
Determinación simplificada de la demanda química de oxígeno por el método del dicromato ^(△)

M. Crespi (*)
J.A. Huertas (**)

0.1. Resumen

Se describe un método simplificado para determinar la DQO de sustancias químicas, aguas y aguas residuales a escala semimicro. El fundamento del método es el mismo que el del método normalizado (UNE). Sin embargo, con el método propuesto se utiliza una cantidad de muestra y de reactivos mucho menor.

La precisión y exactitud del método es equivalente a la del método normalizado. No obstante, para muestras que contengan sustancias volátiles, la exactitud de este método es superior a la de la norma. La valoración del Cromo (III) se ha realizado por colorimetría y por titración con sal de Mohr. Se indica la DQO teórica y la obtenida por los métodos simplificado y normalizado de varias sustancias.

También se expone un proceso simple para eliminar los metales pesados (Cromo, Hierro, Plata y Mercurio) de las soluciones de ensayo antes de su vertido.

1. INTRODUCCION

Al oxidarse los contaminantes orgánicos e inorgánicos de los efluentes residuales en el cauce receptor, el oxígeno disuelto en el agua disminuye, lo que puede tener un efecto profundo sobre la vida acuática. Para medir esta demanda de oxígeno se han desarrollado varios métodos: Demanda Total de Oxígeno (DTO) ¹⁾, Carbono Orgánico Total (COT) ²⁾, Oxidabilidad al permanganato ³⁾, Demanda Química de Oxígeno (DQO) ⁴⁾ y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) ⁴⁾, estos dos últimos son los más utilizados. El valor de la DBO está muy próximo a la demanda real de oxígeno que el agua residual ejercería en el cauce que la recibe, mientras que la DQO mide la porción de materia que puede ser oxidada mediante un oxidante fuerte y en condiciones de oxidación enérgicas.

El valor de la DBO es un buen indicador de la biodegradabilidad de la muestra, sin embargo tiene el gran inconveniente de la larga duración del análisis, normalmente 5 días, además de su escasa precisión y exactitud. La DQO es un ensayo más corto, 2 h., más reproducible y exacto que la DBO y menos susceptible a interferen-

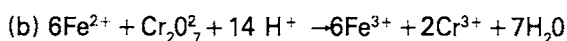
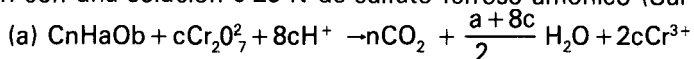
(△) Publicado en "Tecnología del Agua", 13 (1984), 35-40.

(*) Dr. Ing. Martín Crespi Rosell. Jefe del Laboratorio de "Control de la Contaminación Ambiental", de este Instituto. Catedrático de "Química Textil" en la E.U.I.T.I. de Terrasa.

(**) Ing. Técnico Juan Antonio Huertas López. Laboratorio de "Control de la Contaminación Ambiental", de este Instituto.

cias de materias tóxicas, lo cual le convierte en un análisis de rutina y en un parámetro útil para el control de plantas depuradoras.

Básicamente en el método normalizado ⁴⁾ se oxidan 50 ml de muestra, a la que se añade 1 g de HgSO₄ para formar complejo con el ión Cl⁻ hasta concentraciones de 2000 mg/l, 25 ml de solución 0'25 N de dicromato de potasio y 75 ml de H₂SO₄ concentrado que contiene 6'6 g/l de sulfato de plata. Esta solución se mantiene a reflujo (150°C) durante 2 h (a), luego se diluye, se enfría y se valora el Cr (VI) por reducción con una solución 0'25 N de sulfato ferroso amónico (Sal de Mohr) (b).



Los equivalentes de oxidante consumido se convierten en mg de oxígeno consumidos por litro de muestra.

El análisis de la DQO se ha modificado en varias ocasiones, así el sulfato de plata se añade para mejorar la oxidación de los componentes alifáticos de cadena lineal, el sulfato de mercurio y el ácido sulfámico se adicionan para aminorar las interferencias de los cloruros y nitritos respectivamente ^{5, 6)}. A pesar de estas mejoras, el método de la DQO tiene algunas limitaciones como: el no oxidar completamente algunos compuestos aromáticos ⁷⁾ y piridinas, el emplear cantidades importantes de reactivos, algunos muy caros, y la posterior eliminación de grandes cantidades de metales pesados. Sobre estos problemas se ha investigado extensamente, Jeris ⁸⁾ indica un método rápido con un periodo de digestión más corto pero cuyos resultados no son comparables a los obtenidos con el método normalizado, Shriver y Young ⁹⁾ en un trabajo derivado de las investigaciones de Jeris, determinan el Cromo (III) formado durante la digestión midiendo la absorbancia a 600 nm posteriormente han aparecido varios trabajos en los que se profundiza en la determinación del Cromo (III) por colorimetría ^{10, 11)}, y en el empleo de menores cantidades de muestra y de reactivos en el análisis ^{12, 13)}.

El método que se describirá en este trabajo, utiliza los mismos reactivos y en la misma concentración que el método normalizado, sin embargo todos los reactivos se manejan en solución y en cantidades 16'66 veces menores que el método normal. La digestión se realiza en tubos de vidrio, provistos de tapón roscado con junta de Teflón, durante 2 h 30' en un horno a 150°C. La determinación del Cr (VI) no reducido se ha efectuado por valoración con sal de Mohr y por la absorbancia a 600 nm.

Simplified determination of chemical oxygen demand by the dichromate method

0.2. Summary

A simplified method to determine the COD of chemicals, water and wastewater at semimicro scale is described. The principle of this method is the same as the UNE standard method. However, the proposed method uses a much smaller amount of reagents and samples.

The accuracy and precision of this method is equivalent to that of the standardized method, although accuracy is far superior in the former in the case of samples

containing volatile substances. The evaluation of Chrome (III) was carried out by colourimetric measurement and titration with Mohr Salt. The theoretical COD and the resulting one from both methods is shown for a variety of substances.

A simple process to remove **heavy** metals (Chrome, Iron, Silver and Mercury) from the test solutions before being wasted is also described.

Détermination simplifiée de la demande chimique d'oxygène (DCO) per la méthode du dichromate

0.3. RÉSUMÉ

On décrit une méthode simplifiée pour déterminer la DCO des substances chimiques, des eaux et des eaux résiduaires à échelle demimicro. Le fondement de la méthode est le même que celui de la méthode normalisée (UNE). Cependant, avec la méthode proposée on utilise une quantité d'échantillon et de réactifs plus petite.

La précision et l'exactitude de la méthode est équivalente à celle de la méthode normalisée. Pourtant, pour des échantillons qui contiennent des substances volatiles, l'exactitude de cette méthode est supérieur à celle de la norme. Le dosage du Chrome (III) est réalisé par colorimétrie et par titration avec du sel de Mohr. On indique la DCO théorique et celle obtenue par les méthodes simplifiée et normalisée de plusieurs substances.

On expose aussi un simple processus pour éliminer les métaux lourds (Chrome, Fer, Argent et Mercure) des solutions d'essai avant de son rejet.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material Utilizado:

Tubos de vidrio provistos de tapón roscado con junta de teflón de fabricación SOVIREL (16×100 mm, 10 ml).

Material volumétrico contrastado. Microbureta con divisiones de 0'01 ml.

Espectrofotómetro SP PYE UNICAM

2.2. Reactivos:

La calidad de los reactivos utilizados ha sido para análisis, y el agua de dilución desionizada.

La solución (A) de ácido sulfúrico-sulfato de plata se ha preparado disolviendo 6'6 g de Ag_2SO_4 en 1 l de H_2SO_4 .

La solución de digestión (B) se ha obtenido disolviendo 4 g. de $HgSO_4$ y 35 ml de la solución (A) en 100 ml de una disolución 0'25 N de $K_2Cr_2O_7$.

La solución de valoración se ha preparado por disolución de 98 g de sal de Mohr en agua que contenía 20 ml de H_2SO_4 y sería completado el volumen a 1 l.

El indicador se ha obtenido por disolución de 1'485 g de 1-10 fenantrolina y 0'695 g de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en agua y completar el volumen hasta 100 ml.

Una solución patrón de ftalato monopotásico anhidro con una DQO de 10.000 mg O_2/l , se ha obtenido al disolver 8'503 g de ftalato monopotásico en 1 l de agua destilada.

2.3. Procedimiento:

En cada tubo de digestión, se introducen 2 ml de la solución (B), 3 ml de la muestra que se analiza, siempre que su DQO no sobrepase los 900 mg O_2/l , en cuyo caso, se diluirá la muestra, y 4 ml de la solución (A). En los tubos testigo se sustituyen los 3 ml de muestra por otros tantos de agua destilada. Tapar fuertemente el tubo de digestión y agitar para homogeneizar su contenido. La gradilla con los tubos de digestión se coloca en un horno a 150°C durante 2 h 30 min, pasado este tiempo se saca la gradilla y se dejan enfriar los tubos.

El Cromo (VI) residual se puede valorar con sal de Mohr como en el método normalizado, en cuyo caso el contenido del tubo se vierte a un erlenmeyer de 50 ml y se lava dos veces con agua destilada, esta agua de lavado se añade al contenido del erlenmeyer. A continuación se añade el indicador (ferroína) y se valora como en el método normal. Conviene añadir exactamente la misma cantidad de ferroína (1 gota) a cada tubo incluidos los tubos testigo, ya que debido a la pequeña cantidad de solución de digestión que se emplea, el pequeño contenido de Fe^{2+} que puede estar presente en el indicador podría disminuir la precisión del análisis.

Si la valoración del Cromo (III) se efectúa coloriméricamente a 600 nm, el contenido del tubo se traspasa a la cubeta del espectrofotómetro. En este trabajo se han utilizado cubetas de 1 cm de paso de luz, no obstante, con cubetas de mayor anchura se podría mejorar el límite de detección y la precisión. Cuando la valoración se hace por colorimetría hay que trabajar con tubos que cierren herméticamente para que no varíe el volumen de muestra, de lo contrario se obtendrían valores de DQO por exceso, por otra parte si se observa la aparición de un pequeño precipitado hay que evitar transferirlo a la cubeta para no obtener resultados igualmente elevados.

En la tabla 1 se indica la absorbancia a 600 nm de varios patrones de ftalato después de 2 h 30' de digestión a 150°C y en la fig. 1 se representan estos valores:

TABLA 1

DQO TEORICA	ABSORBANCIA A 600 nm
0	0'000
166	0'050
333	0'097
500	0'146
666	0'195
1000	0'290
1333	0'306
1500	0'310
2000	0'310

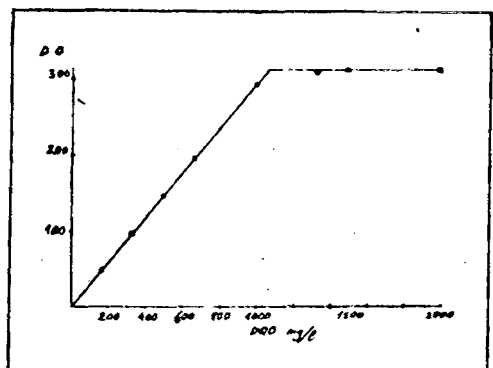


Fig. 1

De estos valores se desprende que el método colorimétrico es válido para DQO hasta 1000 mg/l, a partir de este valor hay que diluir la muestra.

2.4. Influencia del tubo, tiempo de digestión y de los cloruros:

Para que no se produzca evaporación y pérdida de muestra durante la digestión, ésta se puede realizar en viales de vidrio cerrados a la llama ¹⁴⁾, o bien en tubos provistos de tapón roscado que cierren herméticamente.

En este trabajo se utilizaron al principio tubos de un solo uso Corning con tapón roscado y junta de viton, no obstante se producían pequeñas fugas por las juntas de viton que ocasionaban una dispersión de los resultados. Finalmente se ha recurrido a tubos Sovirel con tapón roscado y junta de etileno-propileno-teflón, cuya resistencia térmica es buena hasta los 170°C, con estos tubos se han obtenido buenos resultados y se pueden utilizar varias veces sin necesidad de cambiar la junta del tapón.

Se ha estudiado la influencia del tiempo de digestión sobre varias disoluciones de ftalato, observándose (tabla 2), que 2 h 30 min son suficientes para oxidar completamente las muestras. Tiempos inferiores proporcionan oxidaciones incompletas.

TABLA 2

SOLUCION FTALATO DQO mg/l	ABSORBANCIA A 600 nm, CUBETA 1 cm	
	TIEMPO 150 min.	TIEMPO 270 min
20	0'004	0'003
40	0'011	0'008
80	0'026	0'023
100	0'028	0'030
200	0'053	0'056
400	0'110	0'120
600	0'163	0'164

En muestras de aguas residuales industriales, o de algunas zonas costeras con elevada intrusión salina, pueden existir cantidades elevadas de ión Cl⁻. Este ión forma en presencia de Ag⁺ un precipitado que inhibe la acción del catalizador y falsea la lectura de la absorbancia cuando el Cromo (III) se mide por colorimetría, además de oxidarse a Cl₂. Por tanto se requiere añadir HgSO₄ para formar un complejo con el ión Cl⁻. Se prepararon muestras con diferentes cantidades de ión Cl⁻, después de añadir los reactivos necesarios para el ensayo de la DQO el aspecto del contenido de los tubos fue el que se indica en la tabla 3:

TABLA 3

CONCENTRACION ION CLORURO mg/l	ASPECTO DEL CONTENIDO DE LOS TUBOS
1000	solubilidad total
1500	solubilidad total
2000	ligero precipitado
2500	precipitado abundante
3000	mucho precipitado
3000 + HgSO ₄ en exceso	ligero precipitado

De estos resultados se infiere que cuando la concentración de ión cloruro en la muestra es superior a 1500 mg/l hay que diluir la solución o bien añadir $HgSO_4$ en exceso.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Muestras utilizadas en los análisis

Se ha determinado la DQO de seis muestras preparadas a partir de reactivos para análisis, y tres aguas residuales procedentes de una industria textil. En la tabla 4 se indican los resultados obtenidos aplicando el método normal ⁴⁾, y el método del tubo que se propone en este trabajo.

Tabla 4

MUESTRA	METODO DE ANALISIS	MUESTRAS ANALIZADAS	DQO mg/l	
			MEDIA	σ
ACIDO OXÁLICO	NORMAL	9	493	6'3
	TUBO/M	11	504	5'0
	TUBO/E	11	504	6'5
ALCOHOL ETÍLICO	NORMAL	7	1555	23'0
	TUBO/M	10	1601	35'3
	TUBO/E	9	1599	26'7
ACETONA	NORMAL	9	1586	77'0
	TUBO/M	10	1735	15'9
	TUBO/E	10	1717	18'5
ALCOHOL METÍLICO	NORMAL	7	1160	13'7
	TUBO/M	10	1178	24'9
	TUBO/E	10	1170	19'7
ACIDO ACÉTICO	NORMAL	7	514	8'5
	TUBO/M	11	506	8'6
	TUBO/E	11	509	8'3
SACAROSA	NORMAL	8	574	8'7
	TUBO/M	11	584	6'3
	TUBO/E	11	585	3'5
AGUAS ENTRADA	NORMAL	3	806	22'7
DEPURADORA AGUA	TUBO/M	4	818	18'2
RESIDUAL TEXTIL	TUBO/E	4	804	7'2
AGUA SALIDA	NORMAL	3	248	4'3
DEPURADORA AGUA	TUBO/M	4	230	14'8
RESIDUAL TEXTIL	TUBO/E	4	244	23'2
AGUA BAÑO TINTURA	NORMAL	3	3010	28'6
	TUBO/M	3	2982	59'4
	TUBO/E	4	3003	39'0

TUBO/M = MÉTODO DEL TUBO, MICROVALORACIÓN DEL Cr (III)

TUBO/E = " " " " MEDICIÓN DEL Cr (III) POR ESPECTROMETRÍA

En las muestras digeridas por el método del tubo, el Cr (VI) y Cr (III) se han medido por microvaloración y espectrofotométricamente respectivamente.

En la tabla 5 se indica la DQO teórica de las soluciones analizadas, y la DQO media encontrada en cada uno de los tres métodos que se comparan.

TABLA 5

MUESTRA	DQO mg/l TEORICA (T)	METODO DE ANALISIS	MEDIA DQO mg/l (M)	M/T x 100
ACIDO OXÁLICO	505	NORMAL	493	97'6
	505	TUBO/M	504	99'8
	505	TUBO/E	504	99'8
ALCOHOL ETÍLICO	1638	NORMAL	1555	94'9
	1638	TUBO/M	1601	97'7
	1638	TUBO/E	1599	97'6
ACETONA	1730	NORMAL	1586	91'7
	1730	TUBO/M	1735	100'2
	1730	TUBO/E	1717	99'2
ALCOHOL METÍLICO	1176	NORMAL	1160	98'6
	1176	TUBO/M	1178	100'1
	1176	TUBO/E	1170	99'5
ACIDO ACÉTICO	557	NORMAL	514	92'3
	557	TUBO/M	506	90'8
	557	TUBO/E	509	91'4
SACAROSA	577	NORMAL	574	99'4
	577	TUBO/M	584	101'2
	577	TUBO/E	585	101'3

3.2. Precisión, exactitud y límite de detección:

El estudio de la precisión de los tres métodos normal (N), microvaloración (M) y espectrométrico se ha realizado en base a la comparación de variancias, tabla 6.

TABLA 6

	NORMAL		MICROVAL.		ESPECTROF.		N - M		M - E		N - E	
	S _N	n _N	S _M	n _M	S _E	n _E	F _{CALC}	F _{0'05}	F _{CALC}	F _{0'05}	F _{CALC}	F _{0'05}
ACIDO OXÁLICO	6'70	9	5'30	11	6'84	11	1'59	3'07	1'66	2'98	1'04	3'35
ALCOHOL ETÍLICO	24'87	7	37'19	10	28'35	9	2'24	4'10	1'72	3'39	1'30	4'15
ACETONA	81'74	9	16'85	10	19'51	10	23'54	3'23	1'34	3'18	17'56	3'23
METANOL	14'85	7	26'24	10	20'75	10	3'13	4'10	1'60	3'18	1'96	4'10
ACIDO ACÉTICO	9'21	7	9'08	11	8'69	11	1'02	3'22	1'09	2'98	1'12	3'22
SACAROSA	9'27	8	6'60	11	3'70	11	1'97	3'14	3'18	2'98	6'40	3'14

S y N representan la desviación tipo insegada y el tamaño de muestra, respectivamente, utilizados en cada ensayo. F_{calc} representa el cociente de variancias (S²) entre los métodos que se comparan y F_{0'05} es el valor de la variable F con una probabilidad 0'05 de ser superada, cuando F_{calc} supere a F_{0'05} indicará que la variancia del método introducida en el numerador de F_{calc} es significativamente superior a la del denominador con lo que aquel método será menos preciso que este.

De la tabla 6 se deduce:

a) los tres métodos son igualmente precisos al 95% para el ácido oxálico, alcohol etílico, metanol y ácido acético.

b) para la acetona el método normal es significativamente menos preciso que los otros dos que no presentan diferencia entre ellos.

c) en el caso de la sacarosa el método espectrométrico es más preciso, mientras que no se detecta ninguna diferencia entre el normal y microvaloración.

d) en todos los casos el método espectrofotométrico presenta una precisión igual o superior a cualquiera de los otros dos.

Como se observa en la tabla 5 la exactitud de los tres métodos es comparable. Cuando se trata de sustancias volátiles o aguas que las contienen, el método de digestión en tubo es más exacto que el normal.

Para determinar el límite de detección del método, se han analizado 7 muestras testigo. El límite de detección definido como $2\sigma_{\text{m}}$ de las 7 muestras, da un límite de detección de 7 mg/l para el método espectrométrico y de 25 mg/l para el método de microvaloración. Si la absorbancia a 600 nm se mide en cubetas de 5 cm de paso de luz, o la valoración se realiza con Sal de Mohr 0'05 N, se ha comprobado que los límites de detección son respectivamente de 2 mg/l para el método espectrométrico y de 5 mg/l para el titrimétrico.

3.3. Eliminación de los metales pesados de la solución de ensayo:

La concentración de metales pesados al final del ensayo de la DQO, medida por espectrometría de absorción atómica es de: 300 mg/l de Cr, 200 mg/l de Fe, 950 mg/l de Ag, 1850 mg/l de Hg, además de 205 ml de H_2SO_4 por litro de solución. Para evitar verter este elevado contenido de metales, algunos como el Hg de elevada toxicidad, se ha neutralizado la solución de ensayo con NaOH del 50%, después de dejar decantar el precipitado formado, el contenido de metales pesados en la solución se indica en la tabla 7.

TABLA 7

pH de la solución	mg/l Cr	mg/l Fe	mg/l Ag
8'24	0'19	0'30	40'3
9'00	0'17	0'35	17'1
9'96	2'92	0'31	6'1

De estos resultados, se deduce que el pH más adecuado para la eliminación del Cr es de 9. Debido a que el Cr (VI) no precipita, hay que añadir un exceso de FeSO_4 antes de la precipitación para convertir todo el Cr (VI) a Cr (III).

4. CONCLUSIONES

La precisión y exactitud del método descrito son del mismo orden que en el método normal, y en algunos casos (cuando se hallan presentes sustancias volátiles) son superiores, en especial la exactitud.

La precisión y el límite de detección son algo mejores cuando el Cr (III) se valora por colorimetría, si se tienen las debidas precauciones (invariabilidad del volumen de muestra dentro del tubo y ausencia de precipitados). No obstante para ensayos de rutina puede ser preferible la valoración con sal de Mohr, en tal caso si se requiere mayor precisión o mejor límite de detección, la valoración se realizará con sal de Mohr 0'01 N.

El coste de los reactivos es 17 veces inferior al método normal, igualmente el material de vidrio que se requiere es mucho menor.

En el método del tubo se elimina la pérdida de sustancias volátiles al efectuarse la digestión en un recinto herméticamente cerrado, lo que aumenta la exactitud y la precisión como ya se ha mencionado. Otra mejora es la adición del sulfato de mercurio en forma líquida con lo que se gana en seguridad (el HgSO_4 es un producto elevadamente tóxico) y la adición es más reproducible.

Finalmente con un simple proceso de neutralización hasta pH 9 de las soluciones de ensayo después del análisis se evita el verter grandes cantidades de metales elevadamente tóxicos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) B. Voorn, P. Mitchell, A New Instrumental Method for Measuring the Oxygen Demand of Water. 2nd Internatinal Congress on Industrial Waste Water and Wastes, Stockholm, 1975.
- (2) L.E. Hiam, Total organic carbon measurements for industrial water a and wastewater, International Laboratory, sep-october 1979.
- (3) Análisis del agua, E. Merck, Darmstadt, R.F. de Alemania.
- (4) Standard Methods for the Examination of water and wastewater 14 th Edittion 1975, APHA-AWWA-WPCF.
- (5) Chemical Analysis for Water Quality, Training Manual, Environmental Protec-tion Agency, Cincinati, Ohio, 1973.
- (6) R.A. Dobbs y R.T. Williams, Anal. Chem. 35, p. 1064, 1964.
- (7) M. Dore, N. Brunet, B. Legube, Participation des differents composés organi-qués à la valeur des critères globaux de pollution, La Tribune du Cebedeau, u. 374, 3, 1975.
- (8) Jeris, J.S., A Rapid COD Test, Water and Wastes Eng. 4, 89, Mayo 1967.
- (9) Shriver, L.E. y Young, J.C., Oxygen Demand Index as a Rapid Estimate of Bio-chemical Oxygen Demand, Jour. Water Poll. Control Fed., 44, 2140.
- (10) Chandhuri, N., et al., A Colorimetric Technique Suggested for Chemical Oxy-gen Demand Determination, Jour. Water Poll. Control Fed., 45, 3, 537, 1973.
- (11) Gaudy Jr., A.F., and Ramanathan, M., A Colorimetric Method for Determi-ning Chemical Oxygen Demand, Jour. Water Poll. Control Fed., 36, 12, 1479, 1964.
- (12) A.M. Jerka and M.J. Carter, Micro Semi-Automated Analysis of Surface and Wastewaters for Chemical Oxygen Demand, Anal. Chemistry, 47, n° 8; 1397, 1975.
- (13) R.R. Hunebaugh and J. Smith, Semi Micro Tube Method for Chemical Oxy-gen Demand, Anal. Chem. vol. 51, n° 7, 1085, 1979.
- (14) A.L. Messenger, Comparisons of sealed digestion Chamber and Standard Met-hod COD tests, Jour. Water Poll. Control Fed., 53, 2, 232, 1981.

