1. DESCRIPCIÓN

Usado para medir la fuerza polucional de los desechos domésticos e industriales. La demanda bioquímica de oxígeno (DQO), es una medida del oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación por un oxidante químico fuerte.

Una de las limitaciones de la prueba de la DQO es la de oxidar la materia orgánica del desecho, sin importar su biodegrabilidad, no diferencia entre materia orgánica biológicamente oxidable y biológicamente inerte. Una segunda limitación es la de no proporcionar la velocidad de estabilización del desecho tal como ocurría en la naturaleza, por medio de la oxidación por microorganismos.

Muchos tipos de materia orgánica son oxidados mediante ebullición en una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico. La muestra es sometida a reflujo en una solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio. Después de la digestión el remanente de $K_2Cr_2O_7$ no reducido se titula con sulfato ferroso amoniacal. Se determina la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido y la cantidad de materia orgánica se calcula en términos de oxígeno equivalente.

La oxidación, bajo ciertas condiciones de acidez, temperatura y tiempo, transforma la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, puede ser presentada en general así:

$$Cr_2O_7 + 14H + Muestra========2Cr + 7H_2O + nCO_2$$

Se determinan valores de DQO mayores de 50 mg/L usando $K_2Cr_2O_7$ con una normalidad de 0.25; con $K_2Cr_2O_7$ de 0.025N se pueden determinar valores de DQO entre 5-50mg/L pero con menor exactitud.

2. ALCANCE

Este método analítico se aplica para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas superficiales y residuales tanto industriales como domésticas, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal concentraciones entre 14 mg/L y 500 mg/L.

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

3.1 Principio

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de sulfato de plata ($AgSO_4$) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercúrico ($HgSO_4$) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el remanente de $K_2Cr_2O_7$ sin reducir se titula con sulfato ferroso de amonio; se usa como indicador de punto final el complejo ferroso de ortofenantrolina (ferroina). La materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente. Este método aplica para aguas potables, subterráneas, superficiales, lluvias, lavado de fruta y residuales.

3.2 Interferencias

El nitrito ejerce una DQO de 1.1 mg O_2/mg de NO_2, la interferencia se considera no significativa y suele ser ignorada. Para eliminar una interferencia significativa debido al NO_2, añadir 10 mL de ácido sulfámico por cada mg de NO_2 presente en el volumen de muestra utilizado. Añadir la misma cantidad al blanco que se corre con la muestra.

Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan con mayor eficacia cuando se añade sulfato de plata como catalizador. Sin embargo el sulfato de plata reacciona con el cloro, el bromo y el yodo para producir precipitados oxidados. Para evitar ello, antes del procedimiento del reflujo se adiciona 1g de $HgSO_4$ por 50 mL de muestra y es posible usar una cantidad menor cuando la concentración del cloruro es menor de 2000 mg/L. Se disponen de técnicas diseñadas para medir DQO en aguas saladas.

Para muestras que contengan niveles significativos de sustancias inorgánicas reducidas, tales como el hierro ferroso, el sulfito, el manganeso manganoso, se supone oxidación estequiométrica a partir de la concentración inicial y se puede hacer la corrección para el valor de la DQO.

4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

Tomar la muestra en frasco de vidrio. Si la muestra no se puede analizar inmediatamente, adicionar H_2SO_4 concentrado hasta un pH <2 y analizar de los 7 a 28 días siguientes, para muestras con alto contenido de sólidos, agitar continuamente al tomar las alícuotas para el análisis.

5. MATERIAL Y EQUIPOS

- Titulador potenciométrico con electrodo de platino.
- Vidriería volumétrica en general.
- Perlas de ebullición.
- Mantas de calentamiento
- Condensadores de vidrio y balones de reflujo de 500 mL.
- Balanza analítica.

6. REACTIVOS

- Agua Destilada, filtrada bajo filtros de arena y carbón activado, clorada, regulada con permanganato de potasio y desionizada.
- H_2SO_4 Concentrado.
- Dicromato de potasio.
- $HgSO_4$.
- Sulfato Ferroso Amoniacal (SAF).
- Ftalato de potasio.
- Sulfato de plata.

PREPARACION DE REACTIVOS

Preparación sugerida de reactivos para el método en DQO>50 mg O_2/L:

- **Solución estándar de dicromato de potasio 0,25N:** Disolver 12,259 g de $K_2Cr_2O_7$, grado estándar primario previamente secado durante 2 h a 103ºC, en agua destilada y diluir a 1 000 mL en un balón volumétrico.
- **Reactivo de ácido sulfúrico:** Agregar con cuidado Ag_2SO_4 grado reactivo o técnico, en cristales o en polvo, sobre H_2SO_4 concentrado en proporción de 5,5 g de Ag_2SO_4/Kg de H_2SO_4. Dejar en reposo 1 o 2 días para la disolución del Ag_2SO_4.
- **Solución indicadora de ferroina:** Disolver 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 695 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua destilada y diluir a 100 mL. Esta solución también se puede adquirir comercialmente.
- **Sulfato ferroso de amonio (FAS) 0,25 N:** Disolver 98 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en agua destilada; agregar 20 mL de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Estandarizar esta solución diariamente con una solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ así:
  Diluir 10,0 mL de la solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ 0,25N a aproximadamente 100 mL; agregar 25 mL de H_2SO_4 concentrado y enfriar. Titular con FAS en presencia de 0,10 a 0,15 mL (2 o 3 gotas) de indicador de ferroina.

$$\text{Normalidad del FAS} = \frac{\text{Volumen de } K_2Cr_2O_7 \text{ 0,25 N titulado, mL}}{\text{Volumen de FAS empleado, mL}} \times 0{,}25$$

- **Sulfato mercúrico $HgSO_4$:** En cristales o en polvo.

  Preparación sugerida de reactivos para el método en DQO-bajo (50 mg/L -5 mg/L): Se realizan los reactivos de la misma manera a excepción del dicromato y FAS:

- **Solución estándar de dicromato de potasio 0,025N:** Disolver 1,2259 g de $K_2Cr_2O_7$, grado estándar primario previamente secado durante 2 h a 103ºC, en agua destilada y diluir a 1 000 mL en un balón volumétrico.
- **Sulfato ferroso de amonio (FAS) 0,025 N:** Disolver 9,8 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en agua destilada; agregar 2 mL de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Estandarizar esta solución diariamente con una solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ así:
  Diluir 10,0 mL de la solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ 0,025N a aproximadamente 100 mL; agregar 25 mL de H_2SO_4 concentrado y enfriar. Titular con FAS en presencia de 0,10 a 0,15 mL (2 o 3 gotas) de indicador de ferroina.

7. PROCEDIMIENTO

- Ingreso de la muestra al laboratorio, se mide pH.
- Si la muestra no se piensa analizar inmediatamente, se debe fijar con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH menor o igual a dos (2) y no dejar pasar más de 15 días.
- Se realiza un blanco (agua destilada) por cada tanta de muestras tratadas al se le aplica también el procedimiento siguiente, el blanco debe ser específico para muestras altas o bajas.
- Se toman 20 mL de muestra y se llevan a un balón de reflujo de 500 mL y se le adicionan 0.5 g de $HgSO_4$ (este valor puede variar hasta 1 g dependiendo del grado de cloruros de la muestra).
- Se le adicionan 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.25N (o de 0.025N, dependiendo del grado de contaminación de la muestra) y se le agregan por tandas de 10 mL, 30 mL de ácido sulfúrico concentrado reactivo (mezclado debidamente con el sulfato de plata), se lleva al condensador y se agita suavemente.
- Se somete a ebullición en reflujo abierto por dos (2) horas, se deja enfriar y se lava el condensador con 100 mL de tal manera que el líquido llegue a la muestra.
- Se deja enfriar a temperatura ambiente y se titula con sulfato ferroso amoniacal (SAF) 0.25N (o 0.025N, dependiendo del grado de contaminación de la muestra).
- Programación del titulador automático:

Para DQO>50 mg O_2/L.

Parámetros de titración:

V incremento	*0.2 ml*
Veloc.titr.	*max. ml/min*
Deriva v.med.	*50 mV/min*
Tiempo espera	*38 s*
V inicial:	*no*
Pausa	*15 s*
Entrada de med:	*2*
Temperatura	*30.1 °C*

Condiciones de parada:

V parada:	*abs*
V parada	*20 ml*
Parada U	*no mV*
EP parada	*1*
Veloc.rell.	*max. ml/min*

Estadística:

Status:	*no*

Evaluación:

Criterio de EP	*60 mV*
Reconoc.EP:	*todo*
EP fijado 1 U	*no mV*
pK/HNP:	*no*

Preselecciones:

Llamada ident:	*todo*
Llamada peso:	*todo*
Puls.activación:	*no*

Para DQO<50 mg O_2/L.

Parámetros de titración:

V incremento	*0.2 ml*
Veloc.titr.	*max. ml/min*
Deriva v.med.	*20 mV/min*
Tiempo espera	*38 s*
V inicial:	*no*
Pausa	*15 s*
Entrada de med:	*2*
Temperatura	*31.6 °C*

Condiciones de parada:

V parada:	*abs*
V parada	*20 ml*
Parada U	*no mV*
EP parada	*1*
Veloc.rell.	*max. ml/min*
Estadística:	
Status:	*no*
Evaluación:	
Criterio de EP	*30 mV*
Reconoc.EP:	*todo*
EP fijado 1 U	*no mV*
pK/HNP:	*no*
Preselecciones:	
Llamada ident:	*todo*
Llamada peso:	*todo*
Puls.activación:	*no*

ALGORITMOS

20 mL de muestra

↓

Adicionar 10 mL de $K_2Cr_2O_7$

↓

Adicionar perlas de ebullición, 0.5 g de $HgSO_4$ y lentamente por tandas de 10, 30 mL de H_2SO_4 reactivo

↓

Realizar el montaje al equipo, aplicar agua de enfriamiento y ebullir durante 2 horas en reflujo abierto

↓

Apagar y no cerrar la llave del agua, dejar reposar y adicionar por el condensador 100 mL de agua destilada

↓

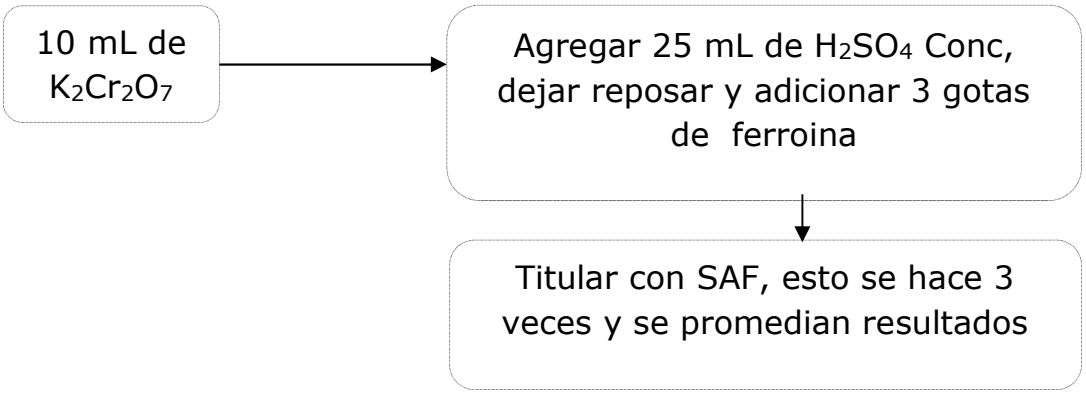
Desmontar y adicionar 3 gotas de ferroina y un

↓

Titular con SAF

ESTANDARIZACIÓN DEL SAF

Diluir a 150 mL



8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se recomienda realizar un blanco por cada serie de muestras o patrones a tratar.

DQO (mg O_2/L) = (Vt_{BK}-Vt_M)*8000*C_{Tit}/V_M donde:

Vt_{BK} = Volumen gastado de titulante en el blanco.

Vt_M = Volumen gastado de titulante en la muestra.

C_{Tit} = Concentración del titulante, Normalidad (0.25N o 0.025N, dependiendo del dicromato usado).

V_M = Volumen de muestra tratada (20 mL).*

*Si la DQO hallada es mayor de 550 mg O_2/L, se debe diluir la muestra hasta 20 mL con agua destilada y calcular la DQO con la siguiente fórmula:

DQO (mg O_2/L) = [(Vt_{BK}-Vt_M)*8000*C_{Tit}/20]*(20/V_A) donde:

V_A = Volumen de la alícuota de la muestra que fue diluída a 20 mL con agua destilada.

9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Con base al siguiente patrón de Ftalato de potasio, preparar distintos estándares para el seguimiento regular del método:

Ftalato de potasio e hidrógeno estándar (biftalato de potasio, KHP): Triturar ligeramente y secar el biftalato de potasio ($HOOCC_6H_4COOK$) hasta peso constante a 120ºC; disolver 425 mg en agua destilada y diluir a 1 000 mL. La solución es estable por más de tres meses si se conserva refrigerada; se debe verificar la presencia o ausencia de crecimiento biológico, y en caso afirmativo descartarla. El biftalato tiene una DQO teórica de 1,176 mg O_2/mg y la solución tiene una DQO teórica de 500 mg O_2/L.

Según Tabla 5020:I del Standard Methods Ed 24.

Cada 20 muestras se debe realizar y registrar en la captura de datos lo siguiente:

- Analizar un blanco, realizar una acción correctiva si su resultado es ≥ al límite de cuantificación.
- Analizar un patrón de 200 mg/L para rangos altos y de 50 mg/L para rangos bajos. % Error aceptado ≤ 10%.
- Analizar un patrón de 500 mg/L para rangos altos y de 80 mg/L para rangos bajos. % Error aceptado ≤ 10%.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD ≤ 20%.
- Analizar una muestra enriquecida por duplicado. RPD ≤ 20%. % Recuperación aceptado ≤ 80-120%.

Cada vez que se realicen ensayos se debe estandarizar las respectivas SAF. Cada vez que se realicen corridas por el método bajo se deben correr un duplicado de blancos.

10. MANTENIMIENTO

Se debe procurar mantener lo más limpio posible los balones de reflujo. Se debe mantener el electrodo de platino con KCl 3M fresco y con buen volumen interno al igual que el respectivo émbolo.

11. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps Wc, Braunt-Howland Eb, Baxter Te. Eds.

Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 24th Ed. Washington Dc: APHA PRESS;2023.SM 5220 B.

12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
12/10/2010	300-03-10-23-1426	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-26: MÉTODO ANALÍTICO REFLUJO ABIERTO PARA DQO.
25/06/2011	300-03-10-23-0686	02	Se cambió el nombre del documento y en el ítem de bibliografía se modificó el dato del *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1999"* por la de *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. 21 ed. 2005". DQO: Reflujo Abierto, SM 5220 B.*
11/10/2013	300-03-10-23-1727	03	Se actualiza la referencia del Standard Methods Ed. 22.
09/06/2016	300-03-10-23-0649	04	Se elimina Skoog como referencia bibliográfica. Se modifica el control del método según el Standard Methods Ed 22.
05/10/2016	300-03-10-23-1303	05	Se actualiza el logo corporativo. Se cambia el uso del coeficiente de variación por el RPD.
19/11/2019	300-03-10-23-1429	06	En la sección 3 - FUNDAMENTO DEL MÉTODO, se toma la información relativa la 3.2 DEFINICIÓN (y se retiró dicha sección) adicionando mayor especificidad a la DESCRIPCIÓN del analito. Por otro lado, se incluye dentro de la estructura del método la sección 2 – ALCANCE, así: "Este método analítico se aplica para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas superficiales y residuales tanto industriales como domésticas, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal concentraciones entre 14 mg/L y 500 mg/L". Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-26 a D-7.2-21 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	07	Se ajusta la información actualizando al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. Ed. 24 de 2022.
09/07/2025	100-03-10-23-1338	08	Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023).

Última línea-------última línea------última línea