 veces de una muestra con valor nominal de 12.5 mg/l. Para estos parámetros se tiene un valor de 0.68% como precisión y un valor de 99.28% de exactitud, con desviación relativa de 0.6872%. El método Kjeldahl tiene una precisión de 14.5 % y una exactitud del 95% de recuperación (EPA 1979). Con lo cual se observa que el método Kjeltec es mejor en cuanto precisión y exactitud que el método tradicional.

- El límite de detección que se obtiene para este método es de 0.07 mg/l como nitrógeno amoniacal, el cual, comparativamente con el LDM del método Kjeldahl (0.2 mg/l) es menor (APHA, 1992).

- En la tabla 5.3 y gráfica 5.1 se observa que los resultados tienden a ser mayores por el método Kjeltec, debido a que es un sistema totalmente automático y la titulación de las muestras se realiza mediante fotosensores a diferencia del método Kjeldahl el cual se realiza por observación del analista y por lo tanto depende de la experiencia de este.

- El costo por lote de 25 muestras para $N-NH_3$ por el método Kjeltec es un 48.91% del costo por el método Kjeldahl.

CAPÍTULO VI

DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

6. DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

El conocimiento de la cantidad de grasa y aceite en aguas residuales es de gran utilidad en el diseño y operación de sistemas de tratamiento. Por otro lado, su presencia en cantidades excesivas disminuye la capacidad de las redes de drenaje, por lo tanto, se han establecido normas para regular las descargas industriales y exigir si es necesario un tratamiento previo a estos efluentes antes de permitir su descarga en cuerpos de agua.

Los métodos empleados para la determinación de grasas y aceites son el resultado de años de estudio para obtener una medición razonable en agua potable y residual (doméstica e industrial). Actualmente hay tres métodos de análisis:

A) Método de partición gravimétrica.

B) Método de partición infrarroja, y

C) Método Soxhlet.

El método B es utilizado para muestras que contienen hidrocarburos volátiles que se perderían en la operación de evaporación del solvente del procedimiento gravimétrico. El método C es adecuado cuando están presentes grasas ligeramente polares, hidrocarburos pesados o cuando los niveles de grasas pueden sobrepasar el límite de solubilidad del solvente. Para bajos niveles de grasas y aceites (< 10 mg/l) el método B es el más adecuado debido a que los métodos gravimétricos no proporcionan la precisión necesaria.

El método Soxhlet es el más utilizado en el mundo por ser el más exacto y reproducible, sin embargo, el análisis por Soxhlet tradicional involucra un trabajo manual que consume bastante tiempo y hay riesgos de explosión.

El diseño patentado del sistema SOXTEC HT de TECATOR hace posible la extracción usando un gran número de solventes, más rápido, seguro y económico en comparación

con la extracción Soxhlet. De esta manera, la técnica reduce el tiempo de extracción hasta un 80% del utilizado por Soxhlet y recupera de un 60 a 70% del solvente. La alta seguridad es lograda mediante un calentamiento externo.

6.1 ASPECTOS GENERALES

Los aceites y las grasas que se pueden encontrar en el agua residual doméstica e industrial están generalmente en forma de emulsiones o saponificadas bajo la acción de productos químicos, detergentes, etc.

La baja solubilidad de las grasas en agua facilita su separación por el uso de equipos de flotación, pero implica la transportación de residuos a través de tuberías, su destrucción en unidades de tratamiento biológico y su distribución en cuerpos receptores de agua, si están presentes en cantidades excesivas interfieren en los procesos biológicos aerobios y anaerobios lo cual resulta en una disminución de la eficiencia en el tratamiento del agua residual.

Residuos de industrias de alimentos enlatados, particularmente donde el caso procedente de la matanza de animales, originan una disminución considerable en la capacidad de los sistemas de drenaje. Estas experiencias y otros factores relacionados con el tratamiento sirven de base para la determinación de los límites máximos permisibles que establecen las normas técnicas ecológicas de manera que muchas industrias deben instalar un tratamiento preliminar para la recuperación de grasa y/o aceite para permitir su descarga.

Las grasas y aceites son ésteres de alcoholes trivalentes, glicerol, mientras que las ceras son ésteres de alcoholes monovalentes de cadena larga. Todos sirven de alimento a seres

humanos y también a las bacterias dado que éstos pueden ser hidrolizados a ácidos grasos y alcoholes.

Las grasas y los aceites son glicéridos de ácidos grasos. los ácidos grasos son generalmente de 16 a 18 átomos de carbono, sin embargo, pueden estar presentes los ácidos caprílicos, butírico y caprílico en cantidades significantes como componentes de la mantequilla. Los ácidos pueden estar también insaturados, los ácidos oleico y linoleico son importantes en el aceite extraído de la semilla de algodón. El aceite de linaza contiene grandes cantidades de ácidos linoleico y linolenico, los glicéridos de ácidos grasos que son líquidos a temperatura ambiente son aceites y aquellos que son sólidos son grasas. Químicamente son muy similares, los aceites tienen predominantemente ácidos grasos de cadena corta o ácidos grasos con un considerable grado de insaturación, como el linoleico y linolenico.

En la determinación de grasas y aceites no se mide una cantidad absoluta de una sustancia específica, mas bien se determinan cuantitativamente grupos de sustancias con características similares en relación a su solubilidad con el triclorotrifluoroetano o también con el hexano. De acuerdo a lo anterior se considera "grasa y aceite" a todo material recuperado como sustancia soluble en triclorotrifluoroetano o hexano. Esto incluye otros materiales extraídos por el solvente de una muestra acidificada (como compuestos de azufre, ciertos colorantes orgánicos y clorofila entre otros). Es importante que esta limitación sea claramente entendida.

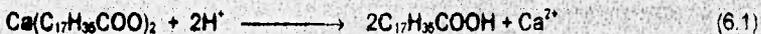
Como se mencionó anteriormente las grasas y los aceites son poco solubles en agua y tienden a flotar en la superficie, por lo tanto, requiere cuidado especial cuando se está muestreando; coleccionar una muestra representativa en un frasco de vidrio de boca ancha que ha sido previamente enjuagado con el solvente para eliminar pequeñas cantidades de detergente que pudiera contener el frasco. Coleccionar una muestra especialmente para la

determinación de grasas y aceites y no se debe subdividir esta en el laboratorio, cuando se requiere información acerca de la concentración de grasa promedio en cierto periodo, analizar las porciones colectadas en cada intervalo de tiempo para eliminar pérdida de grasa en el equipo de muestreo durante la colección de una muestra compuesta, y tomar el valor promedio de estos análisis.

6.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

Los aceites, grasas, ceras y ácidos grasos son las sustancias principalmente clasificadas como grasa en agua residual doméstica. Las aguas residuales industriales pueden contener ésteres simples y, posiblemente otros compuestos que pueden quedar dentro de la misma clasificación.

Los ácidos grasos se encuentran principalmente en forma precipitada como jabones de calcio y magnesio, como tales, son insolubles en el solvente. Las muestras son acidificadas con el ácido clorhídrico a pH aproximadamente de 2.0 para liberar el ácido graso, esta reacción puede ser representada por la ecuación (6.1):



Los ácidos grasos de alto peso molecular son relativamente insolubles en agua y son separados de otros compuestos de grasa durante el procedimiento de filtración.

La filtración con tierra de diatomeas como coadyuvante de filtración es considerada una forma aceptable para separar todos aquellos materiales insolubles en el agua (de los cuales las grasas y los aceites forman parte). La preparación de la muestra para extracción

después de la etapa de filtración requiere secado a 103°C. esto implica que todos los materiales con punto de ebullición menores a esta temperatura se pierdan. también materiales que tienen presiones de vapor apreciables a 103°C. Tales compuestos, excepto en casos especiales normalmente están presentes en cantidades pequeñas en aguas residuales domésticas y son de poco interés, excepto en aguas residuales de la industria petrolera. La mayoría de los materiales generalmente clasificados como "grasas" tienen muy bajas presiones de vapor a 103°C y pueden ser recuperados prácticamente en un 100 % con hexano (solvente). La etapa de secado del cartucho de extracción con la muestra es muy importante por varias razones:

- 1) Elimina el agua del material filtrado de manera que el solvente puede penetrar fácilmente en la muestra y efectuar una buena extracción de la grasa.
- 2) Elimina la posibilidad de que cantidades apreciables de agua sean arrastradas con el extracto aumentando el tiempo de evaporación del solvente.
- 3) Es necesario mantener los cartuchos durante el tiempo y temperatura especificados de lo contrario se pueden tener pérdidas de los compuestos de interés.

6.3 MATERIAL Y PROCEDIMIENTO

Material:

- 1 Probeta de polipropileno de 100 ml
- 1 Probeta de polipropileno de 1000ml
- 1 Pizeta
- 1 Vaso de polipropileno de 1000 ml
- 1 Vaso de vidrio de 600 ml
- 1 Vaso de vidrio de 250 ml
- 1 Probeta de vidrio de 50 ml

- 1 Espátula
- Navaja
- Tijeras
- Fascos para grasas y aceites (fascos de vidrio de 1000 ml de boca ancha)
- 6 Embudos Büchner de 11 cm de diámetro interno
- 2 Matraz Kitazato de 2000 ml
- Guantes de látex
- 1 Cristalizador

Consumibles:

- Papel filtro de pliego
- Papel filtro Whatman Nº 40 de 11 cm de diámetro
- Entretela
- Cartuchos para extracción de celulosa
 - Diámetro interno 24.5 mm
 - Diámetro externo 26.0 mm
 - Longitud exterior 60.0 mm

Equipo:

- Estufa de secado
- Desecador
- Balanza analítica, marca Sartorius, mod. A120S
- Dosificador de 0-10 ml
- Manifold de 6 lugares
- Campana de extracción (no es indispensable)

- EQUIPO COMPLETO DE EXTRACCIÓN SOXTEC HT6

Descripción del equipo:

Las muestras a ser analizadas son preparadas e introducidas dentro de los cartuchos los cuales son insertados dentro de la unidad de extracción, el material soluble es extraído por el solvente en un proceso de dos etapas seguido por un ciclo de recuperación del solvente. Finalmente los recipientes de extracción son secados y pesados.

La unidad de servicio suministra a la unidad de extracción aceite caliente para lograr la evaporación del solvente. El tubo que conecta las unidades de extracción y servicio está diseñado para resistir el uso de aceite caliente y mantener temperaturas constantes. La longitud del tubo permite que las unidades se coloquen separadas.

La unidad de servicio está equipada con una bomba de aire para evaporar las últimas trazas de solvente de los recipientes de extracción.

En el anexo B se indican las partes que conforman el equipo, su función y operación del equipo y mantenimiento.

Reactivos

- a).- Ácido clorhídrico. En un matraz volumétrico de 1000 ml colocar 300 ml de agua destilada y adicionar cuidadosamente y dentro de una campana de extracción 500 ml de ácido clorhídrico concentrado, agitar y aforar a la marca.
- b).- n-Hexano. Punto de ebullición 69°C. El solvente no debe dejar residuos cuando se evaporan 100 ml, destilar si es necesario. No usar tubo de plástico para transferir el solvente.

- c).- Suspensión de tierra de diatomeas. Preparar una suspensión de tierra de diatomeas que contenga 10 g/l. Agitar perfectamente antes de tomar los 100 ml para efectuar la filtración.

Procedimiento

Colectar aproximadamente 1 l de muestra en un frasco de vidrio de boca ancha y marcar el nivel de muestra para una posterior determinación del volumen de muestra. Acidificar a pH de 2 o menor; generalmente 5 ml de HCl es suficiente. Durante todo el proceso de filtración deben utilizarse guantes, colocar un disco de entretela en un embudo Büchner y sobre este un papel filtro Whatman del N° 40, humedecer con agua destilada y aplicar vacío presionando la orilla del papel con un gendarme, pasar 100 ml de la suspensión de la tierra de diatomeas. Filtrar la muestra acidificada, aplicar vacío hasta agotar el agua. Con una espátula transferir el papel filtro a un cuadro de papel filtro de pliego de aproximadamente 13cm * 13 cm y limpiar las paredes del embudo Büchner y el interior del frasco donde se recolectó la muestra con cuadritos de papel filtro de pliego humedecidos con hexano y colocarlos sobre el filtro con la muestra, envolver y colocar dentro del cartucho de extracción y etiquetar el cartucho con pluma de tinta atómica. Por cada lote de muestras correr una muestra control y dos blancos de reactivos utilizando agua destilada en lugar de la muestra.

Colocar los cartuchos etiquetados en un cristizador y colocarlos en la estufa de secado a 103 °C durante una hora (es muy importante dejarlos únicamente este tiempo establecido de lo contrario los resultados pueden variar), colocarlos en un desecador para que se enfríen (aprox. 1 h). Utilizando guantes colocar los adaptadores a los cartuchos (anillos) y colocarlos en el portacartuchos y volver a colocarlos en el desecador (Figuras 6.1 a 6.6).

FIGURA 6.1



FIGURA 6.2

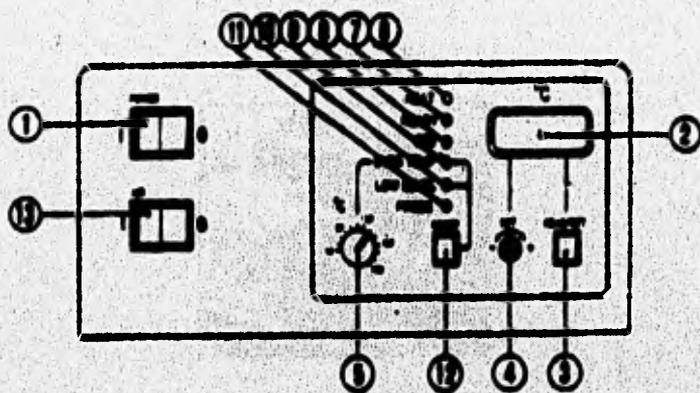


FIGURA 6.3

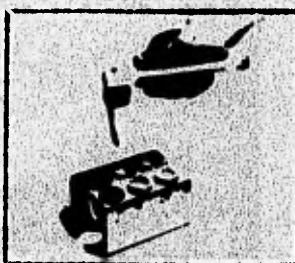


FIGURA 6.4

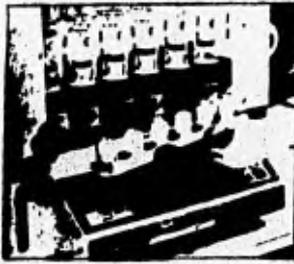


FIGURA 6.5

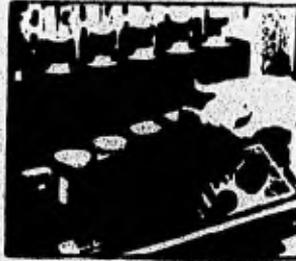
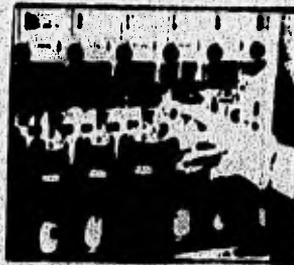


FIGURA 6.6



Preparar los recipientes de extracción de la siguiente manera: 1) Los recipientes deben ser lavados con detergente y agua caliente, enjuagar perfectamente con agua de la llave y posteriormente con agua destilada. 2) Verificar que estén marcados, meterlos a la estufa durante 2 h a 103 - 115 °C. 3) Dejar enfriar en un desecador (mínimo 1 h). 4) Pesar los recipientes anotando en el cuaderno de trabajo la identificación y el peso inicial (P1).

En el anexo B se detalla la operación del equipo.

Checar el nivel de aceite de la unidad de servicio.

Verificar que la temperatura de sobrecalentamiento este a 125 °C (posición 5) para lo cual la lámpara "READY" se enciende y nos indica que el equipo esta listo para comenzar a trabajar.

Pesar los recipientes de extracción para obtener el peso P2 (peso del recipiente después de la extracción). Meter dos blancos por lote de 24 muestras.

Cálculos

$$\text{mg/l Grasas y Aceites} = \frac{(P2 - P1)_{\text{muestra}} - (P2 - P1)_{\text{blanco}}}{\text{Vol. muestra}} \cdot 1E06 \quad (6.2)$$

donde:

P1: peso inicial del recipiente, (g)

P2: peso del recipiente después del proceso de extracción, (g)

1E+06: (1000 factor de corrección ml a l) *(1000 factor de corrección g a mg)

Vol. muestra: volumen de muestra, ml

6.4 RESULTADOS

En el apéndice A aparecen las ecuaciones y definición de cada término empleado a continuación.

Para determinar los parámetros estadísticos, primeramente se realizó una serie de pruebas para secado y extracción (para evaluar la eficiencia de extracción del equipo, debido a que la filtración es la misma en el método Soxhlet y método Soxtec) y posteriormente se corrieron pruebas con el método completo.

Resultados del Proceso de Secado y Extracción

Precisión

Se hará la siguiente consideración:

Como las muestras varían en su concentración nominal (como se muestra en la tabla 6.1) se considerara la desviación estándar del porciento de recuperación y se referirá a la concentración nominal promedio, (ver APHA, 1992).

De la tabla 6.1

$$S_{\% \text{ de recuperación}} = 1.685$$

$$S = (S_{\%R})(X_{\text{valores nominales}}) = (1.685)(0.0634 \text{ g})/100$$

$$S = 0.00106 \text{ g} = 1.06 \text{ mg}$$

de acuerdo a lo anterior a un valor nominal promedio de 0.0634 g la precisión del método es 1.06 mg.

Coefficiente de variación

De la tabla 6.1 se tiene que:

$$CV = 100 \cdot \frac{0.00106}{0.0634} = 1.672 \%$$

Error relativo promedio

Como se observa en la tabla 6.1 el error relativo promedio es 1.060 %

Exactitud

De la tabla 6.1 el % RECUPERACIÓN PROMEDIO es 99.09 %

Límites de confianza (95%)

Para el % de recuperación los límites de confianza son:

$$LC (95\%) = 99.09 \pm 1.96 (1.685)$$

$$LC (95\%) = (95.787 \sim 102.39)$$

Los límites de confianza se obtuvieron con respecto al % de recuperación lo cual implica que si se analizan 20 muestras con un valor nominal que va de 0.0587g a 0.0774g y se

calcula el % de recuperación únicamente una muestra puede quedar fuera de este intervalo.

Limite de detección del método (LDM)

De acuerdo a la tabla 6.2 el limite de detección utilizando hexano destilado es:

$$\text{LDM} = \frac{3.14 * 8.196 * 0.01098}{100} = 0.0028 \text{ g} = 2.8 \text{ mg}$$

Resultados del Método Completo

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros estadísticos los cuales se calcularon de acuerdo a las ecuaciones anteriores y utilizando los datos de la tabla 6.3.

PARÁMETRO ESTADÍSTICO	RESULTADO	OBSERVACIONES
PRECISIÓN	1.608 mg/l	A UN VALOR NOMINAL PROMEDIO DE 99.84 mg/l
COEFICIENTE DE VARIACIÓN	2.048 %	
ERROR RELATIVO PROMEDIO	9.48 %	
EXACTITUD	90.82 %	
LIMITES DE CONFIANZA AL 95 %	(88.87 - 94.17)	VER NOTA 1
LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO	2.88 mg/l	VER NOTA 2

NOTA 1: Los límites de confianza se obtuvieron con respecto al % de recuperación lo cual implica que si se analizan 20 muestras con un valor nominal que va de 99.83 a 100.35 mg/l, únicamente una muestra de las 20 analizadas puede quedar fuera de este intervalo de recuperación.

NOTA 2: Se utilizó hexano destilado. Ver datos de tabla 6.4.

Correlación

Cuando se implementa un nuevo método es necesario compararlo con el que se realiza actualmente en muestras reales y de esta manera observar su comportamiento. En este caso el método SOXHLET es el que se realiza actualmente y el que se propone implementar es el Soxtec. Por ello se realizaron una serie de pruebas determinando la cantidad de grasas y aceites por ambos métodos para muestras reales.

En la tabla 6.5, así como la gráfica 6.1 se muestran los datos obtenidos por el método SOXHLET y por el método SOXTEC.

TABLA 6.1
EXACTITUD Y PRECISIÓN, MÉTODO BOXTEC
(PROCESO DE SECADO Y EXTRACCIÓN)

MUESTRA	VALOR NOMINAL DE ACEITE (g)	VALOR EXPERIMENTAL (g)	RECUPERACIÓN (%)	ERROR RELATIVO (%)
1	0,0607	0,0651	99,01	0,99
2	0,0574	0,0547	95,30	4,70
3	0,0611	0,0607	99,35	0,66
4	0,0656	0,0656	100,30	0,30
5	0,0774	0,0790	102,06	2,07
6	0,0587	0,0583	99,32	0,68
7	0,0609	0,0616	101,15	1,15
8	0,0631	0,0626	99,52	0,48
9	0,0632	0,0631	99,84	0,16
10	0,0635	0,0645	101,57	1,57
11	0,0612	0,0602	98,37	1,63
12	0,0629	0,0609	96,82	3,18
13	0,0644	0,0636	98,76	1,55
14	0,0617	0,0607	98,38	1,62
15	0,0612	0,0603	98,53	1,47
16	0,0644	0,0629	97,67	2,33
17	0,0687	0,0676	98,40	1,60
18	0,0609	0,0600	98,52	1,48
19	0,0569	0,0554	97,36	2,64
20	0,0745	0,0716	101,47	1,48
PROMEDIO OBTENIDO	0,0634	0,0629	99,085	1,586
DESVIACIÓN ESTANDAR			1,685	1,060

TABLA 57
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO
(PROCESO DE SECADO Y EXTRACCIÓN)

MUESTRA	VALOR NOMINAL DE ACEITE (g)	VALOR EXPERIMENTAL (g)	RECUPERACION (%)	ERROR RELATIVO (%)
1	0,0099	0,0104	105,05	5,05
2	0,0117	0,0127	108,55	8,55
3	0,0110	0,0117	106,36	6,36
4	0,0103	0,0091	88,35	11,65
5	0,0120	0,0118	98,33	1,67
PROMEDIO OBTENIDO	0,0110	0,0111	101,33	6,66
DESVIACION ESTANDAR			6,196	2,166

TABLA 8.3
EXACTITUD Y PRECISIÓN, MÉTODO BOXTEC
(MÉTODO COMPLETO)

MUESTRA	VALOR NOMINAL DE ACEITE (mg/l)	VALOR EXPERIMENTAL (mg/l)	RECUPERACION (%)	ERROR RELATIVO (%)
1	65,65	61,18	93,19	6,81
2	65,41	60,71	92,81	7,19
3	66,82	58,35	87,32	12,68
4	59,53	52,12	87,55	12,45
5	91,18	83,41	91,48	8,52
6	87,06	78,94	90,67	9,33
7	88,24	78,71	89,20	10,80
8	150,35	138,82	92,33	7,67
9	95,53	83,64	87,55	12,45
10	91,06	79,78	87,59	12,41
11	98,00	84,82	88,35	11,65
12	109,18	98,59	90,30	9,70
13	85,29	77,29	90,62	9,38
14	82,35	77,41	94,00	6,00
15	88,35	80,47	91,08	8,92
16	74,47	69,41	93,21	8,79
17	84,94	78,82	92,79	7,21
18	88,82	78,24	87,81	12,19
19	81,78	75,17	91,94	8,06
20	88,78	78,58	90,57	9,43
PROMEDIO OBTENIDO	86,84	78,82	90,52	9,48
DESVIACION ESTANDAR			1,8596	1,8523

TABLE 9.1
LIMITE DE DETECCION DEL METODO
(SERIE COMPLETA)

MUESTRA	VALOR NOMINAL DE ACEITE (g)	VALOR EXPERIMENTAL (mg/l)	RECUPERACION (%)	ERROR RELATIVO (%)
1	15,80	12,20	76,21	21,79
2	12,10	11,60	97,52	2,48
3	12,90	11,20	86,82	13,18
4	13,40	10,90	81,34	18,66
5	7,40	6,90	93,24	6,76
6	9,40	8,90	94,68	5,32
7	10,10	8,20	81,09	18,91
PROMEDIO OBTENIDO	11,567	10,157	88,908	11,014
DESVIACION ESTANDAR			7,153	7,153

TABLA 4.8
METODO SOXTEC vs SOXHLET

MUESTRA	METODO SOXTEC (g) "X"	METODO SOXHLET (g) "Y"
1	11.30	13.80
2	3.20	4.70
3	22.20	14.00
4	51.30	38.00
5	43.90	46.00
6	76.20	86.00
7	291.00	328.00
8	63.00	69.90
9	15.30	16.00
10	173.00	145.00
11	85.30	79.00
12	50.00	46.00
13	38.90	38.00
14	32.20	35.00
15	12.70	25.00
16	32.90	68.00
17	113.20	130.00

6.5 ANÁLISIS DE COSTOS

Se calculó el costo directo de la determinación de grasas y aceites por los métodos SOXTEC y SOXHLET (valores actualizados a julio de 1995), considerando los siguientes rubros:

- Reactivos
- Consumibles
- Materiales
- Equipo
- Mantenimiento
- Personal

El cálculo se realizó considerando un lote de 22 muestras por día, por lo tanto los costos que aquí se mencionan son válidos para 22 determinaciones por día.

El desglose de los costos para los métodos SOXHLET y SOXTEC se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 6.6. Análisis de Tiempos y Movimientos

Tabla 6.7. Costos de Reactivos

Tabla 6.8. Costos de Materiales

Tabla 6.9. Costos de Equipo y Mantenimiento

Tabla 6.10. Costos de Personal

Tabla 6.11. Costo Total

De esta forma se obtiene un costo de análisis para la determinación de grasas y aceites considerando un lote de 22 muestras diarias, equivalente a \$ 815.51 cuando se emplea el método SOXHLET y de \$ 696.19 cuando se emplea el método SOXTEC. Estos costos no contemplan indirectos como son: financiamiento, utilidad, gastos por servicios y gastos administrativos.

Las bases para realizar la presente evaluación son: una persona con un turno de 8 horas diarias, 264 días al año y una depreciación lineal de equipo de 5 años.

TABELA 44
ANÁLISIS DE TIEMPOS Y MOMENTOS
METODO BORTEC

TIEMPO EN MINUTOS (PRIMER DIA)					
	30	180	10	45 - 60	60
ACTIVIDADES	* PREPARACION DE LAS MUESTRAS	* FILTRACION DE LAS MUESTRAS (24 MUESTRAS)	* COLOCACION DE LOS ANILLOS	* SECADO DE LOS CARTUCHOS EN LA ESTUFA	* HACER LOS CUADROS DE PAPEL
	* MARCAR EL VOL. DE MUESTRA			* PREPARACION DEL MATERIAL PARA EL SIGUIENTE DIA	* HACER LOS CIRCULOS DE ENTRETELA
	* ADICION DE HCL			* MEDICION DE LOS VOLUMENES DE LAS MUESTRAS	

TIEMPO EN MINUTOS (SEGUNDO DIA)						
	20	400	30	40	15	35
ACTIVIDADES	* CALENTAMIENTO DEL EQUIPO	* MONTAJE DE SE S MUESTRAS A EQUIPO (10 min)	* LA EVAPORACION DE DE LAS ULTIMAS TRAZAS DE SOLVENTE (70°C) SE EFECTUA MIENTRAS LAS SIGUIENTES ESTAN EN EN EXTRACCION ESTE TIEMPO CORRES- PONDE A LA ULTIMA CORRIDA	* ENFRIAMIENTO (EN EL DESECADOR)	* PESADO DEL MATERIAL DESPUES DE EFECTUADA LA EXTRACCION	* REPORTE DE RESULTADOS
		* EXTRACCION - EBULLICION (30 min)		* PREPARACION DEL MATERIAL PARA EL SIGUIENTE DIA		
		* LAVADO (40 min)				
		* EVAPORACION (15 min)				
	* DESMONTAJE (5 min)					
	NOTA SON 4 CORRIDAS DE 2 MUESTRAS					



TIEMPO EN MINUTOS (PRIMER DIA)				
	30	180	60	60
A				
C				
T	* PREPARACION DE LAS MUESTRAS	* FILTRACION DE LAS MUESTRAS	* BECADO DE LOS CARTUCHOS EN LA ESTUFA	* HACER LOS CUADROS DE PAPEL
V	* MARCAR EL VOL. DE MUESTRA		* PREPARACION DEL MATERIAL PARA EL SIG. DIA	* HACER LOS CIRCULOS DE ENTRETELA
D	* ADICION DE HCL		* MEDICION DE LOS VOLUMENES DE LAS MUESTRAS	
E				
S				

TIEMPO EN MINUTOS (SEGUNDO DIA)						
	710	240	30	40	15	30
A						
C						
T	* MONTAJE DE DOCE MUESTRAS AL EQUIPO SOXHLET (30 min)	* EVAPORACION DEL SOLVENTE EN EL SISTEMA DE VACIO (10 min) POR MUESTRA	* LA EVAPORACION DE LAS ULTIMAS TRAZAS DE SOLVENTE (70°C) EN LA ESTUFA	* ENFRIAR EN EL DESECADOR	* BECADO DEL MATERIAL DESPUES DE EFECTUADA LA EXTRACCION	* REPORTE DE RESULTADOS
V	* EXTRACCION			* PREPARACION DEL MATERIAL PARA EL SIGUENTE DIA.		
D	-CALENTAMIENTO (30 min)					
A	-EXTRACCION (240 min)					
D	-ENFRIAMIENTO (30 min)					
E						
S	* DESMONTAJE (20 min)					
NOTA: SON DOS CORRIDAS DE DOCE MUESTRAS						

TABLA 8.7
COSTOS DE REACTIVOS PARA ANALISIS DE GRASAS Y ACEITES
(8)

METODO	NUMERO DE MUESTRAS POR DIA	TIEMPO DE REALIZACION POR LOTE (MIN)	TIEMPO POR MUESTRA (MIN)	REACTIVOS	UNIDAD	PRECIO UNITARIO	COSTO/LOTE	COSTO/MUESTRA
SOXHLET	22	1400	63,64	TIERRA DE DIATOMACEAS	g	0,21	5,87	0,27
				ACIDO CLORHIDRICO	ml	0,03	2,00	0,09
				HEXANO	ml	0,07	130,60	6,30
				AGUA DESTILADA	ml	0,001	1,84	0,08
				PAPEL FILTRO	unidad	1,70	63,58	2,89
				CARTUCHOS DE EXTRACCION	unidad	14,80	358,16	16,28
				* DIAMETRO INTERNO 24,5 mm				
				* DIAMETRO EXTERNO 28,0 mm				
				* LONGITUD EXTERNA 80,0 mm				
PAPEL FILTRO DE PUEGO	cm ²	0,001	11,24	0,511				
TOTAL							881,28	26,42
SOXTEC	22	880	40,00	TIERRA DE DIATOMACEAS	g	0,21	5,87	0,27
				ACIDO CLORHIDRICO	ml	0,03	2,00	0,09
				HEXANO	ml	0,07	70,07	3,19
				AGUA DESTILADA	ml	0,001	1,84	0,08
				PAPEL FILTRO WHATMAN # 40	unidad	1,70	63,58	2,89
				CARTUCHOS DE EXTRACCION	unidad	14,80	358,16	16,28
				* DIAMETRO INTERNO 24,5 mm				
				* DIAMETRO EXTERNO 28,0 mm				
				* LONGITUD EXTERNA 80,0 mm				
PAPEL FILTRO DE PUEGO	cm ²	0,001	11,24	0,51				
TOTAL							612,76	22,31

TABLA 34
COSTOS DE MATERIALES PARA ANÁLISIS DE GRASAS Y ACEITES
(8)

METODO	MATERIALES	PRECIO UNITARIO	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
SOXHLET	MATRAZ BOLA DE 125 ml	90	12.27	0.56
	EMBUDO BUCHNER 11 cm	120.00	2.73	0.12
	EQUIPO DE EXTRACCION SOXHLET	270.00	2.45	0.11
	TOTAL		17.45	0.79
SOXTEC	EMBUDO BUCHNER 11cm	120	2.73	0.12
	TOTAL		2.73	0.12

NOTA: Se utiliza línea de vacío para generar este, en ambos métodos.

TABLA 8.1
COSTOS DE EQUIPO Y MANTENIMIENTO PARA ANALISIS DE GRASAS Y ACEITES
(8)

METODO	EQUIPO	PRECIO UNITARIO	DEPRECIACION ANUAL POR 5 Años	COSTO POR LOTE	COSTO POR MUESTRA	MANTENIMIENTO		
						COSTO ANUAL	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
SOXHLET	PARRILLA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,08	382,17	1,46	0,07
	PARRILLA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,08	382,17	1,46	0,07
	PARRILLA DE CALENTAMIENTO	2.400,00	480,00	1,84	0,08	382,17	1,46	0,07
	MANIFOLD 8 LUGARES	1.780,00	356,00	1,38	0,06	*	*	*
	TOTAL			6,98	0,31		4,38	0,20
SOXTEC	SISTEMA SOXTEC HTB	83.450,00	12.080,00	48,82	2,21	404,14	1,55	0,07
	MANIFOLD 8 LUGARES	1.780,00	356,00	1,38	0,06	*	*	*
	TOTAL			49,98	2,37		1,56	0,07



METODO	PERSONAL			
	SALARIO MENSUAL	SALARIO HORA	COSTO/ LOTE	COSTO/ MUESTRA
SOXHLET	1.980,00	8,81	206,48	8,34
SOXTEC	1.980,00	8,81	129,17	5,07

TABLA 6.11
COSTO TOTAL PARA ANALISIS DE GRASAS Y ACEITES
(3)

METODO	COSTO POR MUESTRA					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
SOXHLET	26.42	0.79	0.31	0.20	9.34	37.07
SOXTEC	23.31	0.12	2.27	0.07	5.87	31.64

METODO	COSTO POR LOTE					COSTO TOTAL
	POR REACTIVOS	POR MATERIALES	POR EQUIPO	POR MANTENIMIENTO	POR PERSONAL	
SOXHLET	581.29	17.45	6.88	4.38	205.48	815.51
SOXTEC	512.78	2.73	48.98	1.35	129.17	694.19

DETERMINACION DE GRASAS Y ACEITES

6.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De lo descrito anteriormente se puede concluir:

- La técnica analítica SOXTEC para la determinación de grasas y aceites es más rápida (En un lote de 22 muestras es de 62 % del tiempo utilizado por SOXHLET)

- Se determinaron los parámetros estadísticos de precisión y exactitud, para el método Soxtec un valor nominal promedio de 86.84 mg/l. Para estos parámetros se tiene un valor de 1.8526 % como precisión y un valor de 90.52 % de exactitud, con desviación relativa de 2.046%. El método Soxhlet tiene una precisión de 7.86 % y una exactitud del 88% de recuperación (APHA, 1992). con lo cual se observa que el método Soxtec es mejor en cuanto a precisión y exactitud que el método tradicional.

- El límite de detección que se obtiene para este método es de 2.59 mg/l, el cual comparativamente con el del método Soxhlet (3 mg/l , APHA, 1992) es muy similar, esto es debido a que en ambos casos la determinación es gravimétrica y el error que se tendría al pesar afecta por igual a ambos métodos.

- En la tabla 6.5 y gráfica 6.1 se observa que los resultados tienden a ser ligeramente mayores por el método Soxhlet, esto nos indicaría una recuperación mayor que por el método Soxtec, sin embargo, es importante mencionar que la evaluación de la técnica con respecto a muestras reales es dependiente del muestreo, por lo tanto, se pueden tener variaciones significativas entre un método y otro. En este caso se tendría que evaluar la metodología por Soxhlet de manera similar a como se describe en este trabajo.

- El costo por lote de 22 muestras para grasas y aceites por el método Soxtec es 85.36% del costo por el método Soxhlet.

CAPÍTULO VII
CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES FINALES

Al analizar la normatividad nacional vigente en materia de agua y compararla con la normatividad en EU observamos que:

- Las Normas Mexicanas (NMX), presentan un atraso tecnológico de aproximadamente 20 años ya que en su gran mayoría son traducciones del "Standard Methods" de la 14th de., 1975 (ver bibliografía de las normas en el apéndice D).
- Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) comparadas con las normas de la National Pollutant Discharge Elimination System NPDES presentan algunas diferencias, entre las más importantes destacan las siguientes: las normas de la NPDES son más específicas ya que para cada tipo de industria hay de 6 a 15 subdivisiones y para cada subdivisión hay una tabla con los límites máximos permisibles, adicional a estos parámetros las oficinas estatales pueden anexas otros que consideren conveniente para conservar el equilibrio ecológico. En el caso de las normas NOM únicamente se cuenta con 33 normas para los diferentes tipos de industria y las cuales son muy generales, cada una de estas normas cuenta también con parámetros adicionales. En las normas NPDES se informa a las industrias de los diferentes tipos de tratamiento que pueden darle a las aguas residuales para cumplir con los límites máximos permisibles y en el caso de las NOM no se proporciona esta información. Otra diferencia importante es que en las NOM los límites máximos permisibles están en mg/l y en las NPDES están en Kg/1000 kg de producto, esto ofrece una gran ventaja ya que los límites están estrechamente vinculados a la producción impidiendo de esta manera que las industrias puedan hacer una dilución de sus efluentes.

El desarrollo de nuevos procedimientos y métodos de análisis hace que las normas generadas por organismos gubernamentales rápidamente queden obsoletas.

La dificultad administrativa de modificar una norma hace que se continúen aplicando normas que no satisfacen los requisitos modernos de sensibilidad, precisión y exactitud. Además que muchos de los conceptos modernos de preservación del ambiente, el no generar en los laboratorios productos más tóxicos o peligrosos que los que se desea investigar, nunca han sido incorporados en la normatividad.

Una tendencia actual en Estados Unidos para subsanar este problema lo constituyen los métodos basados en el desempeño (PBM's por sus siglas en inglés de Performance Based Methods) estos métodos establecen criterios que permiten hacer modificaciones siempre y cuando se pueda demostrar y comprobar que dichas modificaciones no afectan la sensibilidad y especificidad en la determinación de los parámetros de interés.

En México se efectúa un método sin hacer la validación de éste lo que se hace únicamente es copiar las técnicas de Estados Unidos sin considerar que las condiciones son completamente diferentes a aquellas en las cuales fue desarrollado el método. Por lo tanto el objetivo principal de este trabajo fue cumplido ya que se logró la implementación de las técnicas analíticas de Grasas y aceites, DQO y Nitrógeno Amoniacal adecuando los métodos a las condiciones que se tienen en México indicando para cada caso límite de detección, exactitud y precisión, empleando equipos de vanguardia de los cuales no se tenía más referencia que las que proporciona el proveedor.

Como se observa en las tablas de costos de reactivos existe una disminución de estos entre el nuevo método y el método tradicional con lo cual la generación de residuos

disminuye. Por otra parte la evaluación económica indica que aunque los gastos de inversión son mayores que los de las técnicas tradicionales sin embargo, los costos reales por lote y por consiguiente por muestra son menores.

CAPÍTULO VIII

BIBLIOGRAFÍA

IX. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- APHA, AWWA, WPCF
"Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater"
Edited By Leonore S. Clesceri, Arnold E. Greeberg, Andrew D. Eaton
18 Th Edition, 1992; U.S.A.
- 2.- Enviromental Protection Agency
"Handbook For Analytical Quality Control In Water And Wastewater Laboratories"
Epa-600/4-79-019, March 1979, Cincinnati, U.S.A.
- 3.- Sawyer, C.N., Mccarty, P.L.
"Chemistry For Environmental Engineering"
Mc-Graw-Hill,
Third Edition 1978, Tokyo, Japan.
- 4.- Ramelho, R.S.
"Introduction To Wastewater Processes"
ed. American Press
U.S.A., 1977.
- 5.- Enep-Zaregoza
"Material Didáctico Para Laboratorio De Ciencia Básica I"
U.N.A.M., 1983.
- 6.- United States Environmental Protection Agency
"Methods for Chemical Analysis of Water", USEPA, 1979.

- 7.- Diario Oficial de la Federación, 1992, México.
- 8.- Normas Oficiales Mexicanas NMX-AA y NOM-AA
- 9.- J. Rodier
"Análisis de las aguas", de Omega, España 1981.
- 10.- Code of Federal Regulations, Vol 40, parte 1-790
"Protection of Environment", USA 1991.
- 11.- Gordon M. Fair, John Ch Gerey
"Ingeniería sanitaria y aguas residuales", México, 1988.
- 12.- Degremont
"Manual de tratamiento de aguas", 6 de., Vol 1, USA 1991
- 13.- Tecator: "Manual Kjeltec auto 1030 Analyzer"
- 14.- Hach: "COD Reactor Model 45600 Manual"
- 15.- Tecator: "Manual Soxtec HT8".

APÉNDICES

APÉNDICE A

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La investigación experimental se apoya cada día más en la rama de las matemáticas conocida como estadística, por su gran valor práctico y por que proporciona métodos que ayudan, esencialmente a manejar información obtenida en la repetición de mediciones.

Los métodos estadísticos se aplican a fenómenos de los que se posee cierto número de datos. A continuación se exponen una serie de conceptos de gran utilidad para el tratamiento adecuado de una serie de datos.

PRECISION

Este parámetro mide el grado de concordancia mutua que existe entre una serie de mediciones de una muestra homogénea bajo condiciones controladas, sin importar si los valores obtenidos están cerca o no del valor considerado como verdadero. La precisión se especifica por la desviación estándar.

La desviación estándar S es calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$

donde: X = valor individual experimental

\bar{x} = media aritmética de los valores experimentales

n = Nº de muestras

COEFICIENTE DE VARIACION

Es la relación de la desviación estándar S de una serie de datos entre la media, expresado como porcentaje. Esto relaciona a la desviación estándar (ó precisión) de una serie de datos con la cantidad del analito adicionado.

$$CV = 100 \cdot \left(\frac{S}{\bar{X}} \right)$$

ERROR RELATIVO PROMEDIO

El error relativo expresa la diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor verdadero como un porcentaje de este valor verdadero. Un método puede ser altamente preciso pero determinar únicamente una parte del compuesto ; o un análisis, aunque preciso, puede ser erróneo debido a una técnica de dilución inexacta, pesado o medición incorrecta de los reactivos, o equipo no calibrado. El error relativo promedio es el promedio de los errores individuales de cada determinación, el error relativo individual es calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$ER = 100 \cdot \frac{|(X_E - X_R)|}{X_R}$$

Donde : X_E = valor experimental

X_R = valor real o nominal

EXACTITUD

La exactitud se refiere a la concordancia entre la cantidad de un componente medido por el método de prueba y la cantidad real presente.

La exactitud es expresada por el % de recuperación promedio.

$$\text{Exactitud} = \frac{X}{V_n} \cdot 100$$

donde : V_n = Valor nominal

LIMITES DE CONFIANZA (95%)

Son los límites del rango de valores en el cual el 95 % de una serie de valores obtenidos experimentalmente deben de estar dentro de este rango, es decir, por ejemplo que al realizar un análisis de 20 muestras unicamente como máximo una muestra de ellas quedaría fuera de este rango. Se calcula a partir de:

$$LC (95\%) = \bar{X} \pm 1.96S$$

LIMITE DE DETECCION DEL METODO (LDM)

Es el componente que produce una señal con un 99% de probabilidad de que es diferente al blanco. El LDM es 3.14 S arriba del blanco de reactivos, donde S es la desviación estandar de una serie de determinaciones a concentraciones de aproximadamente 3 veces el límite de detección.

$$LDM = \frac{3.14 \cdot S \cdot V_n}{\bar{X}}$$

APÉNDICE B

OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

Operación del reactor para DQO HACH modelo 45600

Advertencia: Este instrumento es usado para incubar muestras conteniendo materiales peligrosos (ácido sulfúrico y sales de mercurio) en viales (tubos) de vidrio a 150 °C. Tocar el bloque de calentamiento puede causar severas quemaduras y existe la posibilidad de que un vial pueda fracturarse y/o romperse. Debe usarse ropa protectora, guantes y goggles o máscara facial. Si llega a ocurrir un derrumbe, este deberá limpiarse inmediatamente, si hay contacto con la piel, lavar el área afectada perfectamente con agua.

El reactor consta de las siguientes partes (Ver Figura B.1):

- Indicador de poder.
- Switch del modo de temperatura.
- Indicador de tiempo transcurrido.
- Switch de timer.
- Indicador de calentamiento.
- Control de temperatura.
- Switch de poder.
- Switch del voltaje seleccionado.

A. Indicaciones para la preparación del reactor, modo a 150 °C

Precaución: Verificar que el switch del selector de voltaje esté colocado en el voltaje apropiado para la línea de poder usada. Una selección impropia puede causar serios daños al instrumento, cuando éste sea encendido.

Ajustar el switch de poder en encendido y permitir un período de aproximadamente 30 minutos para obtener una temperatura de 150 °C. La temperatura puede ser verificada colocando el termómetro dentro del pequeño orificio provisto para este fin en el bloque de calentamiento.

Ajustar el switch de temperatura a la posición de 150 °C. Si se va a emplear el indicador de tiempo transcurrido para apagar el reactor al final de la digestión, el switch Timer debe estar en la posición de TIMER. El reactor de DQO comienza la digestión cuando el indicador de calentamiento comienza el ciclo de encendido-apagado.

B. Indicaciones para la preparación del reactor en el modo de temperatura ajustada.

- 1. Encender el equipo y colocar el switch de temperatura en ADJ.**
- 2. Colocar el termómetro en el orificio para el termómetro en el bloque de calentamiento y permitir que se estabilice la temperatura.**
Precaución: Tener mucho cuidado cuando se ajuste el control de temperatura. Este control es un simple potenciómetro y puede ser dañado permanentemente si se le aplica demasiada fuerza al final del recorrido de ajuste. Al primer signo de resistencia a la rotación, suspende la aplicación de la fuerza rotatoria. Si ocurre un sobreajuste, el potenciómetro se daña.
- 3. Mover suavemente el control de ajuste de temperatura contra las manecillas del reloj, si la temperatura debe ser disminuida, o en el sentido de las manecillas del reloj si la temperatura debe ser incrementada. Permitir que la lectura del termómetro se estabilice para determinar si es necesario otro ajuste.**

Recomendaciones:

- El uso del termómetro es recomendable sólo para checar la temperatura del bloque de calentamiento durante la preparación del instrumento. Debido a que el termómetro puede romperse, es recomendable quitar el termómetro durante la operación normal del reactor.

- No colocar el reactor donde haya corrientes de aire, bajo la luz directa del sol o cerca de equipos que emitan calor o enfriamiento. La estabilidad de la temperatura puede ser afectada.

- Usar un escudo de protección.

- El uso de viales y tubos que embonen perfectamente en los orificios del bloque de calentamiento, proporciona mejores resultados.

- Durante la operación, la temperatura del bloque de calentamiento puede diferir ligeramente cuando el bloque está vacío que cuando está lleno de viales.

- Cargar el bloque de calentamiento con tubos fríos puede disminuir la temperatura del bloque varios grados y requerir algunos minutos en el calentamiento de los tubos.

En caso de que ocurra un derrame accidental dentro del bloque, desconectar la fuente de poder del instrumento y permitir que se enfríe. Después de que se ha enfriado, quitar todos los tubos y el bloque de calentamiento para limpieza.

C. Mantenimiento

No hay un itinerario para los requerimientos de mantenimiento de este equipo. Este instrumento debe mantenerse limpio, y los derrames de los reactivos deben ser limpiados lo más pronto posible.

Operación del equipo Autoanalizador Kjeltec, modelo 1030, marca TECATOR

A. Ajuste Inicial (Ver Figura B.2)

a) Checar el nivel de todos los tanques de almacenamiento, álcali, solución receptora, agua y titulante. Llenar si es necesario.

b) Checar que la válvula de desagüe colocada en la parte de atrás este cerrada. Esta válvula se usa normalmente cuando el generador de vapor se limpia.

c) Colocar el switch de "POWER" en ON y checar que en la planta aparezca "HELP". Si algún indicador (álcali, solución receptora) se enciende llenar el tanque correspondiente.

Si el indicador "CYCLE OVER" está flasheando, indica que el modo álcali ha sido seleccionado.

NOTA: La puerta lateral debe estar cerrada para efectuar alguna operación, un switch de seguridad desconecta la energía cuando esta puerta está abierta.

d) Checar que el frasco del titulante está lleno y que la bureta está libre de burbujas de aire. Si es necesario, eliminarlas como se describe en la sección de mantenimiento.

e) Presionar el botón "REC-SOL" 4 o 5 veces para llenar la manguera y que la solución receptora sea descargada dentro del recipiente de titulación.

f) Abrir la llave de agua de enfriamiento (ajuste a aproximadamente 2l/min.)

NOTA: El agua fluye hasta que la válvula de vapor está abierta.

g) Conecte un tubo de prueba y cerrar la puerta de seguridad.

h) Presionar el botón "STEAM" hacia arriba. Después de un par de minutos se genera vapor.

Si la temperatura del agua es demasiado alta o el flujo demasiado bajo la producción de vapor debe detenerse. Esto es indicado por un LED sobre la tarjeta

del circuito colocado en la placa posterior, el cual es visible cuando el panel superior se abre. Abrir o ajustar la llave de enfriamiento.

i) **Hacer** destilación continua hasta que cierta cantidad de agua sea colectada en el recipiente de titulación. El sistema está, entonces, calentado y listo para usarse.

Presionar "STEAM" a OFF, la producción a vapor y el flujo de agua a través del condensador se detiene y el agua del recipiente de titulación es drenada.

B. Destilación

Seleccionar el programa "KJELDAHL" ó "DD"

Nota: Si Kjeldahl es seleccionado, asegurarse de que el switch derecho, está en la posición correcta (micro= 1 golpe de álcali; macro= 2 golpes de álcali).

Si micro es seleccionado, éste debe ser indicado con un punto decimal a la derecha de la pantalla, y también deberá ser indicado en la misma forma cuando el resultado sea impreso.

DELAY: Algunas aplicaciones (por ejemplo nitratos con devarda) requieren tiempo de receso entre la descarga de álcali hasta que se abre la válvula de vapor, la función "Delay" es seleccionada ajustando a micro y los primeros dos dígitos en la constante A al tiempo deseado. Se pueden ajustar intervalos de aproximadamente 6 segundos.

A = 5.000 DELAY 30 segundos

A = 20.00 DELAY 2 minutos

Para todas las aplicaciones que requieren álcali, asegurar que el switch está en posición "ON" ("CYCLE OVER" debe flashear en el modo "HELP" si el switch está en "OFF").

- a) Abrir la puerta de seguridad y presionar "AUTO/RESET" a "AUTO"
- b) colocar un tubo con el blanco a ser destilado en posición.
- c) Si "CYCLE OVER" esta permanentemente encendido, cerrar la puerta de seguridad. La destilación se inicia y "CYCLE OVER" se apaga.
- d) Ajustar las constantes A, B y Blanco.
- e) Cuando "OVER" se enciende nuevamente anotar el valor mostrado en la pantalla. Abrir la puerta de seguridad y continuar con la siguiente muestra.

C.. Limpieza (después del uso diario)

(Si van a ser destiladas más muestras durante el día, la unidad puede ser dejada en ON)

- a) Abrir la puerta de seguridad y quitar el tubo
- b) Colocar el switch de POWER en OFF
- c) Quitar la vasija, para enjuagarla. Limpiar las partes interiores de la puerta de seguridad.
- d) Cerrar la llave de agua de enfriamiento.

D. Presentación de resultados

$$\text{Resultado} = A + B \times (\text{ml titulante} - \text{ml blanco}) \quad (1)$$

a) En análisis Kjeldahl $A=00.00$

$$B = \frac{(14.01) \times (N) \times 1000}{\text{ml de muestra}} \quad (2)$$

Donde:

14.01 = Peso atómico del nitrógeno

1000 = Factor de dilución

N = Normalidad de H_2SO_4 (titulante)

Si $B = 1.000$ ($A = 00.00$, $Blank = .00$) la pantalla muestra los ml de titulante independiente del volumen de muestra.

Si el valor del blanco es conocido antes del análisis (correr uno o más blancos antes de las muestras, $A = 00.00$, $B = 1.000$ y $BLANK = .00$), ajustar el blanco constante a este valor ($.00 - .99$ ml). Los resultados son ajustados según la ecuación 1.

b) Análisis en destilación directa

$$\% \text{ proteínas} = a + b (\text{ml titulante} - \text{ml blanco})$$

La ordenada a y la pendiente b son determinadas como se describe en las notas de aplicación Tecator sobre DD.

E. Mantenimiento

Para la buena operación del Autoanalizador 1030, éste necesariamente necesita servicio. Aparte de la limpieza diaria del aparato de salpicaduras de compuestos químicos y el enjuague del generador de vapor, debe tenerse en cuenta lo siguiente:

1. Mantenimiento General
2. Limpieza de la puerta de seguridad

3. Enjuague del generador de vapor
4. Servicio a la bomba de agua
5. Servicio a la bomba de álcali
7. Chequeo de la alarma de llenado
8. Servicio a la bomba de succión receptora
9. Chequeo del volumen de solución receptora
10. Lavado del recipiente de titulación
11. Servicio a la válvula de desagüe del recipiente de titulación
12. Chequeo del volumen de destilación
13. Reemplazamiento de las lámparas colocadas arriba del recipiente de titulación
14. Chequeo del color en el punto final de la titulación
15. Eliminación de burbujas de aire de la bureta
16. Lavado de la bureta
17. Ajuste de la velocidad de la bureta



FIG. B.2 AUTOANALIZADOR KJELTEC 1030

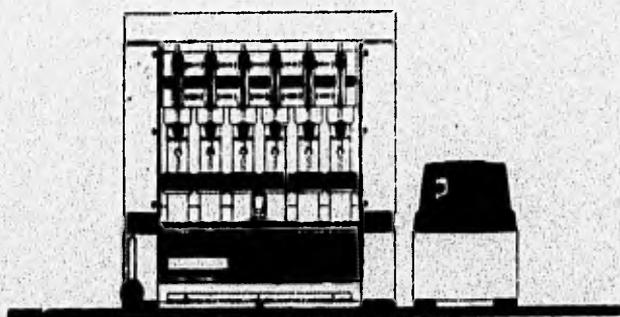
Operación del equipo completo de extracción Soxtec HT6

A. Ajuste inicial (Ver Figura B.3)

Para verificar que la temperatura de sobrecalentamiento esté en la posición 5: Presionar el botón POWER en ON (posición 1). Presionar el switch READ/SET (posición 3), de manera que se enciende la lámpara "SET" (posición 8) y en pantalla se observa el punto de ajuste (°C) el cual debe ser de 110 ± 3 °C, ajustar con el botón "SET" (posición 4) en caso de ser necesario. Presionar nuevamente el botón "READ/SET", la lámpara "SET" se apagará y en pantalla se mostrará la temperatura actual del baño. Durante el período de calentamiento la lámpara "HEAT" permanecerá encendida (posición 6), cuando el baño alcanza la temperatura de ajuste ($\pm 2\%$), la lámpara "READY" se enciende y nos indica que el equipo está listo para comenzar a trabajar.

Posteriormente abrir la llave del agua de enfriamiento, sacar una serie de 6 cartuchos del desecador (un porta cartuchos) y utilizando el mango especial para transportar los cartuchos, colocarlos en el soporte de cartuchos. Insertar los cartuchos dentro de los condensadores, levantar los sostenedores (de los cartuchos) colocados dentro de los condensadores colocando los tiradores localizados en la parte superior de la unidad de extracción en la posición "RISING". Mover cada tirador a la posición "BOILING" (el magneto debe atraer el cartucho) y regresarlo a la posición "RISING". Quitar el soporte. Utilizando el portarrecipientes introducir seis recipientes de extracción tarados, marcados y cargados con 40 ml de hexano y bajar la palanca localizada en la parte inferior izquierda hasta oír un ligero clic, de tal manera que los recipientes y los condensadores queden prensados.

Mover los tiradores a la posición "BOILING", de esta manera los cartuchos quedan dentro del solvente. Dejar en esta posición durante 30 min, mover los tiradores a la posición "RISING" y dejar en esta posición durante 40 min. Cerrar las llaves de los condensadores dando 1/4 de vuelta para evaporar el solvente de los recipientes de extracción, esperar 10 min y colocar en "ON" el switch de la bomba de aire localizado en la unidad de servicio y abrir la válvula de "EVAPORATION" localizada en la unidad de extracción, 5 min son suficientes para terminar de evaporar las últimas trazas de solvente. Apagar la bomba de aire y cerrar la válvula de "EVAPORATION". Desmontar los recipientes de extracción moviendo la palanca (de la izquierda) ligeramente hacia abajo y levantar con cuidado hacia arriba, sacarlos tomando el portarecipientes, colocarlo en una estufa a 70 °C durante 30 min y dejar enfriar en un desecador (mínimo 1 h). Tomar otros seis cartuchos del desecador y repetir el procedimiento iniciando en la colocación de estos a la unidad de extracción y adicionando únicamente 10 ml de hexano a los recipientes y abrir la llave para descargar el hexano condensado de la corrida anterior.



**FIG. B.3 SISTEMA DE EXTRACCIÓN
SOXTEC HT**

APÉNDICE C

VOCABULARIO DE TÉRMINOS

VOCABULARIO DE TÉRMINOS

ABLANDAMIENTO DEL AGUA: Eliminación de los iones de calcio y magnesio del agua.

ADSORCIÓN: La adsorción define la propiedad de ciertos materiales de fijar en su superficie moléculas extraídas de la fase líquida o gaseosa en la que se encuentran sumergidos. Se trata de una transferencia de masa de la fase líquida o gaseosa hacia la superficie sólida en la que el compuesto tiende a unirse con una energía de ligazón.

AEROBIO: Que necesita la presencia de oxígeno libre.

AGUA CRUDA: Agua que no ha recibido ningún tipo de tratamiento, o agua que entra a una planta para tratamiento posterior.

AIREACIÓN: Introducción de aire en un líquido.

AGUA SUBTERRÁNEA: Agua filtrada en el subsuelo que puede ser aprovechada.

AGUA DE LLUVIA: Agua resultante de precipitaciones atmosféricas y que aún no ha captado materia soluble directamente de la superficie terrestre.

AGUA DE TORMENTA: Escurrimiento torrencial de agua superficial que fluye hacia un cauce de agua como resultado de una lluvia intensa.

AGUA DE TORMENTA RESIDUAL: Mezcla de agua residual y de agua superficial proveniente de tormentas o de deshielos.

AGUA SUPERFICIAL: El agua que fluye o se estanca en la superficie terrestre.

AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL: Agua descargada resultante de un proceso industrial, y que no tiene ningún valor inmediato para éste.

AGUA RESIDUAL DOMESTICA: Agua proveniente de los desechos de una comunidad.

AGUA RESIDUAL DOMESTICA CRUDA: Agua residual doméstica no tratada.

AGUA RESIDUAL DOMESTICA TRATADA: Agua residual doméstica que ha recibido un tratamiento parcial o total, a fin de remover o mineralizar las sustancias orgánicas y otros materiales que ésta contenga.

AGUA POTABLE: Agua de una calidad adecuada para beber.

AGUA DE ABASTECIMIENTO: Agua que ha sido usualmente tratada para pasar a distribución o almacenamiento.

AGUA INDUSTRIAL: Toda agua utilizada para un proceso industrial o durante el transcurso de éste.

AGUA DE CALDERA: Agua de calidad adecuada presente dentro de una caldera cuando el vapor ha sido o se está generando.

AGUA DE ENFRIAMIENTO : Agua utilizada para absorber y remover el calor.

ANAEROBIO : Que no necesita la presencia de oxígeno libre.

AUTOPURIFICACIÓN: Modo natural de depuración de una masa de agua contaminada.

CALIDAD PARA LA PROTECCIÓN DE LA VIDA DE AGUA DULCE: Grado de calidad del agua, requerido para mantener las interacciones e interrelaciones de los organismos vivos, de acuerdo al equilibrio natural de los ecosistemas de agua dulce continental.

CALIDAD PARA LA PROTECCIÓN DE LA VIDA DE AGUA MARINA: Grado de calidad del agua, requerido para mantener las interacciones e interrelaciones de los organismos vivos, de acuerdo al equilibrio natural de los ecosistemas de agua marina.

CALIDAD PARA USO EN LA ACUACULTURA: Grado de calidad del agua, requerido para las prácticas acuaculturales, que garantiza el óptimo crecimiento y desarrollo de las especies cultivadas, así como para proteger su calidad para el consumo humano.

CALIDAD PARA RIEGO AGRÍCOLA: Grado de calidad del agua, requerido para llevar a cabo prácticas de riego sin restricción de tipos de cultivo, tipos de suelo y métodos de riego.

CALIDAD PARA USO COMO FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE: Grado de calidad del agua, requerido para ser utilizada como abastecimiento de agua para consumo humano, debiendo ser sometida a tratamiento, cuando no se ajuste a las disposiciones sanitarias sobre agua potable.

CALIDAD PARA USO PECUARIO: Grado de calidad del agua, requerido para ser utilizada como abastecimiento de agua para consumo por los animales domésticos, que garantiza la protección de su salud y la calidad de los productos para consumo humano.

CALIDAD PARA USO RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO: Grado de calidad del agua, requerido para ser utilizada en actividades de esparcimiento, que garantiza la protección de la salud humana por contacto directo.

APENDICE C

CLORACIÓN: Adición de cloro y sus derivados para conseguir la eliminación de materias minerales disueltas (compuestos de hierro, manganeso, etc.), la eliminación de sabores y olores y la destrucción de gérmenes patógenos (desinfección), siendo este el reactivo más utilizado ya que posee un poder oxidante muy elevado que favorece la destrucción de materias orgánicas.

COAGULACIÓN QUÍMICA: Procedimiento que consiste en agregar un producto químico (el coagulante) destinado a la desestabilización de las materias coloidales dispersas y a su agregación bajo la forma de floculo.

CUERPO DE AGUA: Los lagos; lagunas; acuíferos; ríos y sus afluentes directos o indirectos, permanentes o intermitentes; presas; embalses; cenotes; manantiales; litorales; estuarios; esteros; marismas y en general las zonas marinas mexicanas.

DESBASTE: El desbaste consiste en separar y evacuar fácilmente las materias voluminosas arrastradas por el agua, que podrían disminuir la eficacia de los tratamientos siguientes o complicar la realización de los mismos.

DEPÓSITO BENTICO: Acumulación de depósitos en el lecho de un río, lago o mar que puede contener materia orgánica. Fenómeno causado por la erosión natural, la actividad biológica o descarga de aguas residuales.

DETRITO (DETRITUS): En el contexto biológico, partículas de materia orgánica. En el contexto práctico del tratamiento de agua residual, desechos capaces de ser arrastrados por una corriente de agua.

DESAIREACIÓN: Eliminación parcial o total del aire disuelto en el agua.

DESACEITADO Y DESENGRASE: El desaceitado es una operación de separación líquido-líquido, en tanto que el desengrase es una separación sólido-líquido (siempre que la temperatura del agua sea suficientemente baja para permitir la coagulación de las grasas).

DECLORACIÓN: Eliminación parcial o total del cloro residual del agua con la ayuda de un proceso físico o químico.

DESGASIFICACIÓN: Eliminación parcial o total del gas disuelto, generalmente con la ayuda de un proceso físico.

DESIONIZACIÓN: Eliminación parcial o total de los iones, particularmente mediante el empleo de resinas intercambiadoras de iones.

DESMINERALIZACIÓN: Disminución del contenido de sustancias inorgánicas o sales disueltas en el agua, con la ayuda de un proceso físico, químico o biológico.

DESNITRIFICACIÓN: Liberación del nitrógeno o del óxido nitroso de los compuestos nitrogenados (en particular, nitratos y nitritos) en el agua o agua residual generalmente por la acción de bacterias.

DESOXIGENACIÓN: Eliminación parcial o total del oxígeno disuelto en el agua, ya sea por la acción de condiciones naturales o con la ayuda de procesos físicos o químicos.

DESALACIÓN: Eliminación de las sales del agua, generalmente con el fin de hacerla potable o utilizable en un proceso industrial o como agua de enfriamiento.

DESARENADO: Tiene por objeto extraer del agua a la grava, arena y partículas minerales más o menos finas, con el fin de evitar que se produzcan sedimentos en los canales y conducciones, proteger las bombas y otros aparatos contra la abrasión, y evitar sobrecargas en las fases de tratamiento siguiente.

El desarenado se refiere normalmente a las partículas superiores a 200 micras. Una granulometría inferior corresponde a los procesos de pre-decantación o decantación.

DESINFECCIÓN: Tratamiento del agua destinado a eliminar o inactivar los agentes patógenos.

DESTILACIÓN: Proceso de evaporación y de condensación utilizado para la preparación de un agua de alta pureza.

DILACERACIÓN: Tiene por objeto "desintegrar" las materias sólidas arrastradas por el agua. Estas materias, en lugar de separarse del efluente bruto, se trituran y continúan en el circuito del agua hacia las siguientes fases de tratamiento.

ESTERILIZACIÓN: Proceso destinado a inactivar o eliminar todos los organismos vivientes (incluyendo las formas vegetativas y de formación de esporas), así como los virus.

ESTANQUE DE OXIDACIÓN: Estanque de estabilización; Depósito utilizado para la retención del agua residual, antes de su eliminación final, en el que la oxidación biológica de la materia orgánica es realizada por una transferencia del oxígeno del aire al agua, con la ayuda de medios naturales o artificialmente acelerados.

ELECTRODIÁLISIS: Proceso de desionización del agua en el que, bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones son eliminados de una masa de agua y transferidos a otra a través de una membrana intercambiadora de iones.

EFLUENTE Agua descargada proveniente de procesos industriales o sistemas de tratamiento

EFLUENTES DE AGUAS RESIDUALES DOMESTICAS TRATADAS: Descarga de las aguas residuales domésticas tratadas en un sistema de tratamiento

ESTRATIFICACIÓN: La existencia o formación de distintas capas en un cuerpo de agua, identificado por sus características térmicas o salinas o por diferencias en el contenido de oxígeno o nutrientes.

EPILIMNIO: Capa de agua por encima de la termoclina (véase definición) en un cuerpo de agua estratificado.

FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE: Todo cuerpo de agua que es o puede ser utilizado para proveer agua para consumo humano.

FILTRO BIOLÓGICO; Lecho percolador; Filtro percolador. Lecho de materia inerte a través del cual se hace percolar agua residual para ser purificada por una película biológica activa que recubre la materia inerte.

FILTRACIÓN: Eliminación de las materias en suspensión de una masa de agua, al pasarla a través de una capa de materia porosa o a través de un tamiz de malla conveniente.

FLOTACIÓN: Ascenso a la superficie del agua de las materias en suspensión, por ejemplo, por arrastre gaseoso.

FLOCULO: Partículas macroscópicas formadas en un líquido por floculación, generalmente separables por gravedad o por flotación.

FLOCULACIÓN: Formación de partículas gruesas por aglomeración de partículas pequeñas; el proceso es generalmente acelerado por medios mecánicos, físicos, químicos o biológicos.

FLUORACIÓN: Adición de un compuesto que contiene flúor, en un sistema de distribución de agua potable, a fin de mantener la concentración de iones de fluoruro dentro de los límites convenidos.

FOSA SÉPTICA: Tanque de sedimentación cerrado en el que el lodo decantado está en contacto inmediato con el agua residual que fluye a través del tanque y en el que las materias orgánicas son descompuestas por acción bacteriana anaerobia.

HIPOLIMNIO: Capa de agua por debajo de la termoclina (véase definición) en un cuerpo de agua estratificado.

INTERCAMBIO IÓNICO: Proceso mediante el cual ciertos aniones o cationes del agua son reemplazados por otros iones, mediante el paso a través de un lecho de materia intercambiadora de iones.

INTERCAMBIADORES IÓNICOS: Materia capaz de intercambiar los iones de manera reversible con un líquido en contacto con ésta (sin modificación importante de su estructura).

LODO: Acumulación de sólidos sedimentados, separados de varios tipos de aguas, como resultado de procesos naturales o artificiales.

LODO ACTIVADO: Masa biológica (flóculo), formada durante el tratamiento de agua residual, por el crecimiento de bacterias y de otros microorganismos en presencia de oxígeno disuelto.

LECHO MEZCLADO (INTERCAMBIO DE IONES): Mezcla física íntima de materias intercambiadoras de aniones y de cationes.

MEMBRANAS DE DIÁLISIS: Una membrana de diálisis es impermeable al agua, por lo que permite la transferencia de especies ionizadas o solamente de las de un determinado signo (cationes para las membranas denominadas catiónicas o aniones para las membranas aniónicas), bajo el efecto de una diferencia de potencial químico entre las soluciones.

NEUTRALIZACIÓN: Este término se refiere a todo tratamiento destinado a llevar al agua a un pH próximo a la neutralidad, o bien un pH próximo al pH de equilibrio, ya que inicialmente el agua puede ser ácida o alcalina.

NITRIFICACIÓN: Oxidación de la materia nitrogenada por medio de bacterias. Generalmente, los productos últimos de oxidación están constituidos por nitratos.

OSMOSIS INVERSA: Paso del agua de una solución concentrada a una solución menos concentrada a través de una membrana, bajo el efecto de una presión superior a la diferencia de las presiones osmóticas de las dos soluciones, ejercida por la más concentrada de las dos.

OZONIZACIÓN, ozonación: Adición de ozono al agua o agua residual con el propósito de desinfectar, oxidar la materia orgánica o eliminar el olor y sabor desagradables.

OLIGOTRÓFICO: Descripción de un cuerpo de agua pobre en nutrientes y que contiene muchas especies de organismos acuáticos, cada uno de los cuales está presente en una cantidad relativamente pequeña. Este cuerpo de agua se caracteriza por su alta transparencia, una alta concentración de oxígeno en la capa superior y por depósitos en el

fondo generalmente de tonalidades de color café y que contiene únicamente pequeñas cantidades de materia orgánica.

OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. Estas reacciones se utilizan para modificar el estado de ciertos metales o compuestos (nitrogenados, sulfuros, cianuros, etc.) con objeto de hacerlos insolubles o no tóxicos.

POLIELECTRÓLITO: Polímero que tiene grupos ionizados y de los cuales algunos son utilizados para la coagulación de partículas coloidales y floculación de los sólidos en suspensión.

PRECLORACIÓN: Tratamiento preliminar del agua cruda con cloro a fin de detener el crecimiento de bacterias, vegetales o animales, de oxidar la materia orgánica, de facilitar la floculación o reducir el olor.

PREDECANTACIÓN: La predecantación es una operación que se efectúa, antes de la clarificación. Tienen por objeto eliminar la totalidad de la arena fina y la mayor cantidad posible de barro.

REGENERACIÓN (INTERCAMBIO DE IONES): Proceso que consiste en restituir su rendimiento operacional a una materia intercambiadora de iones después de su utilización.

SEDIMENTACIÓN: Proceso de asentamiento y depósito, bajo la influencia de la gravedad, de los sólidos en suspensión transportados por el agua o el agua residual.

TAMIZADO: El tamizado es la filtración sobre soporte delgado, que se utiliza en numerosos campos del tratamiento del agua.

TERMOCLINA: Capa en un cuerpo de agua térmicamente estratificado en el cual el gradiente de temperatura alcanza un máximo.

TRATAMIENTO BIOLÓGICO O POR LODOS ACTIVADOS: Es el proceso biológico del agua residual en el cual ésta es mezclada con lodo activado y es posteriormente agitada y aireada. El lodo activado es a continuación separado del agua residual tratada por sedimentación, y es eliminado o recirculado en el proceso según se requiera.

TRATAMIENTO QUÍMICO: Un proceso que comprende la adición de productos químicos a fin de obtener un resultado específico.

TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO: Combinación de tratamiento físico y químico para obtener un resultado específico.

ULTRAFILTRACIÓN: Este proceso utiliza las propiedades de semipermeabilidad de ciertas membranas (permeables al agua y a ciertos solutos, pero impermeable a otros, así como a toda partícula) constituye una continuación de los procesos clásicos de filtración simple.

Notas - En México se utiliza el término facultativo para organismos que viven tanto en presencia como en ausencia de oxígeno libre.

- En México el término agua residual se utiliza indistintamente para denominar las aguas residuales tanto de uso industrial como doméstico, también se usa agua servida, agua negra o agua usada.

APENDICE C

APÉNDICE D

NORMAS MEXICANAS (NMX)

NMX-AA-30-1981

**DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE
OXÍGENO**

Nombre completo: Norma Mexicana NMX-AA-30-1981, Análisis de Agua.- Determinación de la Demanda Química de Oxígeno.

Fecha de publicación

Expedición: 27 de abril de 1981

Nota: Esta Norma cancela la NOM-AA-30-1976.

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

NORMA MEXICANA NMX-AA-30-1981, ANALISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE LA DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO. (ESTA NORMA CANCELA LA NOM-AA-30-1976), ASI COMO EL AVISO DE LA DECLARATORIA DE VIGENCIA.

1 - OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

La presente norma establece el método para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, industriales y residuales. (Ver incisos 11.1.1 y 11.1.2).

2.- REFERENCIAS

Esta norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor siguientes:

- | | |
|-----------|---|
| NMX-AA-3 | "Aguas residuales.- Muestreo". |
| NMX-AA-14 | "Cuerpos receptores.- Muestreo". |
| NOM-Z-1 | "Sistema general de unidades de medida.- Sistema (SI) de unidades". |

3.- DEFINICIONES

Demanda química de oxígeno.- Cantidad de oxígeno requerida para oxidar, bajo condiciones específicas, la materia orgánica y la inorgánica oxidable contenida en el agua. Se expresa en mg/l de oxígeno y proporcionar una medida de la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas, bajo las condiciones en las que se efectúa esta prueba.

APENDICE D

4.- RESUMEN DEL METODO

El método se basa en una oxidación energética de la materia orgánica y de la inorgánica oxidable que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido, con una solución valorada de dicromato de potasio. El exceso del agente oxidante se titula con una solución valorada de sulfato ferroso amónico en presencia de un complejo ferroso de ortofenantrolina como indicador interno. (Ver inciso 11.1.3).

5.- REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser reactivos analíticos, a menos que se indique otra cosa. Cuando se hable de agua, se debe entender agua destilada.

- 5.1. Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).
- 5.2. Sulfato ferroso amónico hexahidratado ($(NH_4)_2(SO_4)_6 \cdot (H_2O)$).
- 5.3. Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- 5.4. Indicador de 1,10 fenantrolina ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$).
- 5.5. Sulfato de plata (Ag_2SO_4).
- 5.6. Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).
- 5.7. Sulfato mercurico ($HgSO_4$).

6.- PREPARACION DE SOLUCIONES

- 6.1. Solución de dicromato de potasio 0.25 N. Disolver 12.2588 g de dicromato de potasio (previamente secado a $378\text{ K} \pm 1\text{ K}$ ($105^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) durante dos horas), aforar con agua a 1000 cm^3 en un matraz volumétrico y homogeneizar.
- 6.2. Solución de dicromato de potasio 0.025 N. Transferir con pipeta 100 cm^3 de la solución anterior a un matraz volumétrico, aforar con agua a 1000 cm^3 y homogeneizar.
- 6.3. Solución de sulfato ferroso amónico 0.25 N. Disolver 98.0 g de sulfato ferroso amónico en aproximadamente 800 cm^3 de agua, agregar cuidadosamente 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, enfriar, aforar a 1000 cm^3 en un matraz volumétrico y homogeneizar.
- 6.3.1. Normalización de la solución de sulfato ferroso amónico 0.25N. Tomar 25 cm^3 de la solución de dicromato de potasio 0.25 N. Diluir con agua hasta 275 cm^3 , agregar cuidadosamente 50 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, homogeneizar, enfriar y titular con la solución de sulfato ferroso amónico 0.25 N utilizando 8 gotas de 1.10 fenantrolina como indicador hasta el cambio de color del azul verdoso a café rojizo.
- 6.4. Solución de sulfato ferroso amónico 0.025 N. Determinar la masa con aproximación el 0.0001 g de 9.8 g de sulfato ferroso amónico y continuar como se indica en 6.3.

- 6.4.1. Normalización de la solución de sulfato ferroso amónico 0.025 N. Tomar 25 cm³ de la solución de dicromato de potasio 0.025 N y proceder como se indica en 6.3.1 y titular con sulfato ferroso amónico 0.025 N.
- 6.5. Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata.
Determinar la masa de 9.51 g de sulfato de plata y disolverlos en 1000 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. (Ver 11.1.4).
- 6.6. Solución indicadora 1,10 fenantrolina.
Disolver en agua 1.485 g de 1,10 fenantrolina y 0.695 g de sulfato ferroso heptahidratado, aforar a 100 cm³ y homogeneizar.

7.- APARATOS

- 7.1. Estufa eléctrica, capaz de mantener 378 K ± 1 K (105 ± 1°C).
- 7.2. Desecador con gel de sílice con indicador.
- 7.3. Balanza analítica con sensibilidad de (0.0001 g).
- 7.4. Aparato para reflujos tipo Friedrichs constituido por:
 - Un matraz Erlenmeyer de 500 cm³ con boca esmerilada 24/40.
 - Un condensador tipo Friedrichs entrada 24/40.
- 7.5. Parrilla de calentamiento capaz de mantener una temperatura que asegure una ebullición del contenido del matraz de reflujos.
- 7.6. Equipo usual de laboratorio.

8.- PREPARACION Y CONSERVACION DE LA MUESTRA

- 8.1. La forma de extraer la muestra para realizar esta determinación, se establece en las Normas Mexicanas NMX-AA-3 y NMX-AA-14 en vigor.
- 8.2. La muestra debe ser analizada inmediatamente después de su toma, en caso contrario debe conservarse en refrigeración a 277 K (4°C).

9.- PROCEDIMIENTO

- 9.1. Para niveles mayores de 50 mg/dm³ de demanda química de oxígeno:
 - 9.1.1. Transferir al matraz Erlenmeyer de 500 cm³, una muestra de 50 cm³. Agregar una cantidad adecuada de sulfato mercurico. (Ver inciso 11.1.5) y algunas perlas de vidrio. Añadir 25.0 cm³ de la solución de dicromato de potasio 0.25 N y mezclar mediante un movimiento circular. (Ver 11.1.6 y 11.1.7).
 - 9.1.2. Conectar el matraz Erlenmeyer al condensador y hacer circular el agua de enfriamiento.

- 9.1.3. Por el extremo superior del condensador agregar lentamente 75 cm³ de la solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata y agitar con movimiento circular para homogeneizar. (Ver 11.1.8 y 11.1.9).
- 9.1.4. Calentar el matraz que contiene la mezcla y mantener a reflujó durante 2 horas a partir del momento en que empieza la ebullición. Dejar enfriar y lavar el condensador con 25 cm³ de agua. (Ver 11.1.10).
- 9.1.5. Añadir agua por el extremo superior del condensador hasta completar un volumen aproximadamente de 300 cm³, retirar el matraz del condensador y enfriar a la temperatura ambiente.
- 9.1.6. Agregar 8 gotas de 1.10 fenantrolina como indicador y titular con la solución valorada de sulfato ferroso amónico 0.25 N hasta el cambio de color del azul-verdoso a café rojizo.
- 9.1.7. Llevar simultáneamente un testigo preparado con 50 cm³ de agua y todos los reactivos utilizados en el procedimiento.
- 9.2. Para valores menores de 50 mg/dm³ de demanda química de oxígeno.
- 9.2.1. Se procede como se indica de 9.1.1 a 9.1.7, pero haciendo uso de las soluciones de dicromato de potasio y sulfato ferroso amónico 0.025 N. (Ver 11.1.11).

10- CALCULOS

La demanda química de oxígeno, expresada en mg/dm³, se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{mg/l de DQO} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V_3}$$

En donde:

DQO= Demanda química de oxígeno, en mg/l
titulación de la muestra, en cm

V₁ = Volumen de sulfato ferroso amoniacal gastado por el blanco, ml

V₂ = Volumen de sulfato ferroso amoniacal gastado por la muestra, ml

V₃ = Volumen de la muestra, ml.

N = Normalidad de la solución de sulfato ferroso amoniacal utilizada en la determinación.

8 = Equivalente del oxígeno.

10.- REPETIBILIDAD

La diferencia entre las determinaciones efectuadas por duplicado no debe exceder del 5% de demanda química de oxígeno. En caso contrario, se debe repetir la determinación.

11.- APENDICE

11.1. Observaciones

11.1.1. Este método se recomienda como un complemento de la demanda bioquímica de oxígeno, pero no es un sustituto de ésta.

11.1.2. Generalmente la determinación de la demanda química de oxígeno se utiliza en el tratamiento y control de las aguas de desecho industrial y sólo en ocasiones particulares puede relacionarse con la demanda bioquímica de oxígeno.

11.1.3. El indicador 1,10 fenantrolina también le conoce como ferroín u ortofenantrolina.

11.1.4. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución la solución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

11.1.5. El sulfato mercúrico se agrega para eliminar la interferencia que representan cloruros, manteniéndose un complejo de cloruro-mercúrico solución que inhibe la reactividad del ión cloruro. Si la muestra contiene 40 mg de cloruros o menos, se agrega 0.4 g de sulfato mercúrico, en caso de que la concentración de cloruros sea mayor, se debe agregar sulfato-mercúrico en una cantidad tal, que se tenga una relación sulfato mercúrico-cloruro de 10:1 (mg de sulfato mercúrico/mg de cloruro).

11.1.6. Si la muestra tomada para la determinación de 30 cm³ se debe completar a ese volumen con ácido.

11.1.7. Debe enfriarse rápidamente para evitar las pérdidas de la posible materia volátil que contenga muestra.

11.1.8. El sulfato de plata actúa en la reacción como catalizador, incrementando la oxidación de algunos compuestos orgánicos refractarios.

11.1.9. La mezcla debe agitarse perfectamente antes de llevarla a calentamiento; de no ser así ocurren sobrecalentamientos locales que proyectan la mezcla fuera del condensador.

11.1.10. Para algunas aguas residuales el período de reflujó de 2 horas resulta excesiva o insuficiente, para reducirlo o aumentarlo es necesario experimentar con un mismo tipo de muestra en diferentes tiempos de digestión.

11.1.11. El volumen de la muestra que se utiliza para niveles inferiores de 50 mg debe ser tal, que la cantidad de dicromato de potasio reducido durante la digestión no exceda del 50%, en caso contrario se debe repetir la determinación con un volumen menor de muestra.

12.- BIBLIOGRAFIA

12.1. Standard Methods of Chemical Analysis. Sixth Edition Volumen 2. Industrial and Natural Products.- Part B, Frank J. Welcher Ph. D., Editor Van Nostrand Company, Suc. Princeton New Jersey 1966.

12.2. Métodos y procedimientos de la "American Society for testing and materials" (ASTM), para análisis de aguas.- Designation D-1252-67 Parte 23.- 157.2

12.3. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF).- 14 th Edition.

13.- CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

No concuerda con ninguna por no existir norma internacional sobre el tema.

NMX-AA-26-1980

DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL

Nombre completo: Norma Mexicana NMX-AA-26-1980 "Aguas.- Determinación de Nitrógeno Total".

Fecha de publicación

Expedición: 27 de octubre de 1980

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

NORMA MEXICANA NMX-AA-26-1980 "AGUAS.- DETERMINACION DE NITROGENO TOTAL

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma participaron los siguientes organismos e instituciones:

- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.- Dirección General de Protección y Ordenación Ecológica.
- SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.- Subdirección de Vigilancia de Aguas Receptoras y Residuales.
- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.- Laboratorio.
- LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.

AGUAS-DETERMINACION TOTAL DE NITROGENO.

1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma establece el método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno total en aguas residuales y naturales. Es aplicable para concentraciones mayores de 1.0 mg de nitrógeno/l.

APÉNDICE D

2.- REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las siguientes Normas en vigor:

- | | |
|-----------|--|
| NMX-AA-3 | "Aguas residuales.- Muestreo". |
| NMX-AA-14 | "Cuerpos receptores.- Muestreo". |
| NOM-Z-1 | "Sistema general de unidades de medida.- Sistema (SI) de unidades. |

3.- FUNDAMENTO

Este método se basa en la determinación de la suma del nitrógeno del amoníaco libre y el nitrógeno orgánico, los cuales son convertidos a sulfato de amonio bajo las condiciones de digestión que se describen en esta norma.

Mediante digestión en presencia de ácido sulfúrico, sulfato de potasio y sulfato mercurico, el nitrógeno de compuestos orgánicos es convertido a sulfato de amonio. El amoníaco es destilado en medio alcalino, absorbido en solución de ácido bórico y determinado por titulación.

4.- DEFINICIONES

- 4.1. Nitrógeno total.- Es la suma de nitrógeno amoniacal y orgánico presente en el agua conocido correctamente como nitrógeno Kjeldahl.
- 4.2. Agua residual.- Es el líquido de composición variada proveniente de usos municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.
- 4.3. Agua natural.- Es el líquido de composición variada dulce y salina, superficial o subterránea que no haya sufrido degradación o alteraciones en su calidad original.

5.- MUESTREO

- 5.1. Extraer la muestra, según sea el caso como se indica en la Norma Mexicana "Aguas residuales.- Muestreo" NMX-AA-3 en vigor, o bien, de acuerdo a la Norma Mexicana "Cuerpos receptores.-Muestreo" NMX-AA-14 en vigor.

- 5.2. Analizar la muestra inmediatamente después de su toma para evitar la transformación del nitrógeno orgánico a amoníaco a causa de la actividad biológica. De no ser posible, preservar la muestra adicionándole $1 \text{ cm}^3 / \text{dm}^3$ de ácido sulfúrico concentrado y mantenerla a 277 K (4°C).

6.- APARATOS Y EQUIPO

- 6.1. Balanza analítica de sensibilidad 0.0001 g .
6.2. Aparato para la destilación de N_2 /Kjeldahl.
6.3. Digestor con sistema de extracción de humos.
6.2.2. Destilador con sistema de condensación para mantener la temperatura por abajo de $302 \text{ }^\circ \text{K}$ (29°C).

7.- MATERIALES Y REACTIVOS

7.1. Materiales

- 7.1.1. Matraz Kjeldahl de 800 cm^3
7.1.2. Material común de laboratorio.
7.2. Reactivos. - Cuando se hable de agua se debe entender agua bidestilada.
7.2.1. Óxido mercuríco rojo (HgO).
7.2.2. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
7.2.3. Sulfato de potasio (K_2SO_4)
7.2.4. Hidróxido de sodio (NaOH).
7.2.5. Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
7.2.6. Fenolftaleína disódica.
7.2.7. Alcohol etílico o isopropanol.
7.2.8. Ácido bórico (H_3BO_3).
7.2.9. Rojo de metilo.
7.2.10. Azul de metileno.
7.2.11. Tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

8.- PREPARACION DE SOLUCIONES

- 8.1. Solución amortiguadora. - Agregar 88 cm^3 de una solución de hidróxido de sodio 0.1 N a 500 cm^3 de solución de tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0.025 y aforar a 1 dm^3 .
8.2. Solución de sulfato mercuríco. - Disolver 8 g de extracto mercuríco rojo (HgO) en 50 cm^3 de ácido sulfúrico (1:5) y aforar a 100 cm^3 con agua.
8.3. Solución de ácido sulfúrico-sulfato mercuríco-sulfato de potasio. Disolver 134 g de sulfato de potasio (K_2SO_4) en 650 cm^3 de agua, agregar 200 cm^3 de ácido sulfúrico

concentrado. Añadir 25 cm³ de solución de sulfato mercuríco y aforar a 1 dm³. Este reactivo deberá mantenerse a una temperatura mayor de 287°K (14°C) para evitar que cristalice.

- 8.4. Solución de Hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio.- Disolver 550 g de hidróxido de sodio (NaOH) y 25 g. de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃·5H₂O), en agua y aforar a dm³
- 8.5. Solución indicadora de fenolftaleína.
- 8.5.1. Disolver 5 g. de sal de fenolftaleína disódica en agua y aforar a un dm³. Si es necesario, añadir hidróxido de sodio 0.02 N gota a gota hasta que la solución alcance un ligero color rosado.
- 8.5.2. Disolver 5 g. de sal de fenolftaleína en 500 cm³ de alcohol etílico al 95% o isopropanol y aforar a 1 dm con agua. Si es necesario agregar hidróxido de sodio 0.02 N gota a gota hasta que la solución alcance un ligero color rosado.
- 8.6. Solución de ácido sulfúrico 0.02 N
- 8.7. Solución de hidróxido de sodio 6 N
- 8.8. Solución de hidróxido de sodio 0.1 N
- 8.9. Solución de hidróxido de sodio 0.02 N
- 8.10. Solución de ácido bórico.- Disolver 20 g. de ácido bórico (H₃BO₃) en agua, agregar 10 cm³ de la solución indicadora mixta y aforar a un dm³.
- 8.11. Solución indicadora mixta.- Se mezclan dos volúmenes de rojo de metilo al 0.2% en etanol con un volumen de azul de metileno al 0.2% en etanol con un volumen de azul de metileno al 0.2% en etanol. Esta solución debe prepararse por lo menos cada 30 días.

9.- PROCEDIMIENTO

9.1. Nitrógeno amoniacal.

- 9.1.1. Tomar una muestra dependiendo de las concentraciones esperadas de acuerdo a la Tabla 1, diluir con agua hasta 500 cm³. Preparar un testigo con 500 cm³ de agua y darle el mismo tratamiento que a la muestra como sigue:
- 9.1.2. Añadir 25 cm³ de la solución amortiguadora de boratos y ajustar el pH a 9.5 con solución de hidróxido de sodio 6.0N, utilizando potenciómetro o papel indicador para verificar. Transferir la solución a un matraz Kjeldahl.
- 9.1.3. Conectar el matraz Kjeldahl al bulbo del aparato de destilación; destilar la muestra cuidando que la temperatura del condensador no pase de 302K (29°C), recolectando el condensado con la punta del tubo del refrigerante sumergido en 50 cm³ de la solución de ácido bórico del matraz receptor.
- 9.1.4. La destilación se completa cuando se hayan recolectado 300 cm³ de destilado aproximadamente, incluyendo los 50 cm³ de la solución de ácido bórico con la solución indicadora mixta. Retirar el matraz colector y titular con solución de ácido sulfúrico 0.02N hasta que la solución vire de un verde esmeralda a un café rojizo.

TABLA 1

Nitrogeno orgánico en muestra cm ³ /dm ³ de nitrógeno	cm ³ de muestra
0-5	500
5-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

9.2. Nitrógeno orgánico.

- 9.2.1. Dejar enfriar el residuo contenido en el matraz Kjeldahl, producto de la destilación. Añadir 50 cm³ de la solución de ácido sulfúrico-sulfato mercúrico-sulfato de potasio. Conectar al aparato de digestión. Calentar la mezcla en el matraz Kjeldahl a una temperatura que no excede de 644K (371°C) hasta que los gases de SO (vapores blancos) sean eliminados y la solución se torne incolora e amarillo pálido, a partir de este momento se mantiene el calentamiento durante 20 minutos más. La digestión se debe efectuar bajo condiciones satisfactorias de ventilación y extracción de gases.
- 9.2.2. Dejar enfriar la solución, añadir 300 cm³ de agua y 5 gotas de la solución indicadora de fenolftaleína.
- 9.2.3. Sostener el matraz en posición ligeramente inclinada y agregar 50 cm³ aproximadamente de solución de hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio con lento escurrimiento por las paredes del matraz y sin mezclar, hasta que el matraz de digestión sea conectado al aparato de destilación, procurando formar dos capas.
- 9.2.4. Conectar inmediatamente el matraz al bulbo del aparato de destilación. Agitar y verificar la alcalinidad de la solución de acuerdo al cambio de color de la misma (de incoloro a rosa). En caso de que no se haya alcanzado la alcalinidad, agregar un exceso de la solución de hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio hasta la obtención de una coloración rosa. La muestra se destila cuidando que la temperatura del condensador no pase de 302 °K (29°C) recolectando el condensado con la punta del tubo del refrigerante sumergida en 50 cm³ de la solución de ácido bórico del matraz receptor.
- 9.2.5. La destilación se completa cuando se hayan recolectado 300 cm³ de destilado aproximadamente, incluyendo los 50 cm de solución del ácido bórico con la solución indicadora mixta.

9.3. Nitrógeno Total. Esta determinación puede hacerse directamente siguiendo el procedimiento descrito en el inciso 9.2.

10.- CALCULOS

El nitrógeno amoniacal, orgánico y total en mg/dm^3 se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{mg/l de Nitrógeno} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 14 \cdot 1000}{V}$$

En donde:

A = Volumen de solución de ácido sulfúrico empleado para titular la muestra, correspondiente al nitrógeno amoniacal, orgánico o total, ml.

B = Volumen de solución de ácido sulfúrico empleado para titular el testigo, ml.

N = Normalidad de la solución de ácido sulfúrico.

V = Volumen de muestra, ml.

14 = Equivalente del nitrógeno.

11.- REPRODUCCION DE LA PRUEBA.

La diferencia entre las determinaciones efectuadas por duplicado, no deben exceder de $\pm 0.03 \text{ mg/dm}^3$ para concentraciones de 1 a 5 mg/dm^3 y de 0.13 mg/dm^3 para concentraciones de 6 a 50 mg/dm^3 . En caso contrario, se recomienda repetir la determinación.

12.- INFORME

Debe incluir lo siguiente:

- Identificación completa de la muestra.
- Referencia a este método de prueba.
- Nitrógeno total en mg/dm^3
- Fecha de la prueba.

13.- BIBLIOGRAFIA

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.- American Public Health (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF).- 14th Edition. 1975.

Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.- Enviromental Protection Agency (EPA).- Clean Water.- 1971.

Analytical Methods Manual.- Inland Waters Directorate.- Water Quality Branch.- Ottawa, Canada.- 1974.

14.- CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

No concuerda con ninguna por no existir Norma Internacional sobre el tema.

NMX-AA-5-1980

DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

Nombre completo: Norma Mexicana NMX-AA-5-1980. Aguas.- Determinación de Grasas y Aceites. (Esta Norma Cancela la NOM-AA-5-1973).

Fecha de publicación

Expedición: 8 de agosto de 1980

Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

NORMA MEXICANA NMX-AA-5-1980. AGUAS.- DETERMINACION DE GRASAS Y ACEITES. (ESTA NORMA CANCELA LA NOM-AA-5-1973)

1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma establece el método para determinar el contenido de grasas y aceites en aguas potables, superficiales o subterráneas, de desechos domésticos o industriales y salinas. El método es recomendable dentro de un intervalo de 5 a 1000 mg/l materia extractable.

2.- REFERENCIAS

La presente norma se complementa con las siguientes Normas Mexicanas en vigor:

NOM-Z-1. "Sistema general de unidades de medida - Sistema (SI) de unidades".

NOM-BB-14. "Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en el laboratorio".

NOM-AA-3. "Aguas residuales.- Muestreo".

3.- RESUMEN DEL METODO

El método consiste en acidificar una muestra para extraer las grasas y aceites en solución, la grasa es entonces separada por filtración y extraída con un solvente con ayuda del aparato Soxhlet, posteriormente se evapora el solvente y se cuantifica gravimétricamente el material extraído.

APENDICE D

4.- DEFINICIONES

4.1 Agua residual.

Es el líquido de composición variada proveniente de usos municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada, y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.

5.- APARATOS Y EQUIPO

- 5.1 Aparato de extracción Soxhlet.
- 5.2 Placa de calentamiento, con control de temperatura.
- 5.3 Bomba de vacío u otra fuente de vacío.
- 5.4 Estufa eléctrica, capaz de mantener 376K (103°C).
- 5.5 Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.
- 5.6 Estufa de vacío con intervalo de 380 a 500 mm de Hg y control de temperatura.
- 5.7 Embudo Buchner de 12 cm de diámetro.
- 5.8 Material común de laboratorio.

6.- REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos que se mencionan, deben ser grado analítico. Cuando se hable de agua se debe entender agua destilada.

- 6.1 Acido clorhídrico concentrado o sulfúrico.
- 6.2 Suspensión de tierra de diatomeas.- sílice (Hayflo-supercal o equivalente); 10 g/l de agua.
- 6.3 Hexano de punto de ebullición de 342K (69°C) o freón (1,1,2 tricloro -1,2,2, trifluoretano) de punto de ebullición de 320.5K (47.5°C).
- 6.4 Cartuchos de extracción (thimbles)
- 6.5 Papel filtro de poro medio y de 11 cm de diámetro.
- 6.6 Discos de tela de muselina de 11 cm de diámetro.

7.- MUESTREO Y ALMACENAMIENTO

- 7.1 Es muy importante cuidar que la muestra sea representativa, ya que las características de las grasas y aceites es agruparse en las superficies de los cuerpos de agua, formando natas en determinadas zonas. El muestreo se hace con frascos de vidrio de boca ancha, de un litro de capacidad, es conveniente llenar bien el frasco.

En caso de grasas y aceites flotantes, la muestra se toma únicamente de la película superficial del agua.

En caso de aceites emulsionados, la muestra se toma de 20 a 30 cm de profundidad, cuando no haya mucha turbulencia para asegurar una mayor representatividad.

- 7.2 Mantener preservada la muestra a un pH de 2 ó menor con la adición de 5 ml de HCl concentrado y en refrigeración a 227K (4°C), se recomienda no almacenarla más de 24 h.

8.- PROCEDIMIENTO

- 8.1 Si la muestra no viene preservada, acidificar como se indica en el inciso 7.2.
- 8.2 Preparar un filtro con el disco de muselina sobreponiéndole el disco de papel filtro, colocar en el embudo Buchner, humedecer la tela y el papel.
- 8.3 Con ayuda del vacío, pasar aproximadamente 100 cm³ (ml) de la suspensión de tierras de diatomeas (hasta la saturación de los poros); se lava con un litro o menos de agua y aplicar el vacío hasta que toda el agua haya sido filtrada.
- 8.4 Pasar la muestra acidificada a través del filtro preparado. Aplicar el vacío hasta que toda el agua haya sido filtrada, recibiendo en un matraz Kitazato de 2 l.
- 8.5 Con una pinza transferir a un cartucho de extracción el papel filtro y el material adherido al disco de tela. Limpiar las caras y el fondo del recipiente colector, la tapa, y el embudo Buchner con pedazos de papel filtro remojado en el solvente que se va usar, teniendo cuidado de transferir todas las capas de grasa formadas, y de recoger todo el material sólido, agregando los pedazos de papel filtro dentro del cartucho de extracción evitando el manejo manual.
- 8.6 El filtrado del Kitazato es medido con una probeta para cuantificar el volumen de muestra.
- 8.7 Colocar los cartuchos de extracción en vasos de precipitados. Llevar a sequedad en una estufa eléctrica de 376K (103°C) durante 30 minutos, colocar el cartucho en el aparato de extracción Soxhlet, con el matraz al cual previamente se le ha determinado su masa.
- NOTA:** Identificar el número de muestra en el vaso de precipitados pero nunca marcar el cartucho.
- 8.8 Adicionar solvente al matraz hasta la mitad de su capacidad. Colocar 1 cm de altura de algodón en la parte superior del refrigerante. Dejar en reflujo durante 4 horas a partir del primer ciclo de recirculación, controlando las condiciones de temperatura, hasta que dé un ciclo cada 3 minutos aproximadamente. Una vez terminado el tiempo de reflujo vaciar y escurrir el solvente que queda en el extractor al matraz.
- 8.9 Evaporar el solvente en baño maría a 358K (85°C) y pasar el matraz a la estufa de vacío a una temperatura de 333K (60°) durante 30 minutos.

8.10 Dejar enfriar el matraz en un desecador durante un periodo de 30 minutos y determinar su masa.

8.11 Correr una prueba testigo en las mismas condiciones que se mencionan para una muestra, en los incisos del 8.1 al 8.10.

9.- CALCULOS Y RESULTADOS

9.1 La cantidad de grasas y aceites se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{mg/l de Grasas y Aceites} = \frac{(M_2 - M_1)}{V} \cdot 1000$$

donde:

M_1 = Masa del matraz vacío a masa constante, g.

M_2 = Masa del matraz con muestra, g.

V = Volumen de muestra, l.

NOTA: Si la prueba testigo muestra residuo, deberá restarse a la masa de grasa y aceite obtenido.

10.- APENDICE

10.1 Observaciones.

10.1.1 Las muestras no deben preservarse con cloroformo o benzoato de sodio cuando se vayan a hacer determinaciones de grasas.

10.1.2 Es preferible usar el triclorotrifluorelano en virtud de que no es inflamable.

10.1.3 Se recomienda no usar muestras compuestas para la determinación.

10.2 Bibliografía.

10.2.1 **NOM-R-50-1977 Norma Oficial Mexicana "Guía para la Redacción, Estructura y Presentación de las Normas Oficiales Mexicanas".**

10.2.2 **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.-American Health Association.- American Water Works Association y Water Pollution Control Federation.- 14 th edition.**

10.2.3 **British Standard 2690.- 1956 "Methods of Testing Water used in Industry".**

10.2.4 **Instructivo para la toma y transporte de muestras de agua para análisis físico-químico y bacteriológicas - 1a edición.- Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación.**

APÉNDICE E

MÉTODOS ANALÍTICOS EN ESTADOS UNIDOS (EPA Y MÉTODOS ESTÁNDAR)

MÉTODO EPA 410.4
DETERMINACIÓN DE DQO

METHOD #: 410.4

Pending Approval for Sect. 304(h), CWA (Issued 1978)

TITLE: Chemical Oxygen Demand (Colorimetric, Automated; Manual)

ANALYTE:

COD
Chemical Oxygen Demand

INSTRUMENTATION: Spectrophotometer, Autoanalyzer

STORET No. 00340

1.0 Scope and Application

- 1.1 This method covers the determination of COD in surface waters, domestic and industrial wastes.
- 1.2 The applicable range of the automated method is 3-900 mg/L and the range of the manual method is 20 to 900 mg/L.

2.0 Summary of Method

- 2.1 Sample, blanks and standards in sealed tubes are heated in an oven or block digester in the presence of dichromate at 150-C. After two hours, the tubes are removed from the oven or digester, cooled and measured spectrophotometrically at 600 nm.

3.0 Sample Handling and Preservation

- 3.1 Collect the samples in glass bottles if possible. Use of plastic containers is permissible if it is known that no organic contaminants are present in the containers.
- 3.2 Samples should be preserved with sulfuric acid to a pH < 2 and maintained at 4-C until analysis.

4.0 Interferences

- 4.1 Chlorides are quantitatively oxidized by dichromate and represent a positive interference. Mercuric sulfate is added to the digestion tubes to complex the chlorides.

5.0 Apparatus

- 5.1 Drying oven or block digester, 150-C
- 5.2 Corning culture tubes, 16x 100 mm or 25 x 150 mm with Teflon lined screw cap
- 5.3 Spectrophotometer or Technicon AutoAnalyzer
- 5.4 Muffle furnace, 500-C.

6.0 Reagents

- 6.1 Digestion solution: Add 10.2 g $K_2Cr_2O_7$, 167 mL conc. H_2SO_4 and 33.3 g $HgSO_4$ to 500 mL of distilled water, cool and dilute to 1 liter.
- 6.2 Catalyst solution: Add 22 g Ag_2SO_4 to a 4.09kg bottle of conc. H_2SO_4 . Stir until dissolved.
- 6.3 Sampler wash solution: Add 500 mL of conc H_2SO_4 to 500 mL of distilled

water.

- 6.4 Stock potassium acid phthalate: Dissolve 0.850 g in 800 mL of distilled water and dilute to 1 liter. 1 mL = 1 mg COD

6.4.1 Prepare a series of standard solutions that cover the expected sample concentrations by diluting appropriate volumes of the stock standard.

7.0 Procedure

- 7.1 Wash all culture tubes and screw caps with 20% H₂SO₄ before their first use to prevent contamination. Trace contamination may be removed from the tubes by igniting them in a muffle oven at 500-C for 1 hour.

7.2 Automated

7.2.1 Add 2.5 mL of sample to the 16 x 100 mm tubes.

7.2.2 Add 1.5 mL of digestion solution (6.1) and mix.

7.2.3 Add 3.5 mL of catalyst solution (6.2) carefully down the side of the culture tube.

7.2.4 Cap tightly and shake to mix layers.

7.2.5 Process standards and blanks exactly as the samples.

7.2.6 Place in oven or block digester at 150-C for two hours.

7.2.7 Cool, and place standards in sampler in order of decreasing concentration. Complete filling sampler tray with unknown samples.

7.2.8 Measure color intensity on AutoAnalyzer at 600 nm.

7.3 Manual

7.3.1 The following procedure may be used if a larger sample is desired or a spectrophotometer is used in place of an AutoAnalyzer.

7.3.2 Add 10 mL of sample to 25 x 150 mm culture tube.

7.3.3 Add 6 mL of digestion solution (6.1) and mix.

7.3.4 Add 14 mL of catalyst solution (6.2) down the side of culture tube.

7.3.5 Cap tightly and shake to mix layers.

7.3.6 Place in oven or block digester at 150-C for 2 hours.

7.3.7 Cool, allow any precipitate to settle and measure intensity in spectrophotometer at 600 nm. Use only optically matched culture tubes or a single cell for spectrophotometric measurement.

8.0 Calculation

8.1 Prepare a standard curve by plotting peak height or percent transmittance against known concentrations of standards.

8.2 Compute concentration of samples by comparing sample response to standard curve.

9.0 Precision and Accuracy

9.1 Precision and accuracy data are not available at this time.

Bibliography

1. Jirka, A. M., and M. J. Carter, "Micro-Semi-Automated Analysis of

Surface and Wastewaters for Chemical Oxygen Demand." Anal. Chem.
47:1397, (1975).

MÉTODO EPA 350.2

DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL

TITLE: Nitrogen, Ammonia (Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric Distillation Procedure)

ANALYTE:	CAS #
Nitrogen	7727-37-9
N	
Ammonium	7664-41-7
NH ₃	

INSTRUMENTATION: Titration, Spectrophotometer

STORET No.

Total 00610
Dissolved 00608

1.0 Scope and Application

- 1.1 This distillation method covers the determination of ammonia-nitrogen exclusive of total Kjeldahl nitrogen, in drinking, surface and saline waters, domestic and industrial wastes. It is the method of choice where economics and sample load do not warrant the use of automated equipment.
- 1.2 The method covers the range from about 0.05 to 1.0 mg NH₃-N/L for the colorimetric procedure, from 1.0 to 25 mg/L for the titrimetric procedure, and from 0.05 to 1400 mg/L for the electrode method.
- 1.3 This method is described for macro glassware; however, micro distillation equipment may also be used.

2.0 Summary of Method

- 2.1 The sample is buffered at a pH of 9.5 with a borate buffer in order to decrease hydrolysis of cyanates and organic nitrogen compounds, and is then distilled into a solution of boric acid. The ammonia in the distillate can be determined colorimetrically by nesslerization, titrimetrically with standard sulfuric acid with the use of a mixed indicator, or potentiometrically by the ammonia electrode. The choice between the first two procedures depends on the concentration of the ammonia.

3.0 Sample Handling and Preservation

- 3.1 Samples may be preserved with 2 mL of conc. H₂SO₄ per liter and stored at 4-C.

4.0 Interferences

- 4.1 A number of aromatic and aliphatic amines, as well as other compounds, both organic and inorganic, will cause turbidity upon the addition of Nessler reagent, so direct nesslerization (i.e., without distillation), has been discarded as an official method.
- 4.2 Cyanate, which may be encountered in certain industrial emulents, will hydrolyze to some extent even at the pH of 9.5 at which distillation is

carried out. Volatile alkaline compounds, such as certain ketones, aldehydes, and alcohols, may cause an off-color upon nesslerization in the distillation method. Some of these, such as formaldehyde, may be eliminated by boiling off at a low pH (approximately 2 to 3) prior to distillation and nesslerization.

- 4.3 Residual chlorine must also be removed by pretreatment of the sample with sodium thiosulfate before distillation.

5.0 Apparatus

- 5.1 An all-glass distilling apparatus with an 800-1000 mL flask.
5.2 Spectrophotometer or filter photometer for use at 425 nm and providing a light path of 1 cm or more.
5.3 Nessler tubes: Matched Nessler tubes (APHA Standard) about 300 mm long, 17 mm - inside diameter, and marked at 225 mm +/-1.5 mm inside measurement from bottom.
5.4 Erlenmeyer flasks: The distillate is collected in 500 mL glass-stoppered flasks. These flasks should be marked at the 350 and the 500 mL volumes. With such marking, it is not necessary to transfer the distillate to volumetric flasks.

6.0 Reagents

- 6.1 Distilled water should be free of ammonia. Such water is best prepared by passage through an ion exchange column containing a strongly acidic cation exchange resin mixed with a strongly basic anion exchange resin. Regeneration of the column should be carried out according to the manufacturer's instructions.

NOTE 1: All solutions must be made with ammonia-free water.

- 6.2 Ammonium chloride, stock solution: 1.0 mL = 1.0 mg $\text{NH}_3\text{-N}$. Dissolve 3.819 g NH_4Cl in distilled water and bring to volume in a 1 liter volumetric flask.
6.3 Ammonium chloride, standard solution: 1.0 mL = 0.01 mg. Dilute 10.0 mL of stock solution (6.2) to 1 liter in a volumetric flask.
6.4 Boric acid solution (20 g/L): Dissolve 20 g H_3BO_3 in distilled water and dilute to 1 liter.
6.5 Mixed indicator: Mix 2 volumes of 0.2% methyl red in 95% ethyl alcohol with 1 volume of 0.2% methylene blue in 95% ethyl alcohol. This solution should be prepared fresh every 30 days.

NOTE 2: Specially denatured ethyl alcohol conforming to Formula 3A or 30 of the U.S. Bureau of Internal Revenue may be substituted for 95% ethanol.

- 6.6 Nessler reagent: Dissolve 100 g of mercuric iodide and 70 g of potassium iodide in a small amount of water. Add this mixture slowly, with stirring, to a cooled solution of 160 g of NaOH in 500 mL of water. Dilute the mixture to 1 liter. If this reagent is stored in a Pyrex bottle out of direct sunlight, it will remain stable for a period of up to 1 year.

NOTE 3: This reagent should give the characteristic color with ammonia

within 10 minutes after addition, and should not produce a precipitate with small amounts of ammonia (0.04 mg in a 50 mL volume).

- 6.7 Borate buffer: Add 88 mL of 0.1 N NaOH solution to 500 mL of 0.025 M sodium tetraborate solution (5.0 g anhydrous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, or 9.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ per liter) and dilute to 1 liter.
- 6.8 Sulfuric acid, standard solution: (0.02 N, 1 mL = 0.28 mg $\text{NH}_3\text{-N}$). Prepare a stock solution of approximately 0.1 N acid by diluting 3 mL of conc. H_2SO_4 (sp. gr. 1.84) to 1 liter with CO_2 -free distilled water. Dilute 200 mL of this solution to 1 liter with CO_2 -free distilled water.

NOTE 4: An alternate and perhaps preferable method is to standardize the approximately 0.1 N H_2SO_4 solution against a 0.100 N Na_2CO_3 solution. By proper dilution the 0.02 N acid can then be prepared.

- 6.8.1 Standardize the approximately 0.02 N acid against 0.0200 N Na_2CO_3 solution. This last solution is prepared by dissolving 1.060 g anhydrous Na_2CO_3 , oven-dried at 140-C, and diluting to 1000 mL with CO_2 -free distilled water.
- 6.9 Sodium hydroxide 1 N: Dissolve 40 g NaOH in ammonia-free water and dilute to 1 liter.
- 6.10 Dechlorinating reagents: A number of dechlorinating reagents may be used to remove residual chlorine prior to distillation. These include:
- Sodium thiosulfate (1/70 N): Dissolve 3.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in distilled water and dilute to 1 liter. One mL of this solution will remove 1 mg/L of residual chlorine in 500 mL of sample.
 - Sodium arsenite (1/70 N): Dissolve 1.0 g NaAsO_2 in distilled water and dilute to 1 liter.

7.0 Procedure

- 7.1 Preparation of equipment: Add 500 mL of distilled water to an 800 mL Kjeldahl flask. The addition of boiling chips which have been previously treated with dilute NaOH will prevent bumping. Steam out the distillation apparatus until the distillate shows no trace of ammonia with Nessler reagent.
- 7.2 Sample preparation: Remove the residual chlorine in the sample by adding dechlorinating agent equivalent to the chlorine residual. To 400 mL of sample add 1 N NaOH (6.9), until the pH is 9.5, checking the pH during addition with a pH meter or by use of a short range pH paper.
- 7.3 Distillation: Transfer the sample, the pH of which has been adjusted to 9.5, to an 800 mL Kjeldahl flask and add 25 mL of the borate buffer (6.7). Distill 300 mL at the rate of 6-10 ml/min. into 50 mL of 2% boric acid (6.4) contained in a 500 mL Erlenmeyer flask.

NOTE 5: The condenser tip or an extension of the condenser tip must extend below the level of the boric acid solution. Dilute the distillate to 500 mL with distilled water and nesslerize an aliquot to obtain an approximate value of the ammonia-nitrogen concentration. For concentrations above 1 mg/L the ammonia

should be determined titrimetrically. For concentrations below this value it is determined colorimetrically. The electrode method may also be used.

- 7.4 Determination of ammonia in distillate: Determine the ammonia content of the distillate titrimetrically, colorimetrically or potentiometrically as described below.

7.4.1 Titrimetric determination: Add 3 drops of the mixed indicator to the distillate and titrate the ammonia with the 0.02 N H₂SO₄, matching the end point against a blank containing the same volume of distilled water and H₃BO₃ solution.

7.4.2 Colorimetric determination: Prepare a series of Nessler tube standards as follows:

mL of Standard 1.0 mL = mg NH ₃ -N	mg NH ₃ -N/50.0 mL
0.0	0.0
0.5	0.005
1.0	0.01
2.0	0.02
3.0	0.03
4.0	0.04
5.0	0.05
8.0	0.08
10.0	0.10

Dilute each tube to 50 mL with distilled water, add 2.0 mL of Nessler reagent (6.6) and mix. After 20 minutes read the absorbance at 425 nm against the blank. From the values obtained plot absorbance vs. mg NH₃-N for the standard curve. Determine the ammonia in the distillate by nesslerizing 50 mL or an aliquot diluted to 50 mL and reading the absorbance at 425 nm as described above for the standards. Ammonia-nitrogen content is read from the standard curve.

7.4.3 Potentiometric determination: Consult the method entitled Nitrogen, Ammonia: Selective Ion Electrode Method (Method 350.3) in this manual.

- 7.5 It is not imperative that all standards be distilled in the same manner as the samples. It is recommended that at least two standards (a high and low) be distilled and compared to similar values on the curve to insure that the distillation technique is reliable. If distilled standards do not agree with undistilled standards the operator should find the cause of the apparent error before proceeding.

8.0 Calculations

8.1 Titrimetric

$$\text{mg/L NH}_3 - \text{N} = [A * 0.28 * 1,000] / S$$

where:

A = mL 0.02 N H₂SO₄ used.
S = mL sample.

8.2 Spectrophotometric

$$\text{mg/L NH}_3 - \text{N} = \{A * 1,000\} / D * (B/C)$$

where:

A = mg NH₃-N read from standard curve.
B = mL total distillate collected, including boric acid and dilution.
C = mL distillate taken for nesslerization.
D = mL of original sample taken.

8.3 Potentiometric

$$\text{mg/L NH}_3 - \text{N} = (500/D) * A$$

where:

A = mg NH₃-N/L from electrode method standard curve.
D = mL of original sample taken.

9. Precision and Accuracy

9.1 Twenty-four analysts in sixteen laboratories analyzed natural water samples containing exact increments of an ammonium salt, with the following results:

Increment as Nitrogen, Ammonia mg N/liter	Precision as Standard Deviation mg N/liter	Accuracy as Bias %	Bias mg N/liter
0.21	0.122	-5.54	-0.01
0.26	0.070	-18.12	-0.05
1.71	0.244	+0.46	+0.01
1.92	0.279	-2.01	-0.04

(FWPCA Method Study 2, Nutrient Analyses)

Bibliography

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, p 410, Method 418A and 418B (1975).
2. Annual Book of ASTM Standards, Part 31, "Water", Standard D1426-74, Method A, p 237 (1976).

MÉTODO EPA 413.1

DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

TITLE: Oil And Grease (Gravimetric, Separatory Funnel Extraction)

ANALYTE:

Oil
Grease

INSTRUMENTATION: N/A

STORET No. 00556

1.0 Scope and Application

- 1.1 This method includes the measurement of fluorocarbon-113 extractable matter from surface and saline waters, industrial and domestic wastes. It is applicable to the determination of relatively non-volatile hydrocarbons, vegetable oils, animal fats, waxes, soaps, greases and related matter.
- 1.2 The method is not applicable to measurement of light hydrocarbons that volatilize at temperatures below 70-C. Petroleum fuels from gasoline through #2 fuel oils are completely or partially lost in the solvent removal operation.
- 1.3 Some crude oils and heavy fuel oils contain a significant percentage of residue-type materials that are not soluble in fluorocarbon-113. Accordingly, recoveries of these materials will be low.
- 1.4 The method covers the range from 5 to 1000 mg/L of extractable material.

2.0 Summary of Method

- 2.1 The sample is acidified to a low pH (< 2) and serially extracted with fluorocarbon-113 in a separatory funnel. The solvent is evaporated from the extract and the residue weighed.

3.0 Definitions

- 3.1 The definition of oil and grease is based on the procedure used. The nature of the oil and/or grease, and the presence of extractable non-oily matter will influence the material measured and interpretation of results.

4.0 Sampling and Storage

- 4.1 A representative sample of 1 liter volume should be collected in a glass bottle. If analysis is to be delayed for more than a few hours, the sample is preserved by the addition of 5 mL HCl (6.1) at the time of collection and refrigerated at 4-C.
- 4.2 Because losses of grease will occur on sampling equipment, the collection of a composite sample is impractical. Individual portions collected at prescribed time intervals must be analyzed separately to obtain the average concentration over an extended period.

5.0 Apparatus

- 5.1 Separatory funnel, 2000 ml, with Teflon stopcock.
- 5.2 Vacuum pump, or other source of vacuum.
- 5.3 Flask, boiling, 125 mL (Corning No. 4100 or equivalent).
- 5.4 Distilling head, Claisen or equivalent.
- 5.5 Filter paper, Whatman No. 40, 11 cm.

6.0 Reagents

- 6.1 Hydrochloric acid, 1:1. Mix equal volumes of conc. HCl and distilled water.
- 6.2 Fluorocarbon-113, (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane), b.p. 48-C.
- 6.3 Sodium sulfate, anhydrous crystal.

7.0 Procedure

- 7.1 Mark the sample bottle at the water meniscus for later determination of sample volume. If the sample was not acidified at time of collection, add 5 mL hydrochloric acid (6.1) to the sample bottle. After mixing the sample, check the pH by touching pH-sensitive paper to the cap to insure that the pH is 2 or lower. Add more acid if necessary.
- 7.2 Pour the sample into a separatory funnel.
- 7.3 Tare a boiling flask (pre-dried in an oven at 103-C and stored in a desiccator).
- 7.4 Add 30 mL fluorocarbon-113 (6.2) to the sample bottle and rotate the bottle to rinse the sides. Transfer the solvent into the separatory funnel. Extract by shaking vigorously for 2 minutes. Allow the layers to separate, and filter the solvent layer into the flask through a funnel containing solvent moistened filter paper.

NOTE: An emulsion that fails to dissipate can be broken by pouring about 1 g sodium sulfate (6.3) into the filter paper cone and slowly draining the emulsion through the salt. Additional 1 g portions can be added to the cone as required.

- 7.5 Repeat (7.4) twice more, with additional portions of fresh solvent, combining all solvent in the boiling flask.
 - 7.6 Rinse the tip of the separatory funnel, the filter paper, and then the funnel with a total of 10-20 mL solvent and collect the rinsings in the flask.
 - 7.7 Connect the boiling flask to the distilling head and evaporate the solvent by immersing the lower half of the flask in water at 70-C. Collect the solvent for reuse. A solvent blank should accompany each set of samples.
 - 7.8 When the temperature in the distilling head reaches 50-C or the flask appears dry remove the distilling head. Sweep out the flask for 15 seconds with air to remove solvent vapor by inserting a glass tube connected to a vacuum source. Immediately remove the flask from the heat source and wipe the outside to remove excess moisture and fingerprints.
 - 7.9 Cool the boiling flask in a desiccator for 30 minutes and weigh.
- #### 8.0 Calculation

1 mg/L total oil and grease = $(R - B) / V$

where:

R = residue, gross weight of extraction flask minus the tare weight, in milligrams.

B = blank determination, residue of equivalent volume of extraction solvent, in milligrams.

V = volume of sample, determined by refilling sample bottle to calibration line and correcting for acid addition if necessary, in liters.

0 Precision and Accuracy

1 The two oil and grease methods in this manual were tested by a single laboratory (EMSL) on sewage. This method determined the oil and grease level in the sewage to be 12.6 mg/L. When 1 liter portions of the sewage were dosed with 14.0 mg of a mixture of #2 fuel oil and Wesson oil, the recovery was 93% with a standard deviation of +/- 0.9 mg/L.

Bibliography

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, p 515, Method 502A, (1975).

Blum, K. A., and Taras, M. J., "Determination of Emulsifying Oil in Industrial Wastewater", JWPCF Research Suppl. 40, R404 (1968).

MÉTODO SM 18 th 5520
DETERMINACIÓN DE DQO

a. **Control limits:** Because of many factors affecting BOD tests in multilaboratory studies and the resulting extreme variability in test results, one standard deviation, as determined by interlaboratory tests, is recommended as a control limit for individual laboratories. Alternatively, for each laboratory, establish its control limits by performing a minimum of 25 glucose-glutamic acid checks (4×4) over a period of several weeks or months and calculating the mean and standard deviation. Use the mean \pm 3 standard deviations as the control limit for future glucose-glutamic acid checks. Compare calculated control limits to the single-laboratory tests presented above and to interlaboratory results. If control limits are outside the range of 198 ± 30.5 , re-evaluate the control limits and investigate source of the problem. If measured BOD for a glucose-glutamic acid check is outside the accepted control limit range, reject tests made with that seed and dilution water.

b. **Working range and detection limit:** The working range is equal to the difference between the maximum initial DO (7 to 9 mg/L) and minimum DO residual of 1 mg/L multiplied by the dilution factor. A lower detection limit of 2 mg/L is established by the requirement for a minimum DO depletion of 2 mg/L.

7. References

1. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT. 1966. Method-by-Method Statistics from Water Pollution (WPI) Laboratory Performance Evaluation Studies. Quality Assurance Branch, Environmental Monitoring and Support Lab., Cincinnati, Ohio.
8. Bibliography
 - SAWYER, C.N. & L. BRADNEY. 1946. Modernization of the BOD test for determining the efficiency of the sewage treatment process. *Sewage Works J.* 18:1113.
 - RUCHHOFF, C.C., O.R. PLACAK, J. KACIMAR & C.E. CALBERT. 1948. Variations in BOD velocity constant of sewage dilutions. *Ind. Eng. Chem.* 40:1290.
 - ABBOTT, W.E. 1948. The bacteriostatic effects of methylene blue on the BOD test. *Water Sewage Works* 95:424.
 - SAWYER, C.N., P. CALLEMAN, M. MOORE & A. Q. Y. TOM. 1950. Primary standards for BOD work. *Sewage Ind. Wastes* 22:26.
 - YOUNG, J.C., G.N. McDERMOTT & D. JENKINS. 1981. Alterations in the BOD procedure for the 15th edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53:1253.

5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)*

5220 A. Introduction

The chemical oxygen demand (COD) is used as a measure of the oxygen equivalent of the organic matter content of a sample that is susceptible to oxidation by a strong chemical oxidant. For samples from a specific source, COD can be related empirically to BOD, organic carbon, or organic matter. The test is useful for monitoring and control after correlation has been established. The dichromate reflux method is preferred over procedures using other oxidants because of superior oxidizing ability, applicability to a wide variety of samples, and ease of manipulation. Oxidation of most organic compounds is 95 to 100% of the theoretical value. Pyridine and related compounds resist oxidation and volatile organic compounds are oxidized only to the extent that they remain in contact with the oxidant. Ammonia, present either in the waste or liberated from nitrogen-containing organic matter, is not oxidized in the absence of significant concentration of free chloride ions.

1. Selection of Method

The open reflux method (B) is suitable for a wide range of wastes where a large sample size is preferred. The closed reflux methods (C and D) are more economical in the use of metallic salt reagents, but require homogenization of samples containing suspended solids to obtain reproducible results. Ampoules and culture tubes with premensured reagents are available commercially. Follow instructions furnished by the manufacturer.

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

2. Interferences and Limitations

Volatile straight-chain aliphatic compounds are not oxidized to any appreciable extent. This failure occurs partly because volatile organics are present in the vapor space and do not come in contact with the oxidizing liquid. Straight-chain aliphatic compounds are oxidized more effectively when silver sulfate (Ag₂SO₄) is added as a catalyst. However, Ag₂SO₄ reacts with chloride, bromide, and iodide to produce precipitates that are oxidized only partially. The difficulties caused by the presence of the halides can be overcome largely, though not completely, by complexing with mercuric sulfate (HgSO₄) before the refluxing procedure. Although 1 g HgSO₄ is specified for 50 mL sample, a lesser amount may be used where sample chloride concentration is known to be less than 2000 mg/L, as long as a 10:1 ratio of HgSO₄:Cl⁻ is maintained. Do not use the test for samples containing more than 2000 mg Cl⁻/L. Techniques designed to measure COD in saline waters are available.^{1,2}

Nitrite (NO₂⁻) exerts a COD of 1.1 mg O₂/mg NO₂⁻-N. Because concentrations of NO₂⁻ in waters rarely exceed 1 or 2 mg NO₂⁻-N/L, the interference is considered insignificant and usually is ignored. To eliminate a significant interference due to NO₂⁻, add 10 mg sulfamic acid for each mg NO₂⁻-N present in the sample volume used; add the same amount of sulfamic acid to the reflux vessel containing the distilled water blank.

* Approved by Standard Methods Committee, 1990.

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

3. Sampling and Storage

Preferably collect samples in glass bottles. Test unstable samples without delay. If delay before analysis is unavoidable, preserve sample by acidification to pH \approx 2 using conc H₂SO₄. Preferably acidify any sample that cannot be analyzed the same day

it is collected. Blend samples containing settleable solids with a homogenizer to permit representative sampling. Make preliminary dilutions for wastes containing a high COD to reduce the error inherent in measuring small sample volumes.

4. References

1. BURN, E.R. & C. MARSHALL. 1965. Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37:1716.
2. BAUMANN, F.I. 1974. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline waters. *Anal. Chem.* 46:1336.

5220 B. Open Reflux Method

1. General Discussion

a. Principle: Most types of organic matter are oxidized by a boiling mixture of chromic and sulfuric acids. A sample is refluxed in strongly acid solution with a known excess of potassium dichromate (K₂Cr₂O₇). After digestion, the remaining unreacted K₂Cr₂O₇ is titrated with ferrous ammonium sulfate to determine the amount of K₂Cr₂O₇ consumed and the oxidizable organic matter is calculated in terms of oxygen equivalent. Keep ratios of reagent weights, volumes, and strengths constant when sample volumes other than 50 mL are used. The standard 2-h reflux time may be reduced if it has been shown that a shorter period yields the same results.

2. Apparatus

Reflux apparatus: consisting of 500- or 250-mL erlenmeyer flasks with ground-glass 24/40 neck¹ and 300-mm jacket Liebig, West, or equivalent condenser with 24/40 ground-glass joint, and a hot plate having sufficient power to produce at least 1.4 W/cm² of heating surface, or equivalent.

3. Reagents

- Standard potassium dichromate solution, 0.0417M:* Dissolve 12.259 g K₂Cr₂O₇, primary standard grade, previously dried at 103°C for 2 h, in distilled water and dilute to 1000 mL.
- Sulfuric acid reagent:* Add Ag₂SO₄, reagent or technical grade, crystals or powder, to conc H₂SO₄ at the rate of 5.5 g Ag₂SO₄/kg H₂SO₄. Let stand 1 to 2 d to dissolve Ag₂SO₄.
- Ferrous indicator solution:* Dissolve 1.485 g 1,10-phenanthroline monohydrate and 695 mg FeSO₄·7H₂O in distilled water and dilute to 100 mL. This indicator solution may be purchased already prepared.[†]
- Standard ferrous ammonium sulfate (FAS) titrant,* approximately 0.25M: Dissolve 98 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₆·6H₂O in distilled water. Add 20 mL conc H₂SO₄, cool, and dilute to 1000 mL.

¹ Corning 5881 or equivalent.

[†] Corning 2367, 91348, or equivalent.

[‡] OPS Chemical Co., Columbus, Ohio.

Standardize this solution daily against standard K₂Cr₂O₇ solution as follows:

Dilute 10.0 mL standard K₂Cr₂O₇ to about 100 mL. Add 30 mL conc H₂SO₄ and cool. Titrate with FAS titrant using 0.10 to 0.15 mL (2 to 3 drops) ferroin indicator.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume } 0.0417M \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.25$$

e. Mercuric sulfate, HgSO₄, crystals or powder.

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

g. Potassium hydrogen phthalate (KHP) standard: Lightly crush and then dry potassium hydrogen phthalate (HOOC(CH₂)₄COOH) to constant weight at 120°C. Dissolve 425 mg in distilled water and dilute to 1000 mL. KHP has a theoretical COD¹ of 1.176 mg O₂/mg and this solution has a theoretical COD of 400 µg O₂/mL. This solution is stable when refrigerated for up to 3 months in the absence of visible biological growth.

4. Procedure

a. Treatment of samples with COD of >50 mg O₂/L: Place 50.0 mL sample (for samples with COD of >900 mg O₂/L, use smaller sample portion diluted to 50.0 mL) in a 500-mL refluxing flask. Add 1 g HgSO₄, several glass beads, and very slowly add 5.0 mL sulfuric acid reagent, with mixing to dissolve HgSO₄. Cool while mixing to avoid possible loss of volatile materials. Add 25.0 mL 0.0417M K₂Cr₂O₇ solution and mix. Attach flask to condenser and turn on cooling water. Add remaining sulfuric acid reagent (70 mL) through open end of condenser. Continue swirling and mixing while adding the sulfuric acid reagent. CAUTION: Mix reflux mixture thoroughly before applying heat to prevent local heating of flask bottom and a possible blowout of flask contents.

Cover open end of condenser with a small beaker to prevent foreign material from entering refluxing mixture and reflux for 2 h. Cool and wash down condenser with distilled water. Disconnect reflux condenser and dilute mixture to about twice its volume with distilled water. Cool to room temperature and titrate

excess $K_2Cr_2O_7$ with FAS, using 0.10 to 0.15 mL (2 to 3 drops) ferriin indicator. Although the quantity of ferriin indicator is not critical, use the same volume for all titrations. Take as the end point of the titration the first sharp color change from blue-green to reddish brown. The blue-green may reappear. In the same manner, reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of sample.

b. *Alternate procedure for low-COD samples:* Follow procedure of 4a, with two exceptions: (i) use standard 0.00417M $K_2Cr_2O_7$, and (ii) titrate with 0.025M FAS. Exercise extreme care with this procedure because even a trace of organic matter on the glassware or from the atmosphere may cause gross errors. If a further increase in sensitivity is required, concentrate a larger volume of sample before digesting under reflux as follows: Add all reagents to a sample larger than 50 mL and reduce total volume to 150 mL by boiling in the refluxing flask open to the atmosphere without the condenser attached. Compute amount of $HgSO_4$ to be added (before concentration) on the basis of a weight ratio of 10:1, $HgSO_4:Cl^-$, using the amount of Cl^- present in the original volume of sample. Carry a blank reagent through the same procedure. This technique has the advantage of concentrating the sample without significant losses of easily digested volatile materials. Hard-to-digest volatile materials such as volatile acids are lost, but an improvement is gained over ordinary evaporative concentration methods.

c. *Determination of standard solution:* Evaluate the technique and quality of reagents by conducting the test on a standard potassium hydrogen phthalate solution.

5. Calculation

$$COD \text{ as mg O}_2 \text{ L}^{-1} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method

1. General Discussion

a. *Principle:* See 5220B.1a.

b. *Interferences and limitations:* See 5220A.2. Volatile organic compounds are more completely oxidized in the closed system because of longer contact with the oxidant. Before each use inspect culture-tube caps for breaks in the TFE liner. Select culture-tube size for the degree of sensitivity desired. Use the 25- × 150-mm tube for samples with low COD content because a larger volume sample can be treated.

2. Apparatus

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

b. *Heating block,* cast aluminum, 45 to 50 mm deep, with holes sized for close fit of culture tubes or ampoules.

c. *Block heater or oven,* to operate at $150 \pm 2^\circ C$. Note: Severe damage of most culture tube closures from oven digestion introduces a potential source of contamination and increases the prob-

where:

A = mL FAS used for blank,

B = mL FAS used for sample, and

M = molarity of FAS.

6. Precision and Bias

A set of synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl was tested by 74 laboratories. At a COD of 200 mg O_2 /L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 13 mg/L (coefficient of variation, 6.5%). At COD of 160 mg O_2 /L and 100 mg Cl^- /L, the standard deviation was ± 14 mg/L (coefficient of variation, 10.8%).

7. Reference

1. PITWELL, L.R. 1983. Standard COD. *Chem. Ind.* 19:907.

8. Bibliography

MOORE, W.A., R.C. KRONER & C.C. REICHHOF. 1949. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal. Chem.* 21:953.

MEDALIA, A.I. 1941. Test for traces of organic matter in water. *Anal. Chem.* 23:1318.

MOORE, W.A., F.J. LUDZACK & C.C. REICHHOF. 1951. Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. *Anal. Chem.* 23:1297.

DOBBS, R.A. & R.T. WILLIAMS. 1963. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal. Chem.* 35:1054.

ability of leakage. Use an oven for culture-tube digestion only when it has been determined that 2 h exposure at $150^\circ C$ will not damage the caps.

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

3. Reagents

a. *Standard potassium dichromate digestion solution,* 0.0167M: Add to about 500 mL distilled water 4.913 g $K_2Cr_2O_7$, primary standard grade, previously dried at $103^\circ C$ for 2 h; 167 mL conc H_2SO_4 and 33.3 g $HgSO_4$. Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

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

c. *Ferriin indicator solution:* See Section 5220B.3c.

d. *Standard ferrous ammonium sulfate titrant (FAS),* approximately 0.10M: Dissolve 39.2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in distilled water. Add 20 mL conc H_2SO_4 , cool, and dilute to 1000 mL. Standardize solution daily against standard $K_2Cr_2O_7$ digestion solution as follows.

Add reagents according to Table 5220E1 to a culture tube containing the correct volume of distilled water substituted for sam-

TABLE 5220.1 SAMPLE AND REAGENT QUANTITIES FOR VARIOUS DIGESTION VESSELS

Digestion Vessel	Sample ml.	Digestion Solution ml.	Sulfuric Acid Reagent mL	Total Final Volume mL
Culture tubes:				
16 × 100 mm	2.5	1.5	3.5	7.5
20 × 150 mm	5.0	3.0	7.0	15.0
25 × 150 mm	10.0	6.0	14.0	30.0
Standard 10-ml ampules	2.5	1.5	3.5	7.5

ple. Cool tube to room temperature and add (0.05 to 0.10 mL (1 to 2 drops) ferroin indicator and titrate with FAS titrant.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume } 0.0167M \text{ } K_2Cr_2O_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.10$$

e. Sulfamic acid: See Section 5220B.3f.

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

4. Procedure

Wash culture tubes and caps with 20% H_2SO_4 before first use to prevent contamination. Refer to Table 5220.1 for proper sample and reagent volumes. Place sample in culture tube or ampule and add digestion solution. Carefully run sulfuric acid reagent down inside of vessel so an acid layer is formed under the sample-digestion solution layer. Tightly cap tubes or seal ampules, and invert each several times to mix completely. CAUTION: Wear face

shield and protect hands from heat produced when contents of vessels are mixed. Mix thoroughly before applying heat to prevent local heating of vessel bottom and possible explosive reaction.

Place tubes or ampules in block digester or oven preheated to 150°C and reflux for 2 h. Cool to room temperature and place vessels in test tube rack. Remove culture tube caps and add small TFE-covered magnetic stirring bar. If ampules are used, transfer contents to a larger container for titrating. Add 0.05 to 0.10 mL (1 to 2 drops) ferroin indicator and stir rapidly on magnetic stirrer while titrating with 0.10M FAS. The end point is a sharp color change from blue-green to reddish brown; although the blue-green may reappear within minutes. In the same manner reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of the sample.

5. Calculation

$$COD \text{ as mg O}_2/L = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

where:

A = mL FAS used for blank.
B = mL FAS used for sample, and
M = molarity of FAS.

6. Precision and Bias

Sixty synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by six laboratories. At an average COD of 195 mg O_2/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 11 mg O_2/L (coefficient of variation, 5.6%). At an average COD of 208 mg O_2/L and 100 mg Cl^-/L , the standard deviation was ± 10 mg O_2/L (coefficient of variation, 4.8%).

5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

1. General Discussion

a. Principle: See Section 5220B.1a. Colorimetric reaction vessels are sealed glass ampules or capped culture tubes. Oxygen consumed is measured against standards at 600 nm with a spectrophotometer.

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

2. Apparatus

a. See Section 5220C.2.

b. Spectrophotometer, for use at 600 nm with access opening adaptor for ampule or 16-, 20-, or 25-mm tubes.

3. Reagents

a. Digestion solution: Add to about 500 mL distilled water 10.216 g $K_2Cr_2O_7$, primary standard grade, previously dried at 103°C for 2 h, 167 mL conc H_2SO_4 , and 33.3 g $HgSO_4$. Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

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

c. Sulfamic acid: See Section 5220B.3f.

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

4. Procedure

a. Treatment of samples: Measure suitable volume of sample and reagents into tube or ampule as indicated in Table 5220.1. Prepare, digest, and cool samples, blank, and one or more standards as directed in Section 5220C.4.

b. Measurement of dichromate reduction: Invert cooled samples, blank, and standards several times and allow solids to settle before measuring absorbance. Dislodge solids that adhere to container wall by gentle tapping and settling. Insert unopened tube or ampule through access door into light path of spectrophotometer set at 600 nm. Read absorbance and compare to calibration curve. Use optically matched culture tubes or ampules for greater sensitivity; discard scratched or blemished glassware.

c. Preparation of calibration curve: Prepare at least five standards from potassium hydrogen phthalate solution with COD equivalents from 20 to 900 mg O_2/L . Make up to volume with distilled water; use same reagent volumes, tube, or ampule size.

and digestion procedure as for samples. Prepare calibration curve for each new lot of tubes or ampules or when standards prepared in 1/4 liter by $\pm 5\%$ from calibration curve.

5. Calculation

$$\frac{\text{mg O}_2 \text{ in final volume} \times 1000}{\text{mL sample}}$$

6. Precision and Bias

Forty-eight synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by five laboratories. An av-

erage COD of 193 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 17 mg O₂/L (coefficient of variation 8.7%). At an average COD of 212 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 20 mg O₂/L (coefficient of variation, 9.6%).

7. Bibliography

- JIRKA, A.M. & M.J. CARTER. 1975. Micro semi-automated analysis of surface and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 47:1397.
- HIMENBAUGH, R.R. & M.J. SMITH. 1979. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 51:1085.

5310 TOTAL ORGANIC CARBON (TOC)*

5310 A. Introduction

1. General Discussion

The organic carbon in water and wastewater is composed of a variety of organic compounds in various oxidation states. Some of these carbon compounds can be oxidized further by biological or chemical processes, and the biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) may be used to characterize these fractions. The presence of organic carbon that does not respond to either the BOD or COD test makes them unsuitable for the measurement of total organic carbon. Total organic carbon (TOC) is a more convenient and direct expression of total organic content than either BOD or COD, but does not provide the same kind of information. If a repeatable empirical relationship is established between TOC and BOD or COD, then TOC can be used to estimate the accompanying BOD or COD. This relationship must be established independently for each set of matrix conditions, such as various points in a treatment process. Unlike BOD or COD, TOC is independent of the oxidation state of the organic matter and does not measure other organically bound elements, such as nitrogen and hydrogen, and inorganics that can contribute to the oxygen demand measured by BOD and COD. TOC measurement does not replace BOD and COD testing.

To determine the quantity of organically bound carbon, the organic molecules must be broken down to single carbon units and converted to a single molecular form that can be measured quantitatively. TOC methods utilize heat and oxygen, ultraviolet irradiation, chemical oxidants, or combinations of these oxidants to convert organic carbon to carbon dioxide (CO₂). The CO₂ may be measured directly by a nondispersive infrared analyzer; it may be reduced to methane and measured with a flame ionization detector; or CO₂ may be titrated chemically.

2. Fractions of Total Carbon

The methods and instruments used in measuring TOC analyze fractions of total carbon (TC) and measure TOC by two or more

determinations. These fractions of total carbon are defined as: inorganic carbon (IC)—the carbonate, bicarbonate, and dissolved CO₂; total organic carbon (TOC)—all carbon atoms covalently bonded in organic molecules; dissolved organic carbon (DOC)—the fraction of TOC that passes through a 0.45- μ m-pore-diam filter; particulate organic carbon (POC)—also referred to as nondissolved organic carbon, the fraction of TOC retained by a 0.45- μ m filter; volatile organic carbon (VOC)—also referred to as purgeable organic carbon, the fraction of TOC removed from an aqueous solution by gas stripping under specified conditions; and nonpurgeable organic carbon (NPOC)—the fraction of TOC not removed by gas stripping.

In most water samples, the IC fraction is many times greater than the TOC fraction. Eliminating or compensating for IC interferences requires multiple determinations to measure true TOC. IC interference can be eliminated by acidifying samples to pH 2 or less to convert IC species to CO₂. Subsequently, purging the sample with a purified gas removes the CO₂ by volatilization. Sample purging also removes POC so that the organic carbon measurement made after eliminating IC interferences is actually a NPOC determination; determine VOC to measure true TOC. In many surface and ground waters the VOC contribution to TOC is negligible. Therefore, in practice, the NPOC determination is substituted for TOC.

Alternatively, IC interference may be compensated for by separately measuring total carbon (TC) and inorganic carbon. The difference between TC and IC is TOC.

The purgeable fraction of TOC is a function of the specific conditions and equipment employed. Sample temperature and salinity, gas-flow rate, type of gas diffuser, purging-vessel dimensions, volume purged, and purging time affect the division of TOC into purgeable and nonpurgeable fractions. When separately measuring VOC and NPOC on the same sample, use identical conditions for purging during the VOC measurement as in purging to prepare the NPOC portion for analysis. Consider the conditions of purging when comparing VOC or NPOC data from different laboratories or different instruments.

* Approved by Standard Methods Committee, 1990.

MÉTODO SM 18 th 4500-NH₃ B-E.
DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL

4500-N NITROGEN*

In waters and wastewaters the forms of nitrogen of greatest interest are, in order of decreasing oxidation state, nitrate, nitrite, ammonia, and organic nitrogen. All these forms of nitrogen, as well as nitrogen gas (N₂), are biochemically interconvertible and are components of the nitrogen cycle. They are of interest for many reasons.

Organic nitrogen is defined functionally as organically bound nitrogen in the trinegative oxidation state. It does not include all organic nitrogen compounds. Analytically, organic nitrogen and ammonia can be determined together and have been referred to as "kjeldahl nitrogen," a term that reflects the technique used in their determination. Organic nitrogen includes such natural materials as proteins and peptides, nucleic acids and urea, and numerous synthetic organic materials. Typical organic nitrogen concentrations vary from a few hundred micrograms per liter in some lakes to more than 20 mg/L in raw sewage.

Total oxidized nitrogen is the sum of nitrate and nitrite nitrogen. Nitrite generally occurs in trace quantities in surface water but may attain high levels in some groundwater. In excessive amounts, it contributes to the illness known as methemoglobinemia in infants. A limit of 10 mg nitrate as nitrogen/L has been imposed on drinking water to prevent this disorder. Nitrate is found only in small amounts in fresh domestic wastewater but in the effluent of nitrifying biological treatment plants nitrate may be found in concentrations of up to 30 mg nitrate as nitrogen/L. It is an essential nutrient for many photosynthetic autotrophs and in some cases has been identified as the growth-limiting nutrient.

* Approved by Standard Methods Committee, 1988.

Nitrite is an intermediate oxidation state of nitrogen, both in the oxidation of ammonia to nitrate and in the reduction of nitrate. Such oxidation and reduction may occur in wastewater treatment plants, water distribution systems, and natural waters. Nitrite can enter a water supply system through its use as a corrosion inhibitor in industrial process water. Nitrite is the actual etiologic agent of methemoglobinemia. Nitrous acid, which is formed from nitrite in acidic solution, can react with secondary amines (RR'NH) to form nitrosamines (RR'N-NO), many of which are known to be carcinogens. The toxicologic significance of nitrosation reactions in vivo and in the natural environment is the subject of much current concern and research.

Ammonia is present naturally in surface and wastewaters. Its concentration generally is low in groundwaters because it adsorbs to soil particles and clays and is not leached readily from soils. It is produced largely by deamination of organic nitrogen-containing compounds and by hydrolysis of urea. At some water treatment plants ammonia is added to react with chlorine to form a combined chlorine residual.

In the chlorination of wastewater effluents containing ammonia, virtually no free residual chlorine is obtained until the ammonia has been oxidized. Rather, the chlorine reacts with ammonia to form mono- and dichloramines. Ammonia concentrations encountered in water vary from less than 10 µg ammonia nitrogen/L in some natural surface and groundwaters to more than 30 mg/L in some wastewaters.

In this manual, organic nitrogen is referred to as organic N, nitrate nitrogen as NO₃-N, nitrite nitrogen as NO₂-N, and ammonia nitrogen as NH₃-N.

4500-NH₃ NITROGEN (AMMONIA)*4500-NH₃ A. Introduction

1. Selection of Method

The two major factors that influence selection of the method to determine ammonia are concentration and presence of interferences. In general, direct manual determination of low concentrations of ammonia is confined to drinking waters, clean surface water, and good-quality nitrified wastewater effluent. In other instances, and where interferences are present and greater precision is necessary, a preliminary distillation step (B) is required. For high ammonia concentrations a distillation and titration technique is preferred. The data presented in ¶ 4 below and Table 4500-NH₃-1 should be helpful in selecting the appropriate method of analysis.

Two manual colorimetric techniques—the nesslerization (C) and phenate (D) methods—and one titration method (E) are presented. An ammonia-selective electrode method (F), which

* Approved by Standard Methods Committee, 1990.

may be used either with or without prior sample distillation, an ammonia-selective electrode method using a known addition (G), and an automated version of the phenate method (H) also are included. While the stated maximum concentration ranges for the manual methods are not rigorous limits, titration is preferred at concentrations higher than the stated maximum levels for the photometric procedure.

The nessler method is sensitive to 20 µg NH₃-N/L under optimum conditions and may be used for up to 5 mg NH₃-N/L. Turbidity, color, and substances precipitated by hydroxyl ion such as magnesium and calcium, interfere and may be removed by preliminary distillation or, less satisfactorily, by precipitation with zinc sulfate and alkali.

The manual phenate method has a sensitivity of 10 µg NH₃-N/L and is useful for up to 500 µg NH₃-N/L. Preliminary distillation is required if the alkalinity exceeds 500 mg CaCO₃/L, if color or turbidity is present, or if the sample has been preserved with acid.

The distillation and titration procedure is used especially for $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations greater than 5 mg/L.

Distillation into sulfuric acid (H_2SO_4) absorbent is mandatory for the phenate method when interferences are present. Boric acid must be the absorbent following distillation if the distillate is to be nesslerized or titrated.

The ammonia-selective electrode method is applicable over the range from 0.03 to 1400 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$.

2. Interferences

Glycine, urea, glutamic acid, cyanates, and acetamide hydrolyze very slowly in solution on standing but, of these, only urea and cyanates will hydrolyze on distillation at pH of 9.5. Hydrolysis amounts to about 7% at this pH for urea and about 5% for cyanates. Glycine, hydrazine, and some amines will react with nessler reagent to give the characteristic yellow color in the time required for the test. Similarly, volatile alkaline compounds such as hydrazine and amines will influence titrimetric results. Some organic compounds such as ketones, aldehydes, alcohols, and some amines may cause a yellowish or greenish off-color or a turbidity on nesslerization following distillation. Some of these, such as formaldehyde, may be eliminated by boiling off at a low pH before nesslerization. Remove residual chlorine by sample pretreatment.

3. Storage of Samples

Most reliable results are obtained on fresh samples. Destroy residual chlorine immediately after sample collection to prevent

its reaction with ammonia. If prompt analysis is impossible, preserve samples with 0.8 ml. conc $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ sample and store at 4°C. The pH of the acid-preserved samples should be between 1.5 and 2. Some wastewaters may require more conc H_2SO_4 to achieve this pH. If acid preservation is used, neutralize samples with NaOH or KOH immediately before making the determination.

4. Precision and Bias

Six synthetic samples containing ammonia and other constituents dissolved in distilled water were analyzed by five procedures. The first three samples were subjected to direct nesslerization alone, distillation followed by nesslerization, and distillation followed by titration. Samples 4 through 6 were analyzed by direct nesslerization, by distillation followed by nesslerization, by the phenate method alone, and by distillation followed by the phenate method. Results obtained by the participating laboratories are summarized in Table 4500-NH₃-1.

Sample 1 contained the following additional constituents: 10 mg Cl^-/L , 1.0 mg NO_3^-/L , 1.5 mg organic N/L , 10.0 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, and 5.0 mg silica/L.

Sample 2 contained the following constituents: 200 mg Cl^-/L , 1.0 mg NO_3^-/L , 0.8 mg organic N/L , 5.0 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, and 15.0 mg silica/L.

Sample 3 contained the following additional constituents: 400 mg Cl^-/L , 1.0 mg NO_3^-/L , 0.2 mg organic N/L , 0.5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, and 30.0 mg silica/L.

Sample 4 contained the following additional constituents: 400

TABLE 4500-NH₃-1. PRECISION AND BIAS DATA FOR AMMONIA METHODS

Number of Laboratories	Ammonia Nitrogen Concentration, mg/L	Relative Standard Deviation					Relative Error				
		Direct Nesslerization %	Direct Phenate Method %	Distillation Plus			Direct Nesslerization %	Direct Phenate Method %	Distillation Plus		
				Nessler Method %	Phenate Method %	Titrimetric Method %			Nessler Method %	Phenate Method %	Titrimetric Method %
20	200	38.1	—	—	—	—	0	—	—	—	—
44	200	—	—	46.3	—	—	—	—	10.0	—	—
21	200	—	—	—	—	69.8	—	—	—	—	20.0
20	800	11.2	—	—	—	—	0	—	—	—	—
42	800	—	—	21.2	—	—	—	—	8.7	—	—
20	800	—	—	—	—	28.6	—	—	—	—	5.0
21	1500	11.6	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—
42	1500	—	—	18.0	—	—	—	—	4.0	—	—
21	1500	—	—	—	—	21.6	—	—	—	—	2.6
70	200	—	39.2	—	—	—	—	2.4	—	—	—
3	200	—	—	—	15.1	—	—	—	—	16.7	—
9	200	22.0	—	—	—	—	8.1	—	—	—	—
5	200	—	—	15.7	—	—	—	—	2.0	—	—
66	800	—	15.8	—	—	—	—	1.5	—	—	—
3	800	—	—	—	16.6	—	—	—	—	1.7	—
9	800	16.1	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
6	800	—	—	16.3	—	—	—	—	3.1	—	—
71	1500	—	26.0	—	—	—	—	10.0	—	—	—
3	1500	—	—	—	7.3	—	—	—	—	0.4	—
8	1500	5.3	—	—	—	—	1.2	—	—	—	—
6	1500	—	—	7.5	—	—	—	—	2.6	—	—

mg Cl⁻/L, 0.05 mg NO₃⁻/N/L, 0.23 mg organic P/L added in the form of adenylic acid, 7.00 mg orthophosphate P/L, and 3.00 mg polyphosphate P/L added as sodium hexametaphosphate.

Sample 5 contained the following additional constituents: 400 mg Cl⁻/L, 5.00 mg NO₃⁻/N/L, 0.09 mg organic P/L added in the form of adenylic acid, 0.6 mg orthophosphate P/L, and 0.3 mg polyphosphate P/L added as sodium hexametaphosphate.

Sample 6 contained the following additional constituents: 400 mg Cl⁻/L, 0.4 mg NO₃⁻/N/L, 0.03 mg organic P/L added in the form of adenylic acid, 0.1 mg orthophosphate P/L, and 0.08 mg polyphosphate P/L added as sodium hexametaphosphate.

For the ammonia-selective electrode in a single laboratory using surface water samples at concentrations of 1.00, 0.77, 0.19, and 0.13 mg NH₃/N/L, standard deviations were ± 0.038 , ± 0.017 , ± 0.007 , and ± 0.003 , respectively. In a single laboratory using surface water samples at concentrations of 0.10 and 0.13 NH₃/N/L, recoveries were 96% and 91%, respectively. The results of an interlaboratory study involving 12 laboratories using the ammonia-selective electrode† on distilled water and effluents are summarized in Table 4500-NH₃B.

For an automated phenate system‡ in a single laboratory using surface water samples at concentrations of 1.41, 0.77, 0.59, and

TABLE 4500-NH₃B. PRECISION USE-BY-CLASS OF AMMONIA-SELECTIVE ELECTRODES

Level mg/l	Matrix	Mean Recovery %	Precision	
			Overall, S_x	Operator, S_o
0.05	Distilled water	200	0.05	0.01
	Effluent water	100	0.05	0.00
0.10	Distilled water	180	0.05	0.01
	Effluent water	170	0.61	0.01
0.80	Distilled water	105	0.11	0.04
	Effluent water	105	0.50	0.06
20	Distilled water	95	2	1
	Effluent water	95	3	2
100	Distilled water	95	5	2
	Effluent water	97	—	—
750	Distilled water	97	78	12
	Effluent water	99	100	10

0.43 mg NH₃/N/L, the standard deviation was ± 0.005 , and at concentrations of 0.10 and 1.44 mg NH₃/N/L, recoveries were 107 and 99%, respectively.

† American Society for Testing and Materials, ASTM Method 1426-79.

‡ Auto-Analyzer 3, Technicon Instrument Corp., Tarrytown, N.Y. 10991.

4500-NH₃ B. Preliminary Distillation Step

1. General Discussion

The sample is buffered at pH 9.5 with a borate buffer to decrease hydrolysis of cyanates and organic nitrogen compounds. It is distilled into a solution of boric acid when nesslerization or titration is to be used or into H₂SO₄ when the phenate method is used. The ammonia in the distillate can be determined either colorimetrically by nesslerization or the phenate method or titrimetrically with standard H₂SO₄ and a mixed indicator or a pH meter. The choice between the colorimetric and the acidimetric methods depends on the concentration of ammonia. Ammonia in the distillate also can be determined by the ammonia-selective electrode method, using 0.04N H₂SO₄ to trap the distillate.

2. Apparatus

a. Distillation apparatus: Arrange a borosilicate glass flask of 800- to 2000-ml. capacity attached to a vertical condenser so that the outlet tip may be submerged below the surface of the receiving acid solution. Use an all-borosilicate-glass apparatus or one with condensing units constructed of block tin or aluminum tubing.

b. pH meter

3. Reagents

a. Ammonia-free water: Prepare by ion-exchange or distillation methods.

1) Ion exchange—Prepare ammonia-free water by passing dis-

tilled water through an ion-exchange column containing a strongly acidic cation-exchange resin mixed with a strongly basic anion-exchange resin. Select resins that will remove organic compounds that interfere with the ammonia determination. Some anion-exchange resins tend to release ammonia. If this occurs, prepare ammonia-free water with a strongly acidic cation-exchange resin. Regenerate the column according to the manufacturer's instructions. Check ammonia-free water for the possibility of a high blank value.

2) Distillation—Eliminate traces of ammonia in distilled water by adding 0.1 mL conc. H₂SO₄ to 1 L distilled water and redistilling. Alternatively, treat distilled water with sufficient bromine or chlorine water to produce a free halogen residual of 2 to 5 mg/L and redistill after standing at least 1 h. Discard the first 100 mL distillate. Check redistilled water for the possibility of a high blank.

It is very difficult to store ammonia-free water in the laboratory without contamination from gaseous ammonia. However, if storage is necessary, store in a tightly stoppered glass container to which is added about 10 g ion-exchange resin (preferably a strongly acidic cation-exchange resin) L ammonia-free water. For use, let resin settle and decant ammonia-free water. If a high blank value is produced, replace the resin or prepare fresh ammonia-free water.

Use ammonia-free distilled water for preparing all reagents, rinsing, and sample dilution.

b. Borate buffer solution: Add 88 mL 0.1N NaOH solution to 500 mL approximately 0.025M sodium tetraborate (Na₂B₄O₇) solution (9.5 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O/L) and dilute to 1 L.

c. *Sodium hydroxide*, 6*N*.

d. *Dechlorinating agent*: Use 1 mL of either of the following reagents to remove 1 mg/L residual chlorine in 500 mL sample.

1) *Sodium dithiosulfate*: Dissolve 3.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in water and dilute to 1 L. Prepare fresh weekly.

2) *Sodium sulfite*: Dissolve 0.9 g Na_2SO_3 in water and dilute to 1 L. Prepare fresh daily.

e. *Neutralization agent*: Prepare with ammonia-free water.

1) *Sodium hydroxide*, NaOH, 1*N*.

2) *Sulfuric acid*, H_2SO_4 , 1*N*.

f. *Absorbent solution, plain boric acid*: Dissolve 20 g H_3BO_3 in water and dilute to 1 L.

g. *Indicating boric acid solution*: See Section 4500-NH₃, E.3a and b.

h. *Sulfuric acid*, 0.04*N*: Dilute 1.0 mL conc H_2SO_4 to 1 L.

4. Procedure

a. *Preparation of equipment*: Add 500 mL water and 20 mL borate buffer to a distillation flask and adjust pH to 9.5 with 6*N* NaOH solution. Add a few glass beads or boiling chips and use this mixture to steam out the distillation apparatus until distillate shows no traces of ammonia.

b. *Sample preparation*: Use 500 mL dechlorinated sample or a portion diluted to 500 mL with water. When NH₃-N concentration is less than 100 µg/L, use a sample volume of 1000 mL. Remove residual chlorine by adding, at the time of collection, dechlorinating agent equivalent to the chlorine residual. If necessary, neutralize to approximately pH 7 with dilute acid or base, using a pH meter.

Add 25 mL borate buffer solution and adjust to pH 9.5 with 6*N* NaOH using a pH meter.

c. *Distillation*: To minimize contamination, leave distillation apparatus assembled after steaming out and until just before starting sample distillation. Disconnect steaming-out flask and immediately transfer sample flask to distillation apparatus. Distill at a rate of 6 to 10 mL/min with the tip of the delivery tube below the surface of acid receiving solution. Collect distillate in a 500-mL erlenmeyer flask containing 50 mL plain boric acid solution for nesslerization method. Use 50 mL indicating boric acid solution for titrimetric method. Distill ammonia into 50 mL 0.04*N* H_2SO_4 for the phenate method and for the ammonia-selective electrode method. Collect at least 200 mL distillate. Lower distillation receiver so that the end of the delivery tube is free of contact with the liquid and continue distillation during the last minute or two to cleanse condenser and delivery tube. Dilute to 500 mL with water.

When the phenate method is used for determining NH₃-N, neutralize distillate with 1*N* NaOH solution.

d. *Ammonia determination*: Determine ammonia by the nesslerization method (C), the phenate method (D), the titrimetric method (E) or the ammonia-selective electrode method (F).

5. Bibliography

- NICHOLS, M.S. & M.E. FOOTE. 1931. Distillation of free ammonia from buffered solutions. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 3:311.
- GRIFFIN, A.E. & N.S. CHAMBERLIN. 1941. Relation of ammonia nitrogen to breakpoint chlorination. *Amer. J. Pub. Health* 31:803.
- PALIN, A.T. 1950. Symposium on the sterilization of water. Chemical aspects of chlorination. *J. Inst. Water Eng.* 4:565.
- TARAB, M.J. 1953. Effect of free residual chlorination of nitrogen compounds in water. *J. Amer. Water Works Assoc.* 45:47.

4500-NH₃ C. Nesslerization Method (Direct and Following Distillation)

1. General Discussion

Use direct nesslerization only for purified drinking waters, natural water, and highly purified wastewater effluents, all of which should be low in color and have NH₃-N concentrations exceeding 20 µg/L. Apply the direct nesslerization method to domestic wastewaters only when errors of 1 to 2 mg/L are acceptable. Use this method only after it has been established that it yields results comparable to those obtained after distillation. Check validity of direct nesslerization measurements periodically.

Pretreatment before direct nesslerization with zinc sulfate and alkali precipitates calcium, iron, magnesium, and sulfide, which form turbidity when treated with nessler reagent. The floc also removes suspended matter and sometimes colored matter. Addition of EDTA or Rochelle salt solution inhibits precipitation of residual calcium and magnesium ions in the presence of the alkaline nessler reagent. However, use of EDTA demands an extra amount of nessler reagent to insure a sufficient nessler reagent excess for reaction with the ammonia.

The graduated yellow to brown colors produced by the nessler-ammonia reaction absorb strongly over a wide wavelength range. The yellow color characteristic of low ammonia nitrogen con-

centration (0.4 to 5 mg/L) can be measured with acceptable sensitivity in the wavelength region from 400 to 425 nm when a 1-cm light path is available. A light path of 5 cm extends measurements into the nitrogen concentration range of 5 to 60 µg/L. The reddish brown hues typical of ammonia nitrogen levels approaching 10 mg/L may be measured in the wavelength region of 450 to 500 nm. A judicious selection of light path and wavelength thus permits the photometric determination of ammonia nitrogen concentrations over a considerable range.

Departures from Beer's law may be evident when photometers equipped with broad-band color filters are used. For this reason, prepare the calibration curve under conditions identical with those adopted for the samples.

A carefully prepared nessler reagent may respond under optimum conditions to as little as 1 µg NH₃-N/50 mL. In direct nesslerization, this represents 20 µg/L. However, reproducibility below 100 µg/L may be erratic.

2. Apparatus

a. *Colorimetric equipment*: One of the following is required:
1) *Spectrophotometer*, for use at 400 to 500 nm and providing a light path of 1 cm or longer.

2) *Filter photometer*, providing a light path of 1 cm or longer and equipped with a violet filter having maximum transmittance at 400 to 425 nm. A blue filter can be used for higher NH₃-N concentrations.

b. *pH meter*, equipped with a high-pH electrode.

3. Reagents

Use ammonia-free water for preparing all reagents, rinsing, and making dilutions. All the reagents listed in Preliminary Distillation (4500-NH₃-B above), except the borate buffer and absorbent solution, are required, plus the following:

a. *Zinc sulfate solution*: Dissolve 100 g ZnSO₄·7H₂O and dilute to 1 L with water.

b. *Stabilizer reagent*: Use either EDTA or Rochelle salt to prevent calcium or magnesium precipitation in undistilled samples after addition of alkaline nessler reagent.

1) *EDTA reagent*: Dissolve 50 g sodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate in 60 mL water containing 10 g NaOH. If necessary, apply gentle heat to complete dissolution. Cool to room temperature and dilute to 100 mL.

2) *Rochelle salt solution*: Dissolve 50 g potassium sodium tartrate tetrahydrate, KNaC₄H₄O₆·4H₂O, in 100 mL water. Remove ammonia usually present in the salt by boiling off 30 mL of solution. After cooling, dilute to 100 mL.

c. *Nessler reagent*: Dissolve 100 g HgI₂ and 70 g KI in a small quantity of water and add this mixture slowly, with stirring, to a cool solution of 160 g NaOH dissolved in 500 mL water. Dilute to 1 L. Store in rubber-stoppered borosilicate glassware and out of sunlight to maintain reagent stability for up to a year under normal laboratory conditions. Check reagent to make sure that it yields the characteristic color with 0.1 mg NH₃-N/L within 10 min after addition and does not produce a precipitate with small amounts of ammonia within 2 h. (CAUTION: Toxic—take care to avoid ingestion.)

d. *Stock ammonium solution*: Dissolve 3.819 g anhydrous NH₄Cl, dried at 100°C, in water, and dilute to 1000 mL; 1.00 mL = 1.00 mg N = 1.22 mg NH₃.

e. *Standard ammonium solution*: Dilute 10.00 mL stock ammonium solution to 1000 mL with water; 1.00 mL = 10.00 µg N = 12.2 µg NH₃.

4. Procedure

a. *Treatment of undistilled samples*: If necessary, remove residual chlorine from the freshly collected sample by adding an equivalent amount of dechlorinating agent. (Do not store chlorinated samples without prior dechlorination.) Add 1 mL ZnSO₄ solution to 100 mL sample and mix thoroughly. Add 0.4 to 0.5 mL 6N NaOH solution to obtain a pH of 10.5, as determined with a pH meter and a high-pH glass electrode, and mix gently. Let treated sample stand for a few minutes, whereupon a heavy flocculent precipitate should fall, leaving a clear and colorless supernate. Clarify by centrifuging or filtering. Pretest any filter paper used to be sure no ammonia is present as a contaminant. Do this by running water through the filter and testing the filtrate by nesslerization. Filter sample, discarding first 25 mL filtrate. (CAUTION: Samples containing more than about 10 mg NH₃-N/L may lose ammonia during this treatment of undistilled samples

because of the high pH. Dilute such samples to the sensitive range for nesslerization before pretreatment.)

b. *Color development*:

1) *Undistilled samples*—Use 50.0 mL sample or a portion diluted to 50.0 mL with water. If the undistilled portion contains sufficient concentrations of calcium, magnesium, or other ions that produce turbidity or precipitate with nessler reagent, add 1 drop (0.05 mL) EDTA reagent or 1 to 2 drops (0.05 to 0.1 mL) Rochelle salt solution. Mix well. Add 2.0 mL nessler reagent if EDTA reagent is used or 1.0 mL nessler reagent if Rochelle salt is used.

2) *Distilled samples*—Neutralize the boric acid used for absorbing the ammonia distillate by adding either 2 mL nessler reagent, an excess that raises the pH to the desired high level, or alternatively, neutralizing the boric acid with NaOH before adding 1 mL nessler reagent.

3) *Mix samples thoroughly*. Keep such conditions as temperature and reaction time the same in blank, samples, and standards. Let reaction proceed for at least 10 min after adding nessler reagent. Measure color in sample and standards at 400 to 425 nm if very low; use a 30-min contact time for sample, blank, and standards. Measure color photometrically as directed below.

c. *Photometric measurement*: Measure absorbance or transmittance with a spectrophotometer or filter photometer. When using a spectrophotometer, read samples at 400 to 425 nm for 1-cm light path and at 450 to 500 nm for 5-cm light path. Prepare calibration curve at the same temperature and reaction time used for samples. Measure absorbance or transmittance readings against a reagent blank and run parallel checks frequently against standards in the nitrogen range of the samples. Redetermine complete calibration curve for each new batch of nessler reagent.

For distilled samples, prepare standard curve under the same conditions as the samples. Distill reagent blank and appropriate standards, each diluted to 500 mL, in the same manner as the samples. Dilute 300 mL distillate plus 50 mL boric acid absorbent to 500 mL with water and take a 50-mL portion for nesslerization.

5. Calculation

a. Deduct amount of NH₃-N in water used for diluting original sample before computing final nitrogen value.

b. Deduct also reagent blank for volume of borate buffer and 6N NaOH solutions used with sample.

c. Compute total NH₃-N by the following equation:

$$\text{mg NH}_3\text{-N/L (51 mL final volume)} = \frac{A}{\text{mL sample}} \times \frac{B}{C}$$

where:

A = µg NH₃-N (51 mL final volume)

B = total volume distillate collected, mL, including acid absorbent and

C = volume distillate taken for nesslerization, mL

The ratio B/C applies only to distilled samples; ignore in direct nesslerization.

6. Precision and Bias

See Section 4500-NH₃-A.4 and Table 4500-NH₃-1

4500-NH₃ E. Titrimetric Method

1. General Discussion

The titrimetric method is used only on samples that have been carried through preliminary distillation (see Section 4500-NH₃, B). The following table is useful in selecting sample volume for the distillation and titration method.

Ammonia Nitrogen in Sample mg/L	Sample Volume ml
5-10	250
10-20	100
20-50	50.0
50-100	25.0

2. Apparatus

Distillation apparatus: See Section 4500-NH₃, B, 2a and b.

3. Reagents

Use ammonia-free water in making all reagents and dilutions.

a. Mixed indicator solution: Dissolve 200 mg methyl red indicator in 100 mL 95% ethyl or isopropyl alcohol. Dissolve 100 mg methylene blue in 50 mL 95% ethyl or isopropyl alcohol. Combine solutions. Prepare monthly.

b. Indicating boric acid solution: Dissolve 20 g H₃BO₃ in ammonia-free distilled water, add 10 mL mixed indicator solution, and dilute to 1 L. Prepare monthly.

c. Standard sulfuric acid titrant, 0.02N: Prepare and standardize as directed in Alkalinity, Section 2330B.3c. For greatest accuracy, standardize titrant against an amount of Na₂CO₃ that has been incorporated in the indicating boric acid solution to reproduce the actual conditions of sample titration: 1.00 mL = 280 µg N.

4. Procedure

a. Proceed as described in Section 4500-NH₃, B using indicating boric acid solution as absorbent for the distillate.

b. Sludge or sediment samples: Rapidly weigh to within ±1% an amount of wet sample, equivalent to approximately 1 g dry weight, in a weighing bottle or crucible. Wash sample into a 500-mL Kjeldahl flask with water and dilute to 250 mL. Proceed as in 4a but add a piece of paraffin wax to distillation flask and collect only 100 mL distillate.

c. Titrate ammonia in distillate with standard 0.02N H₂SO₄ titrant until indicator turns a pale lavender.

d. Blank: Carry a blank through all steps of the procedure and apply the necessary correction to the results.

5. Calculation

a. Liquid samples:

$$\text{mg NH}_3\text{-N/L} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{mL sample}}$$

b. Sludge or sediment samples:

$$\text{mg NH}_3\text{-N/kg} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{g dry wt sample}}$$

where:

A = volume of H₂SO₄ titrated for sample, mL, and
B = volume of H₂SO₄ titrated for blank, mL.

6. Precision and Bias

See Section 4500-NH₃, A, 4 and Table 4500-NH₃, 1.

7. Bibliography

- MEYER, E.W. & E.C. WAGNER, 1933. Titration of ammonia in the presence of boric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:396.
WAGNER, E.C., 1940. Titration of ammonia in the presence of boric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 12:711

4500-NH₃ F. Ammonia-Selective Electrode Method

1. General Discussion

a. Principle: The ammonia-selective electrode uses a hydrophobic gas-permeable membrane to separate the sample solution from an electrode internal solution of ammonium chloride. Dissolved ammonia (NH_{3(aq)} and NH₄⁺) is converted to NH_{3(aq)} by raising pH to above 11 with a strong base. NH_{3(aq)} diffuses through the membrane and changes the internal solution pH that is sensed by a pH electrode. The fixed level of chloride in the internal solution is sensed by a chloride ion-selective electrode that serves

as the reference electrode. Potentiometric measurements are made with a pH meter having an expanded millivolt scale or with a specific ion meter.

b. Scope and application: This method is applicable to the measurement of 0.03 to 1400 mg NH₃-N/L in potable and surface waters and domestic and industrial wastes. High concentrations of dissolved ions affect the measurement, but color and turbidity do not. Sample distillation is unnecessary. Use standard solutions and samples that have the same temperature and contain about the same total level of dissolved species. The ammonia-selective

MÉTODO SM 18 th 5520

DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

5520 D. Soxhlet Extraction Method

1. General Discussion

Soluble metallic soaps are hydrolyzed by acidification. Any oils and solid or viscous grease present are separated from the liquid samples by filtration. After extraction in a Soxhlet apparatus with solvent, the residue remaining after solvent evaporation is weighed to determine the oil and grease content. Compounds volatilized at or below 103°C will be lost when the filter is dried.

2. Apparatus

- a. Extraction apparatus, Soxhlet.
- b. Extraction thimble, paper, solvent-extracted.
- c. Electric heating mantle.
- d. Vacuum pump or other source of vacuum.
- e. Vacuum filtration apparatus.
- f. Buchner funnel, 12-cm.
- g. Filter paper, 11-cm diam.*
- h. Muslin cloth disks, 11-cm diam, solvent-extracted.
- i. Glass beads or glass wool, solvent-extracted.
- j. Water bath, capable of maintaining 85°C.
- k. Distilling adapter with drip tip. See 5520B.2f and Figure 5520-1.
- l. Ice bath.
- m. Waste receptacle, for used solvent.
- n. Desiccator.

3. Reagents

- a. Hydrochloric acid, HCl, 1 + 1.
- b. Trichlorotrifluoroethane: See Section 5520B.3b.
- c. n-Hexane: See Section 5520B.3c.
- d. Methyl-tert-butyl ether: See Section 5520B.3d.
- e. Diatomaceous-silica filter aid suspension, † 10 g/L distilled water.

4. Procedure

When sample is brought into the laboratory, mark sample level on bottle for later determination of volume. If sample has not been acidified previously (see Section 5520A.3), acidify with 1:1 HCl to pH 1 or lower; generally, 5 mL is sufficient. Prepare

* Whatman No. 40 or equivalent.

† Hyflo Super-Cel, Johns-Manville Corp., or equivalent.

filter consisting of a muslin cloth disk overlaid with filter paper. Wet paper and muslin and press down edges of paper. Using vacuum, pass 100 mL filter aid suspension through prepared filter and wash with 1 L distilled water. Apply vacuum until no more water passes filter. Filter acidified sample. Apply vacuum until no more water passes through filter. Using forceps, transfer entire filter to a watch glass. Add material adhering to edges of muslin cloth disk. Wipe sides and bottom of collecting vessel and Buchner funnel with pieces of filter paper soaked in solvent, taking care to remove all films caused by grease and to collect all solid material. Add pieces of filter paper to material on watch glass. Roll all filter material containing sample and fit into an extraction thimble. Add any pieces of material remaining on watch glass. Wipe watch glass with a filter paper soaked in solvent and place in extraction thimble. Dry filled thimble in a hot-air oven at 103°C for 30 min. Fill thimble with glass wool or small glass beads. Weigh extraction flask. Extract oil and grease in a Soxhlet apparatus, at a rate of 20 cycles/h for 4 h. Time from first cycle. For stripping and recovery of solvent, cooling extraction flask before weighing, and determining initial sample volume, see Section 5520B.4.

5. Calculation

See Section 5520B.5.

6. Precision and Bias

Methods B, C, and D, with trichlorotrifluoroethane as solvent, were used by a single laboratory to test a sewage sample. By this method the oil and grease concentration was 14.8 mg/L. When 1-L portions of the sewage were dosed with 13.0 mg of a mixture of No. 2 fuel oil and Wesson oil, the recovery of added oils was 88% with a standard deviation of 1.1 mg.

7. Bibliography

- HATFIELD, W.D. & G.E. SYMONS. 1945. The determination of grease in sewage. *Sewage Works J.* 17:16.
- OILCREAK, F.W., W.W. SANDERSON & R.P. ELMER. 1953. Two new methods for the determination of grease in sewage. *Sewage Ind. Wastes* 25:1379.
- ULLMANN, W.W. & W.W. SANDERSON. 1959. A further study of methods for the determination of grease in sewage. *Sewage Ind. Wastes* 31:8.
- CHIANIN, G., E.H. CHOW, R.B. ALEXANDER & J.F. POWERS. 1967. A safe solvent for oil and grease analyses. *J. Water Pollut. Control Fed.* 39:1892.

5520 E. Extraction Method for Sludge Samples

1. General Discussion

Drying acidified sludge by heating leads to low results. Magnesium sulfate monohydrate is capable of combining with 75% of its own weight in water in forming $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and is used to dry sludge. After drying, the oil and grease can be extracted with an organic solvent.

2. Apparatus

- a. Beaker, 150-mL, glass.
- b. Mortar and pestle, porcelain.
- c. Extraction apparatus, Soxhlet.
- d. Extraction thimble, paper, solvent-extracted.
- e. Glass beads or glass wool, solvent-extracted.