



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**\*ZARAGOZA\***

VALIDACIÓN, COMPARACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE DOS TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO POR REFLUJO ABIERTO Y REFLUJO CERRADO EN AGUAS RESIDUALES DE LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO".

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MARIEL CASTREJÓN GALICIA

DIRECTORA:

ING. ARMINDA ROMÁN LOYA

ASESOR:

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

NOVIEMBRE, 2015

MÉXICO, D. F.



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.

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por su magnífica presencia en mi vida.*

*A mis Padres Víctor Castrejon Moysen y Gloria Galicia Bernal por creer en mí, por su apoyo incondicional, por ser unos padres ejemplares, a los que cada que les digo papa y mama se me llena la boca de orgullo, porque me dieron la vida y se merecen el título.*

*A mis compañeros de sangre, a esas maravillosas personas que me enseñaron a compartir, que han sido mis primeros grandes amigos... Mis hermanos y hermanas:*

*Víctor: Por ser mi primer ejemplo a seguir de perseverancia y fortaleza.*

*Tere: Por ser una segunda mama y siempre estar al pendiente de la familia.*

*Rubén: Por siempre ser mi apoyo incondicional y tener para cada ocasión una palabra de aliento.*

*Sandy: Por ser mi cómplice de travesuras y un ejemplo de dedicación.*

*¡Gracias por darme la fortuna de tener una familia perfecta!*

*A los tres pequeños hombres que me robaron el corazón... Mis hermosos sobrinos: Víctor, Rodrigo y Esteban, quienes con una sonrisa me llenan de alegría y hacen que el estrés desaparezca.*

*Con mucho cariño a mi Tía Esther por querer mucho a mi familia, por sus consejos y por siempre estarme impulsando a seguir adelante.*

*A esas personas que se han convertido también en mi familia y a pesar de la distancia siempre están al pendiente*

*A Mons. Víctor Rene, Pbro. Adonái y Jesús Castañeda, gracias por enseñarme y guiarme por el camino de la fe, por sus consejos, cariño y sus oraciones. "No hay lugar más alto que estar a los pies de Jesús"*

*A todos mis amigos y amigas por todas las muestras de cariño y por siempre estar de alguna manera conmigo: Evelyn, Liz.*

*FES: Elizabeth, Nancy, Nallely, Raúl, Omar.*

*A la Máxima Casa de Estudios por darme una de las satisfacciones más grandes al dejarme pertenecer a la familia UNAM y a mis profesores que compartieron conmigo su sabiduría, especialmente al Dr. Roberto Mendoza, Ing. Eduardo Vázquez.*

*De la Refinería “Miguel Hidalgo”:*

*Al Ing. J. Refugio Ortega por el apoyo y facilidades otorgadas.*

*Al Ing. Raymundo Acosta y al Ing. Omar Velázquez por su amistad, apoyo, por compartir conmigo sus conocimientos y haber hecho más agradable mi estancia en la refinería.*

*Y muy en especial de la Superintendencia de Química:*

*Al Ing. Ricardo Hernández Delgadillo por su cariño, motivación y por facilitarme lo necesario para realizar este proyecto.*

*Al Ing. José Socorro Gutiérrez por toda la información, amistad, por siempre estar al pendiente.*

*A la Ing. Floricel, por haber sido la primera persona que me recibió con una sonrisa, por tu amistad, apoyo y cariño. ¡Gracias Tía!*

*Y sobre todo a la Ing. Arminda Román Loya, mi asesora, amiga y hasta Mama adoptiva, por siempre escucharme e impulsarme a continuar, por hacerme parte de su familia (a la cual también agradezco, a su esposo Luis Antonio y a su hija Diana por abrirme las puertas de su hogar), realmente no hay palabras para poder agradecer un apoyo así de incondicional, cariño, comprensión y por enseñarme que existen seres extraordinarios. Muchas Gracias.*



## INDICE

Capítulo 1 Resumen	1
1 Introducción	2
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis	5
1.3 Objetivos	5
Capítulo 2 Marco Teórico	6
2.1 Características de una refinería	6
2.2 Antecedentes de la Empresa	7
2.3 Descripción del Proceso	9
2.4 Consumo de agua en el Sistema Nacional de Refinerías	13
2.4.1 Consumo de agua en la Refinería Miguel Hidalgo	14
2.4.2 Balance de agua de la Refinería Miguel Hidalgo	16
2.5 Aguas Residuales de la Refinería, Tratamiento y Reusó	17
2.5.1 Tratamiento de agua en la Refinería Miguel Hidalgo	18
2.5.2 Aguas Residuales	19
2.5.3 Características Químicas	19
2.6 Componentes de interés en el tratamiento de agua residual	23
2.7 Demanda Química de Oxígeno	27
2.8 Guía de Documentación CNA	31
2.8.1 Legislación en materia de aguas residuales	35
2.8.2 Norma ISO 17025	36
2.9 Validación de Métodos Analíticos	36

2.9.1 Validación y/o Confirmación de Métodos	38
2.9.2 Parámetros de Desempeño de la validación	39
2.9.3 Criterios de Aceptación o Rechazo.	43
Capítulo 3 Metodología Experimental	44
3.1 Validación de las Técnicas Analíticas	44
3.2 Muestreo	45
3.2.1 Aparatos, reactivos y equipo	45
3.2.2 Plan de muestreo	47
3.3 Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- método de prueba método de refluj o abierto.	53
3.3.1 Materiales y Recursos	53
3.3.2 Metodología	57
3.4 Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de tubo sellado a pequeña escala	58
3.4.1 Preparación de Reactivos	58
3.4.2 Equipo y Materiales	63
3.4.3 Metodología	64
Capítulo 4 Resultados Experimentales	
4.1 Validación DQO Reflujo Abierto	66
4.2 Validación DQO Tubo Sellado	74
Capítulo 5 Conclusiones	83
Bibliografía	87

## Anexos

Anexo 1. Tabla comparativa de Actualización de Métodos	88
Anexo 2 Caracterización de las aguas residuales descarga al Rio Tula	99
Anexo 3 Verificación del Material	100
Anexo 4 Análisis Realizados al emisor del Rio Tula. Muestreo	103
Anexo 5 Bitácora DQO	108
Anexo 6 Demanda química de Oxígeno. EPA	109

## LISTA DE FIGURAS

1. Diagrama de bloques simplificado de los Procesos de Refinación del Petróleo en la Refinería de Miguel Hidalgo	10
2. Uso de agua cruda en Pemex	13
3. Consumo de Agua en la Refinería Miguel Hidalgo	15
4. Balance de Agua	16
5. Tratamiento en los aguas Residuales (PTAR)	18
6. Composición de agua residual	23
7. Metodología para DQO Reflujo Abierto	54

## LISTA DE TABLAS

1. Capacidad de proceso de las Refinerías de México	7
2. Consumo de agua cruda en las Refinerías Mexicanas	14
3. Caracterización de aguas Residuales generadas en proceso de Refinación del Petróleo a Nivel Mundial	17
4. Análisis típico de agua residual	22
5. Componentes de interés en el tratamiento de agua residual	23
6. Documentación para acreditar el Cumplimiento de la Legislación Ambiental en Vigor en Materia de agua	31
7. Parámetros de una Validación	40
8. Validación de técnicas analíticas	42
9. Material y equipo de muestreo	44
10. Preparación de reactivos para DQO Reflujo Abierto	53
11. Material de prueba para DQO Reflujo Abierto	53
12. Preparación de reactivos para DQO Reflujo Cerrado	57



**RESUMEN**

En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis que se realiza en las muestras de las descargas del agua residual del emisor al Rio Tula, donde se muestran los resultados obtenidos de la comparación de dos técnicas analíticas: Reflujo Abierto y Reflujo Cerrado.

El objetivo de este trabajo fue realizar la validación de dos técnicas analíticas basándose en las Normas Oficiales Mexicanas vigentes y a su vez se realizó la comparación de las mismas, para poder implementar la técnica que permitiera optimizar tiempo, reactivos, material, costos, seguridad y contaminación ambiental

El trabajo desarrollado se puede dividir en tres etapas: 1) Validación de las dos Normas Oficiales Mexicanas, 2) Comparación de las dos técnicas analíticas y 3) Implementación de la Técnica de Reflujo Cerrado.

De acuerdo a la caracterización del agua residual se determinó el rango de trabajo para cada una de las técnicas por los tipos de muestras que se manejan

La validación de la Norma de Reflujo abierto se realizó por actualización de la Norma la cual tuvo cambios en la cantidad de muestra y concentración de reactivos utilizados (ver tabla de comparación de reflujo abierto)

Debido a que el muestreo del emisor se debe realizar diario, se tenía implementada la técnica de reflujo abierto donde se llevaba a cabo una rutina de trabajo establecida de dos lotes semanales de 10 muestras, las cuales se realizaban en dos días, por la carga de trabajo que el analista tiene, su limitante era el equipo de reflujo que contaba con una capacidad para digestión de cuatro muestras, es por esto que se implementó una segunda técnica de reflujo cerrado que incluyó un termoreactor con capacidad para 25 muestras demostrando que esta técnica es capaz de optimizar tiempo, reactivos, costos, contaminación y seguridad.

## **1. INTRODUCCIÓN**

La industria de refinación del petróleo se dedica a la producción de combustibles, lubricantes y productos petroquímicos intermedios, utilizando el petróleo crudo como su principal materia de insumo. Prácticamente todas las operaciones de refinería, desde la destilación primaria hasta el tratamiento final exigen grandes volúmenes para proceso y enfriamiento. En el año 2015 la Refinería Miguel Hidalgo reporto un consumo de 937 LPS Agua cruda provenientes de los pozos de Teocalco y Mangas y un consumo de agua tratada 860 LPS.

El agua es el recurso natural más importante para sostenimiento del ser humano pero de igual manera es uno de los más afectados por diferentes tipos de contaminantes, entre los cuales podemos encontrar residuos sólidos, desechos químicos, actividad minera, actividad agrícola, de igual manera agua residual domestica e industrial.

Dentro de las variables para el control de calidad de aguas residuales se encuentra la Demanda Química de Oxígeno, la cual se debe llevar a cabo a través de métodos normalizados y validados por laboratorios, con el fin de proveer de resultados confiables y de calidad, dando cumplimiento a la Norma ISO/IEC 17025 en la cual se establece los requerimientos generales para la Competencia de los Laboratorios de Calibración y Ensayo.

El Laboratorio analítico de la Superintendencia de Química de la Refinería Miguel Hidalgo cuenta con la acreditación ante la Entidad Mexicana de Acreditación "ema" de diferentes pruebas, entre las que se encuentra DQO reflujo abierto, la cual su desarrollo se encuentra limitado por cuatro muestras por lote de análisis, además de que se requiere una cantidad de reactivos alta, con los cuales se tiene contacto siendo altamente tóxicos, en comparación con el método de reflujo cerrado.

El presente trabajo tiene como finalidad la implementación del método analítico DQO reflujo cerrado, con el fin de lograr su acreditación. La validación de este método

---

proporcionara parámetros como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, incertidumbre, precisión, exactitud.

La validación tiene como objetivo demostrar con alto grado de confianza, por medio de replicas y de evidencia documentada que un proceso o prueba demostrara de forma consistente y permanente datos que reunirán las características de calidad predefinidas. La implementación de la Norma ISO-17025 en los laboratorios permite demostrar la competencia técnica incluida la gestión de calidad, obteniendo la confiabilidad de los resultados.

### **1.1 JUSTIFICACIÓN DEL TEMA:**

La actividad industrial provoca un impacto negativo en el ambiente debido a los contaminantes que emite. El tratamiento del agua residual es uno de los problemas de mayor importancia en la actualidad, debido a los contaminantes que se encuentran en este tipo de efluentes.

El agua residual de la industria petrolera contiene contaminantes como hidrocarburos, compuestos nitrogenados, sulfuros, fenoles, materia orgánica, entre otros, que requieren ser tratados de forma adecuada para evitar daños a la salud humana y al ambiente.

Por otra parte, uno de los objetivos de Petróleos Mexicanos en el rubro de protección ambiental, es reducir la cantidad de agua fresca que se utiliza en los procesos de refinación del petróleo, tratando sus efluentes para obtener agua de reuso con la calidad requerida.

El agua es el recurso natural más importante para sostenimiento del ser humano pero de igual manera es uno de los más afectados por diferentes tipos de contaminantes, entre los cuales podemos encontrar residuos sólidos, desechos químicos, actividad minera, actividad agrícola, de igual manera agua residual domestica e industrial.

Este problema ha sido alarmante para los diferentes gobiernos de todo el mundo y cada uno se ha dado a la tarea de crear leyes que reglamenten este tipo de afectaciones, por medio de Normas que rigen el nivel máximo que se permite de contaminantes en las descargas de aguas residuales; En México este grado de afectación ha sido regulado por la NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Entre las variables para el control de calidad de aguas residuales se encuentra la Demanda Química de Oxígeno.

La determinación de la demanda Química de Oxígeno es un parámetro importante para determinar el nivel de contaminación que puede tener el agua.

La política de calidad de la Superintendencia de Química establece el compromiso de analizar, aplicando métodos normalizados para llevar el control de calidad de los productos petrolíferos, materias primas, aguas naturales, de proceso, residuales y residuales tratadas, siendo un laboratorio eficiente y competitivo cumpliendo con los requisitos de la NMX-EC-17025-INMC-2006 y con base en disciplina operativa para satisfacer las necesidades y expectativas de nuestros clientes y partes interesadas con un enfoque de mejora continua de Sistema de Calidad.”

Parte del trabajo involucrado en la recolección de datos confiables será usar métodos estandarizados y validados.

Dado que el Laboratorio analítico cubre una gran demanda en el análisis de DQO, requiere ampliar sus posibilidades analíticas a través de la estandarización y validación de técnicas nuevas para el laboratorio, que brinden principalmente mayor rapidez y ampliación de los rangos de trabajo.

## **1.2 HIPÓTESIS**

Con la implementación de la técnica de reflujo cerrado se incrementara la capacidad de análisis mensual de las aguas residuales del emisor de la Refinería Miguel Hidalgo.

## **1.3 OBJETIVOS**

---

- Realizar la validación de las dos técnicas analíticas de las Normas Oficiales Mexicanas NMX-AA-030/1-SCFI-2012 “Medición de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Método de reflujo abierto” y NMX-AA-030/2-SCFI-2011 “Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Método de tubo sellado a pequeña escala”
- Comparar dos técnicas analíticas para la Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Residuales de la Refinería Miguel Hidalgo.
- Implementar una técnica analítica que permita optimizar tiempo, reactivos, material, costos y contaminación ambiental.
- Contribuir con la Superintendencia de Química con la protección y el mejoramiento del Medio Ambiente en beneficio de la Comunidad.

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1 Características de una refinería**

La industria de refinación del petróleo es una de las más importantes a nivel mundial, debido a que el consumo de combustibles derivados del petróleo va en aumento a pesar del uso creciente de fuentes alternas de energía. Esta industria ha evolucionado para convertirse en una de las más complejas con la finalidad de obtener productos derivados con la calidad requerida por el mercado.

La materia prima para una refinería es el petróleo, también conocido como crudo, que es una mezcla de hidrocarburos, nitrógeno, oxígeno, azufre y algunos metales como vanadio, níquel y cromo. Las propiedades físicas y químicas del crudo varían con respecto al número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas. En promedio, se puede considerar que el petróleo contiene entre el 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrogeno.

PEMEX es la empresa paraestatal encargada de realizar la refinación del petróleo en México a través de la subsidiaria PEMEX Refinación, cuyo objetivo es transformar el petróleo crudo en combustibles, entre los que se encuentran las gasolinas, diésel, combustóleo, gasavión, turbosina, parafinas, asfaltos, coque de petróleo, entre otros.

México cuenta con seis refinерías con capacidad de proceso de 1,071 millones de barriles diarios, como se muestra en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Capacidad de proceso de las refinerías de México (PEMEX, 2015)**

Refinería	Ubicación	Capacidad de proceso (MBD)
Ing. Héctor R. Lara Sosa	Cadereyta, Nuevo León	194
Francisco I. Madero	Cd. Madero, Tamaulipas	111
Ing. Antonio M. Amor	Salamanca, Guanajuato	137
Miguel Hidalgo	Tula, Hidalgo	234
Gral. Lázaro Cárdenas	Minatitlán, Veracruz	135
Ing. Antonio Dovalí Jaime	Salina Cruz, Oaxaca	260

MDB: millones de barriles diarios

## 1.2 Antecedentes de la empresa

La refinería "Miguel Hidalgo se encuentra localizada en el municipio de Tula de Allende en el estado de Hidalgo, a solo 82 km. al norte de la Ciudad de México.

La Refinería "Miguel Hidalgo" nace con una tecnología de punta. Fue la primera planeada en forma integral con plantas de proceso de hidrocarburos de alta capacidad. Como parte de esta planeación integral se construyó la Refinería en varias etapas. La primera etapa se inauguró el 18 de Marzo de 1976 con la puesta en operación de la planta Combinada No 1 con una capacidad nominal de 150,000 BPD (actual de 160,000 BPD).

En noviembre del mismo año se puso en funcionamiento la planta de Desintegración Catalítica No.1, para obtener compuestos de mayor valor en el mercado a partir de los gasóleos de vacío. En julio de 1977 arranca la planta Hidrodesulfuradora No. 1 con una unidad de hidrodesulfuración de naftas y dos unidades hidrodesulfuradoras de destilados intermedios y para octubre inicia la operación de la planta Reductora de Viscosidad con una capacidad nominal de 41,000 BPD, dos trenes de recuperación de azufre, un área de Fuerza y Servicios Auxiliares con dos turbogeneradores de 25 megawatts-hora por día, un sector de Bombeo y

Almacenamiento con una capacidad total de almacenamiento de 5'935,000 barriles y, acorde a las políticas de protección del medio ambiente de nuestra empresa, se pone en marcha el Sector de Tratamiento de Efluentes.

En noviembre de 1987 inicio la segunda etapa con la operación de las plantas de Destilación Atmosférica No. 2 y Vacío No. 2; además se amplió el sector de Bombeo y Almacenamiento en más del 52% alcanzando una capacidad máxima de 12,475,000 barriles. También se amplía la capacidad del sector de Fuerza y Servicios Auxiliares hasta 1,000 ton/d de generación de vapor y 82 megawatts-hora por día de energía eléctrica.

En agosto de 1993 se instalaron las plantas Hidrodesulfuradora No. 2 contando con una unidad de hidrodesulfuración de Naftas y dos hidrodesulfuradoras de Destilados Intermedios, en conjunto con dos trenes de Recuperación de azufre.

Inicia en 1994, operaciones la planta de Desintegración Catalítica No. 2 para que, por medio de calor y catalizador, se desintegren los gasóleos de vacío en compuestos de menor peso molecular.

En 1996 se incorporan, como parte del paquete ecológico. Las plantas de MetilTerbutilEter (MTBE), TeramilMetilEter (TAME), la planta de Alquilación, de Isómeros de Pentanos y Hexano, la H-OIL y la de Diesel Profundo (HDD) que contribuyen a obtener una gasolina de alta calidad. Con objeto de satisfacer la demanda de asfalto AC-20 que tiene la Secretaría de Comunicaciones, se inauguró la planta de Mezclado y Llenado de Asfaltos. Es así como la Refinería de Tula ha logrado convertirse en la más importante del país por su capacidad instalada y la porción del mercado que controla. Aunado a lo anterior, el área de influencia abarca:

la zona metropolitana y los estados de: México, Hidalgo, Morelos y parte de Guanajuato.

La Refinería cuenta con certificados y acreditaciones de:

ISO 9001:2008

ISO 14001:2004

OHSAS 18001: 2007

Industria Limpia

ISO 17025:2005 Química

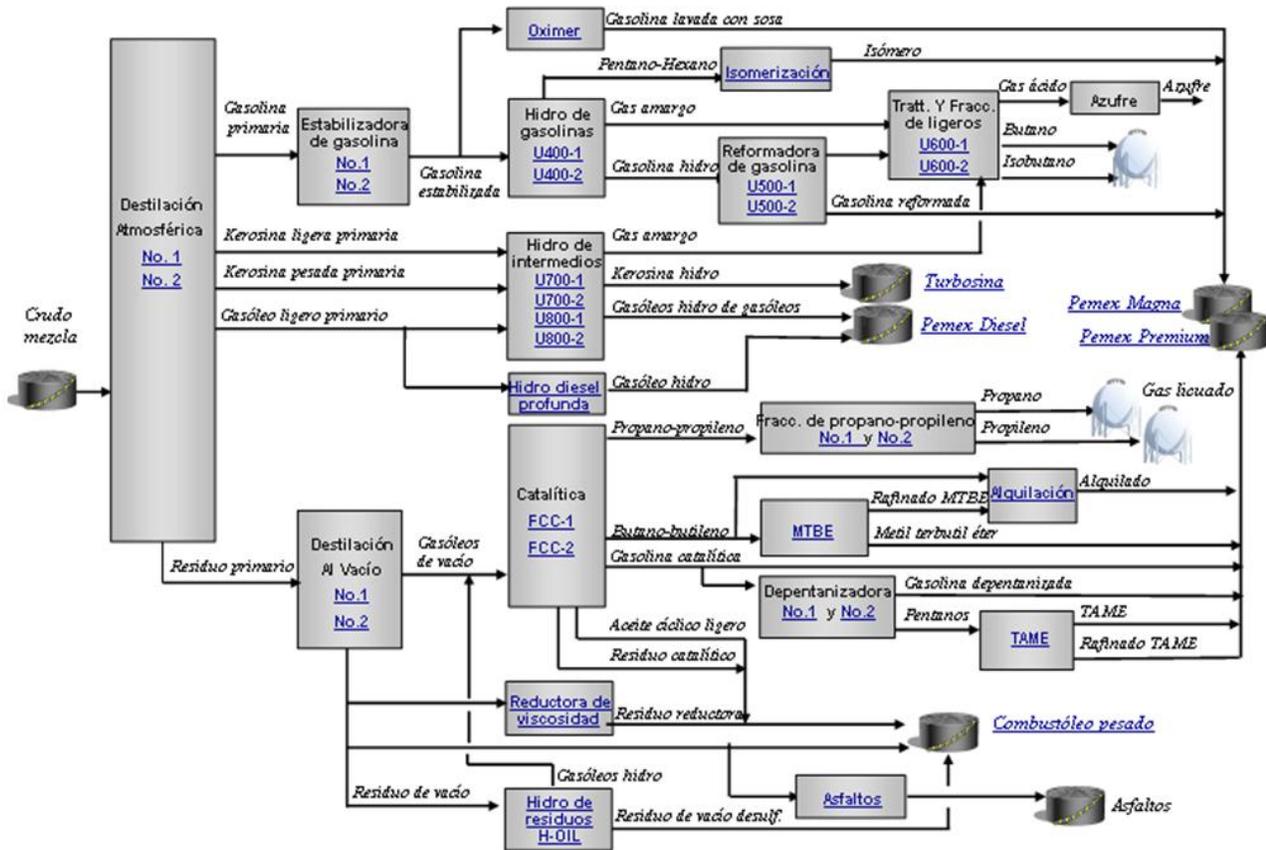
ISO 17025: 2005 Agua

### **1.3 Descripción del Proceso**

Proveniente del latín Petroleum o aceite de piedra, el petróleo es un compuesto de hidrocarburos, básicamente una combinación de carbono e hidrogeno; pudiendo contener algunas impurezas mezcladas como oxígeno, azufre y nitrógeno. Se encuentra en la naturaleza en formas variadas, asume los tres estados físicos de la materia: solido, líquido y gaseoso, según su composición y la temperatura y presión a la que se encuentra.

El proceso de refinación (cracking) del petróleo pasa principalmente por las siguientes etapas, resumidas en el diagrama de bloques siguiente:

Figura 2.3. Diagrama de Bloques simplificado de los procesos de refinación del Petróleo en la



Refinería "Miguel Hidalgo" (Fuente: PEMEX)

El crudo que se procesa en la Refinería es una mezcla de crudo Istmo (72%) y Maya (28%) mezcla que se obtiene de petróleo proveniente del Sur y Sureste mexicano, incluyendo la Sonda de Campeche. El crudo del sistema de suministro es bombeado de Nuevo Teapa, Tabasco hasta Venta de Carpio, Estado de México de donde es rebombeado a la Refinería. Se cuenta con una ruta alterna de suministro de crudo desde Nuevo Teapa hasta Poza Rica, Veracruz y de ahí, a la Refinería.

A través del poliducto Minatitlán-Tula-Guadalajara la Refinería recibe 50,000 bpd de gas LP para su distribución en la zona de influencia para consumo interno; para algunos procesos de refinación se requiere una mezcla de gas LP con gas seco, mismo que se obtiene de los mismos procesos de refinación.

La Refinería de Tula cuenta actualmente con una capacidad de refinación de 315,000 bpd. El área productiva está integrada por 11 sectores de proceso que incluyen plantas de proceso, plantas ecológicas, sistema de bombeo y almacenamiento de productos, y un sector de servicios principales.

El crudo se alimenta de dos plantas primarias en donde es fraccionado mediante destilación a presión atmosférica y a vacío; de ahí se obtienen productos destilados amargos tales como: gasolina, turbosina, kerosina, gasóleo ligero primario, gasóleo pesado primario, gasóleo ligero y pesado de vacío, y residuo de vacío.

El residuo de vacío es enviado al complejo HDR donde es sometido a una serie de procesos mediante los cuales se transforma en hidrocarburos más ligeros (diesel, gasolina, gasóleos, gas LP, kerosina entre otros) y el combustóleo con bajo contenido de azufre, disminuyendo así los residuales de la refinería.

La gasolina obtenida en el proceso de destilación primaria, contiene una cantidad considerable de hidrocarburos ligeros; estos son separados y recuperados en dos plantas Estabilizadoras de gasolina, evitando pérdidas de evaporación de hidrocarburos y contribuyendo a mantener el entorno ecológico.

Los productos obtenidos en estas plantas son: gasolina estabilizada, gas licuado y gas combustible. El siguiente proceso a las gasolinas se hace en las Plantas Hidrodesulfuradoras de Gasolina. El proceso de hidrodesulfuración consiste en la eliminación de contaminantes tales como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales mediante una hidrogenación catalítica.

Adicionalmente se cuenta con las Plantas Hidrodesulfuradoras de Destilados Intermedios. En estas se alimentan; turbosina, kerosina, diesel, gasóleo pesado primario, aceite cíclico ligero y gasóleo ligero y pesado de vacío. Se obtiene además de los productos desulfurados, gas ácido, gas licuado amargo y gasolinas pesadas.

La gasolina desulfurada se procesa en dos plantas Reformadoras de Naftas, que se tiene una capacidad de 35,000 y 30,000 bpd respectivamente. El objetivo de este proceso es incrementar el índice de octano de la gasolina de 54 a 96. La gasolina reformada es base para la formulación de gasolina PEMEX Magna y PEMEX Premium.

En estas plantas se obtiene también el hidrógeno necesario para los procesos de hidrodesulfuración de gasolina y de destilados intermedios obteniendo además, gas combustible y gas licuado. Adicionalmente en ambas plantas se han instalado las Unidades de Regeneración continua de catalizador (CCR's), las que permiten corridas de 2 años de

Operación continua, de reformación de gasolina.

La mezcla de los gasóleos pesado primario, ligero de vacío y pesado de vacío, que son obtenidos de los procesos de destilación atmosférica y al vacío, son enviados como carga a la Plantas de Desintegración Catalítica de lecho fluidizado.

Los productos que ahí se obtienen son: gasolina catalítica con índices de octano 92 RON y 78 MON (Base para Pemex Magna), propano, propileno enviado a la planta petroquímica de acrilonitrilo), butano-butileno, gas ácido, aceite cíclico ligero y aceite decantado.

El butano-butileno obtenido en las Plantas Catalíticas es enviado a la Planta MetilTerbutil Éter (MTBE) y la gasolina catalítica se envía a la planta de TeramilMetil Éter (TAME). Ambas plantas (MTBE y TAME) contribuyen al mejoramiento de la calidad de las gasolinas, reduciendo el contenido de aromáticos.

Estos productos al integrarse a las gasolinas funcionan como promotores de combustión contribuyendo a la reducción de las emisiones contaminantes a la atmósfera, generados por combustión incompleta del combustible en los motores.

### 1.4 Consumo de agua en el Sistema Nacional de Refinerías

Las refinerías de petróleo consumen grandes cantidades de agua para proceso, torres de enfriamiento, producción de vapor y servicios. Se estima que el consumo de agua en una refinería típica es de aproximadamente 1 m<sup>3</sup> de agua por 1 m<sup>3</sup> de petróleo procesado (Faria, 2004)

El desempeño en torno al uso del agua cruda de 2008 a 2013 experimento un incremento de 0.27 por ciento, mientras que el comparativo 2012 – 2013 indica un aumento de 4.5 por ciento debido a la operación de la reconfiguración de la refinería Minatitlán y a la transferencia de tratamiento de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales del Sistema Nacional de Refinación operadas por terceros y que ahora realiza personal de PEMEX Refinación.

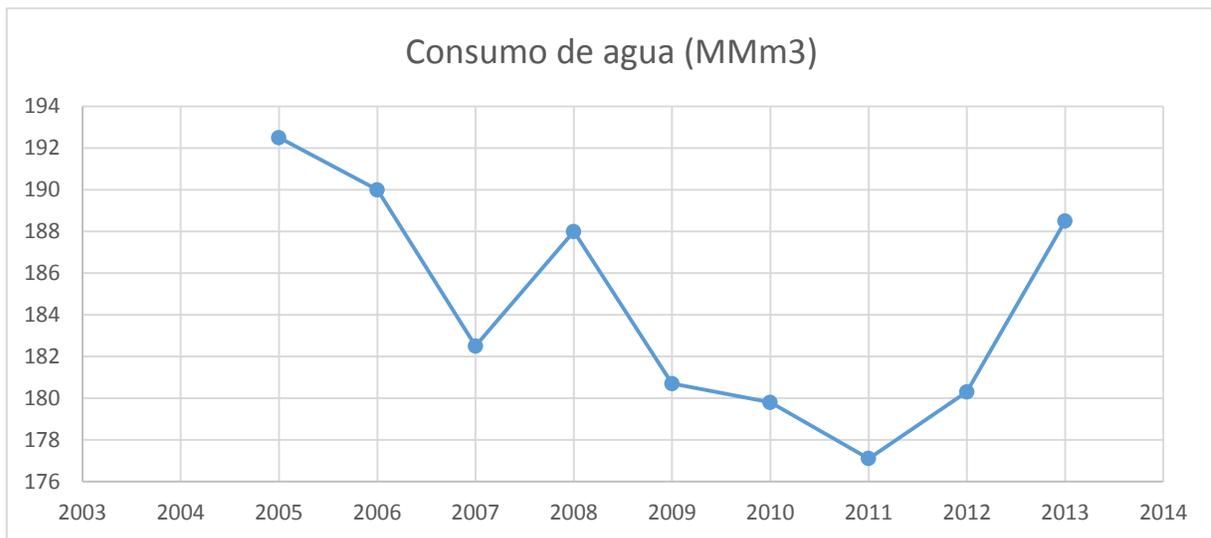


Figura 2.4 Uso de agua cruda en PEMEX 2005-2013 (Informe de Sustentabilidad, 2013)

Así mismo, en la tabla 2.4 se muestra el consumo de agua cruda en las refinerías mexicanas.

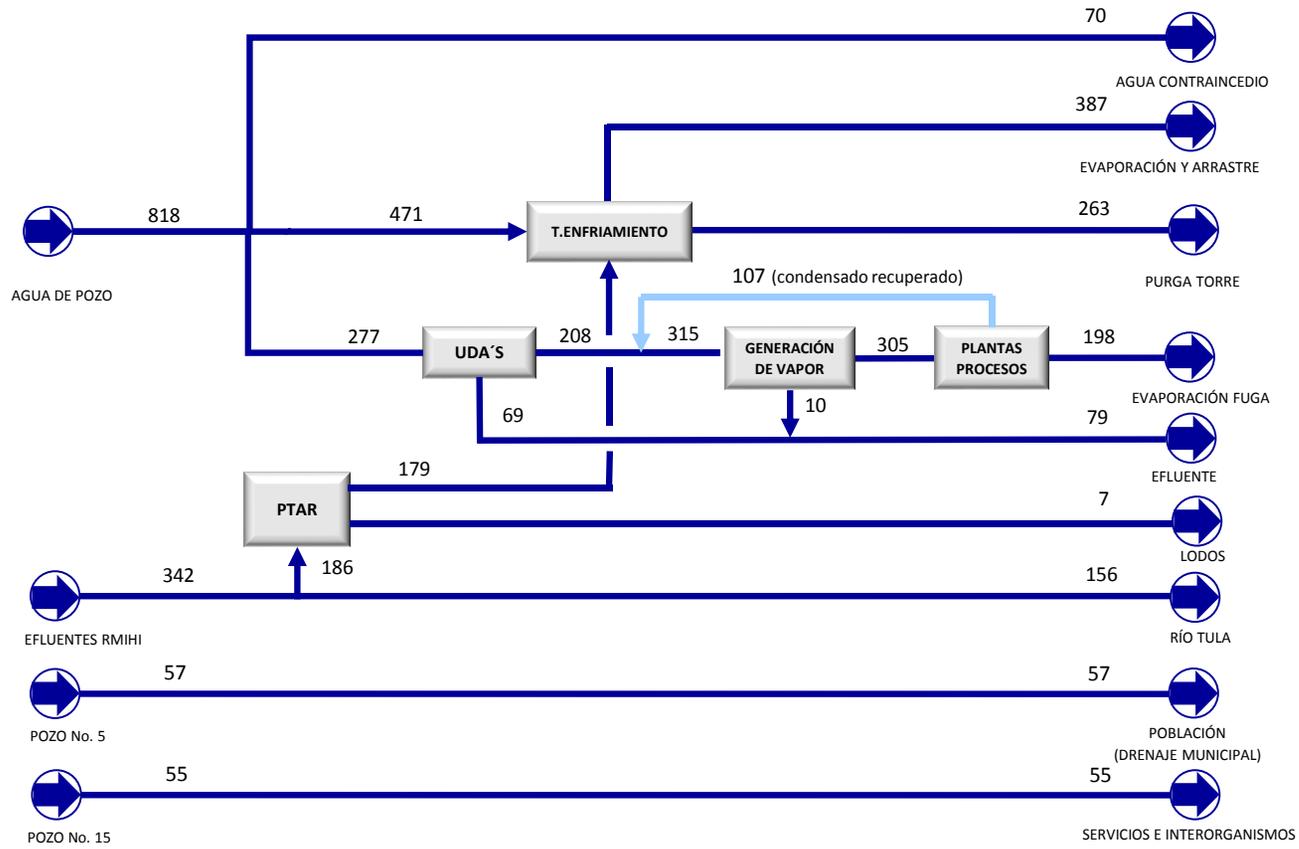
<b>Refinería</b>	<b>Consumo anual de agua cruda (MMm3)</b>
Ing. Héctor R. Lara Sosa, N.L.	N.D.
Francisco I. Madero, Tamps.	7.3
Ing. Antonio M. Amor, Gto.	9.0
Miguel Hidalgo, Hgo.	11.8
Gral. Lázaro Cárdenas, Ver.	N.D
Ing. Antonio Dovali Jaime, Oax.	7.8

MMm3: millones de metros cúbicos

N.D. No disponible

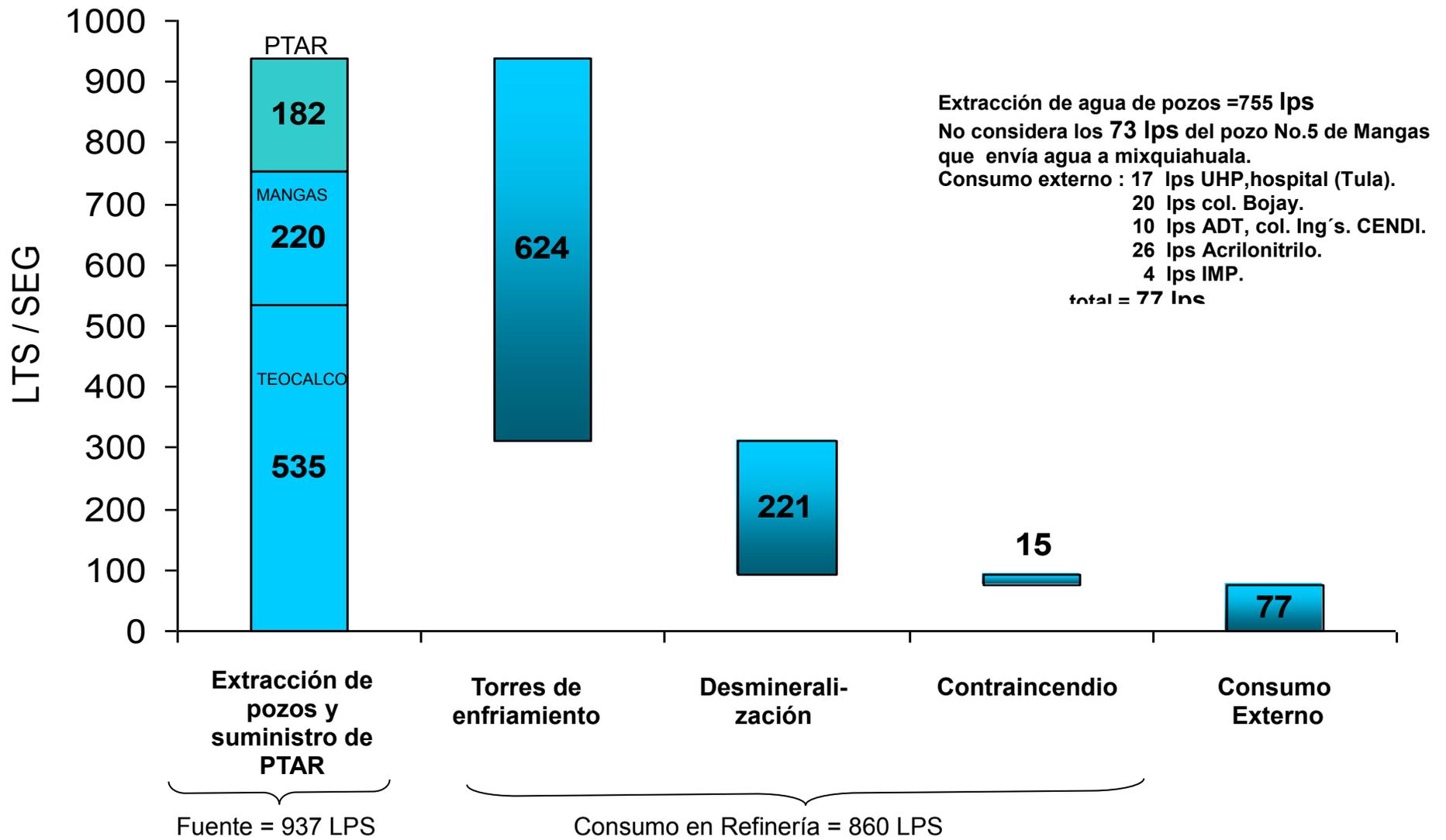
#### **2.4.1 Consumo de agua en la Refinería Miguel Hidalgo**

### CONSUMO DE AGUA EN LA SITUACIÓN ACTUAL



Unidades en Litros por segundo (LPS)

# BALANCE DE AGUA



## 2.5 Aguas residuales de refinería, tratamiento y reusó

El proceso de refinación del petróleo involucra transformaciones del crudo en sus derivados que generan grandes volúmenes de efluentes acuosos. Después de realizar la desalación y el fraccionamiento del crudo, se llevan a cabo procesos de conversión y tratamiento empleados para obtener los productos requeridos. Los procesos de conversión del crudo incluyen el craqueo térmico y catalítico, isomerización, alquilación, entre otros. Por otro lado, los procesos de tratamiento incluyen la desulfuración de gasolina y diésel desorción de agua amarga y regeneración de catalizadores (Al-Zarooni et al, 2006).

El agua residual generada en los procesos de refinación del petróleo es una matriz compleja de contaminantes que presenta variabilidad como se muestra en la tabla

Tabla 2.5 Caracterización de aguas residuales generadas en procesos de refinación del petróleo a nivel mundial.

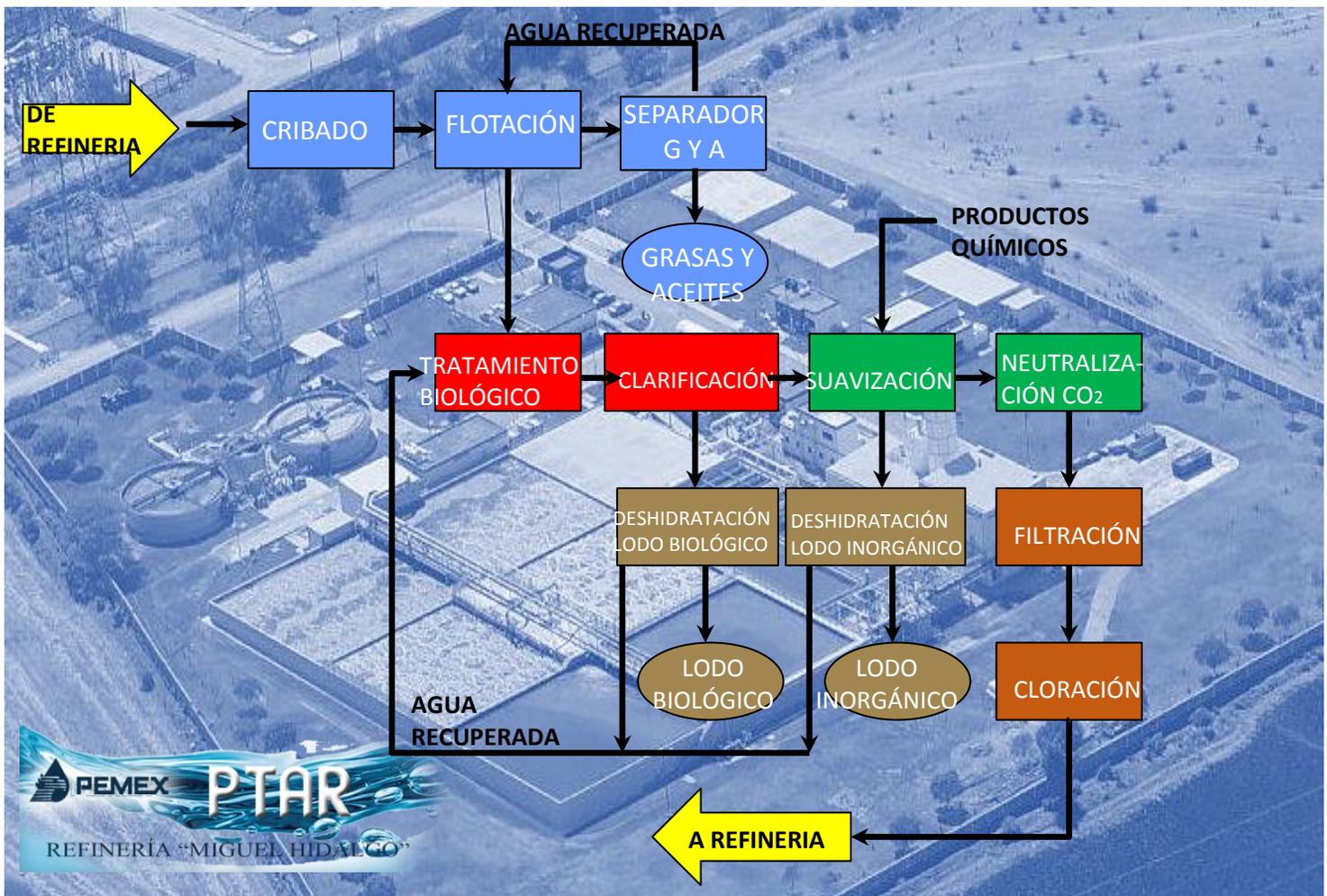
Parámetro	Unidad	Refinería					
		Egipto (Addelwahab et al., 2008)	Emiratos Arabes Unidos (El-Naas et al., 2010)	Turquia (Altas et al., 2008)	Holanda (Teodosiu et al., 1999)	Brazil (Coelho et al., 2006)	México (Lazcano, 2010)
Ph		8	8.2	9.22	7.5 – 7.7	8.0 – 8.2	9.3
DBO	mg/L	40	---	---	5	570	210
DQO	mg/L	80 – 120	3,504	192	70 - 190	850- 1,020	859
COT	mg/L	---	---	---	---	---	179
Fenol	mg/L	13	88	---	---	98 - 128	42
N-NH3	mg/L	---	---	---	---	5.1 – 21.1	7
Sulfuros	mg/L	---	---	---	---	15 - 23	0.3

En 2013, PEMEX reciclo 0.13 millones de metros cúbicos de agua utilizada en sus operaciones, el 91,7 por ciento se presentó en petroquímica en los complejos Morelos e Independencia y el resto CPG la venta de PGPB y la Subdirección de Almacenamiento y Reparto de PEMEX Refinación.

La descarga total de agua residual registró un incremento de 100 por ciento de la masa de contaminantes vertidos a cuerpos receptores en 2013 respecto al 2008 y de 21.9 por ciento respecto del año 2012, lo anterior por descargas extraordinarias en descargas de PEP durante los últimos dos años.

### 2.5.1 Tratamiento en las aguas residuales de la refinería Miguel Hidalgo PTAR

#### DESCRIPCIÓN GENERAL



### 2.5.2 Aguas residuales

El agua residual puede definirse como agua de composición variada proveniente de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos y, en general, de cualquier otro uso, que por su naturaleza no puede utilizarse nuevamente en el proceso que la generó y, al ser vertida en cuerpos receptores, puede implicar una alteración a los ecosistemas acuáticos o afectar la salud humana.

De acuerdo con la procedencia del agua residual es posible hacer una predicción del tipo de contaminantes que contendrá el agua. Sin embargo, para poder caracterizar con precisión el tipo de contaminante descargado y, más aún, la concentración con que se descarga, es necesario llevar a cabo muestreos y determinaciones analíticas.

Las descargas de aguas residuales crudas en los cuerpos receptores pueden tener efectos negativos. Todo cuerpo de agua tiene la capacidad de depurar, asimilar y transformar cierta cantidad de contaminantes, especialmente los orgánicos. Sin embargo, dicha capacidad es fácilmente sobrepasada por la cantidad y variedad de contaminantes que los grandes asentamientos humanos y las industrias pueden verter en los cuerpos receptores.

### 2.5.3 Características químicas

Las características químicas tienden a ser más específicas en su naturaleza que algunos de los parámetros físicos y por eso son más útiles para evaluar las propiedades de una muestra de inmediato.

Enseguida se describen algunas características químicas importantes:

1. pH. La intensidad de acidez o alcalinidad de una muestra que mide en escala de pH, que en realidad mide la concentración de iones de hidrógeno presentes; el pH controla muchas reacciones químicas y la actividad biológica normalmente se

restringe a una escala bastante estrecha de pH entre 6 y 8. Las aguas muy acidas o muy alcalinas son indeseables debido a que son corrosivas o presentan dificultades en su tratamiento.

2. Potencial de óxido-reducción (potencial O - R). En cualquier sistema que experimenta oxidación hay un cambio continuo en la relación entre los materiales en forma reducida y aquellos en la forma oxidada.
3. Alcalinidad. Es debida a la presencia de bicarbonato  $\text{HCO}_3$ , carbonato  $\text{CO}_3$  o hidróxido OH. La alcalinidad es útil en el agua natural y en las aguas residuales porque proporciona un amortiguamiento para resistir los cambios en el pH.
4. Acidez. La mayoría de las aguas naturales y el agua residual domestica son amortiguadas por un sistema de  $\text{CO}_2$ . Se considera la capacidad cuantitativa de reaccionar con una base fuerte para un determinado pH. Las fuentes de acidez son los ácidos minerales fuertes, los ácidos orgánicos débiles y las sales hidrolizadas como los sulfatos de hierro o aluminio
5. Dureza. Es la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, su importancia radica en la capacidad del agua de formar precipitados (sarro), es la propiedad del agua que evita que el jabón haga espuma y produzca incrustaciones en los sistemas de agua caliente. Es debida principalmente a los iones metálicos  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  aunque también son responsables  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Sr}^{++}$
6. Oxígeno disuelto (OD). El oxígeno disuelto es un elemento muy importante en el control de la calidad del agua. Su presencia es esencial para mantener las formas superiores de vida biológica y el efecto de una descarga de desechos en un rio se determina principalmente por el balance de oxigeno del sistema. Desafortunadamente el oxígeno es poco soluble en agua.  
Las aguas superficiales limpias normalmente están saturadas con OD, pero la demanda de oxigeno de los desechos orgánicos puede consumirlo rápidamente.
7. Demanda de oxígeno. Los compuestos orgánicos por lo regular son inestables y pueden oxidarse biológica o químicamente para obtener productos finales estables, relativamente inertes, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . La indicación del

contenido orgánico de un deshecho se obtiene al medir la cantidad de oxígeno que se requiere para su estabilización.

- a) Demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Mide la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos mientras descomponen la materia orgánica.
- b) Valor de permanganato (VP). Es la oxidación química que usa una solución de permanganato de potasio.
- c) Demanda química de oxígeno (DQO). La oxidación química que usa una mezcla hirviendo de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado.

La magnitud de resultados obtenidos normalmente es  $VP < DBO < DQO$ .

La materia orgánica se puede determinar directamente como carbón orgánico total (COT) por técnicas especializadas de combustión o por la capacidad de absorción de rayos UV de la muestra.

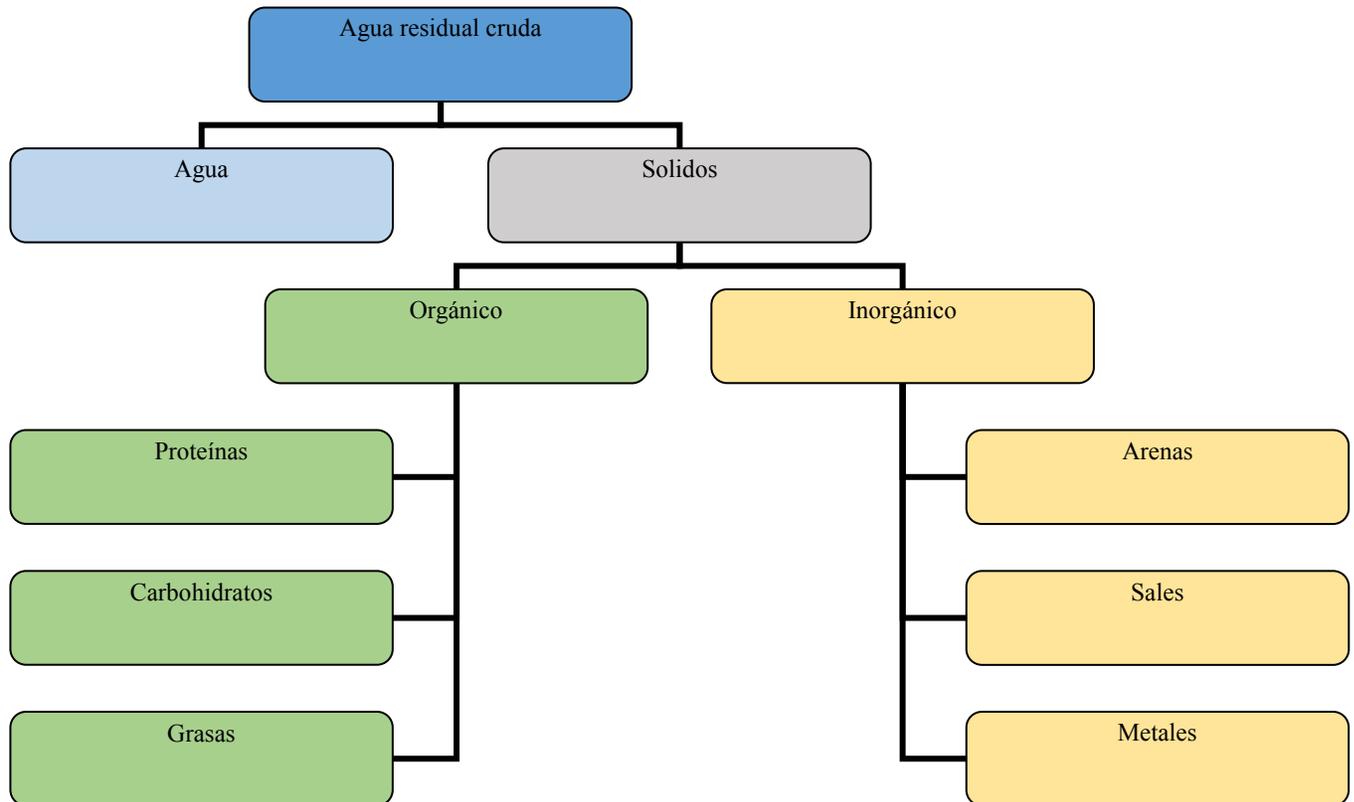
8. Nitrógeno. Es un elemento importante ya que las reacciones biológicas solo pueden efectuarse en presencia de suficiente nitrógeno.
9. Cloruro. Responsable por el sabor salobre en el agua, es un indicador de posible contaminación del agua residual debido al contenido de cloruro de la orina.

Como las aguas naturales y residuales varían mucho en sus características, no es realmente posible dar detalle de lo que se podrían llamar características normales de una muestra dada, sin embargo como una guía, la tabla 1 da el análisis de agua residual antes y después del tratamiento y en la figura 1 aparece un diagrama que muestra la naturaleza del agua residual.

Tabla 1. Análisis típicos de agua residual

Características	Fuente		
	Cruda (mg/L)	Sedimentada (mg/L)	Efluente final(mg/L)
DBO	300	175	20
DQO	700	400	90
COT	200	90	30
SS	400	200	30
N amoniacal	40	40	5
NO3-N	< 1	< 1	20

Figura 2.5. Composición del agua residual



**2.6 Componentes de interés en el tratamiento de agua residual (adaptado de Asano, et al., 1990)**

Componente	Parámetro de Calidad	Razones de interés
<b>Materia suspendida</b>	Materia suspendida, incluyendo la porción volátil y la inorgánica	La materia suspendida puede dar lugar al desarrollo de depósitos de lodo y de condiciones anaerobias.
<b>Materia orgánica biodegradable</b>	DBO, DQO	Por su composición biológica pueden dar lugar al agotamiento del oxígeno disuelto en las aguas receptoras y a la aparición de condiciones anaerobias.

<b>Patógenos</b>	Coliformes totales y fecales.	Las bacterias, virus y parásitos pueden producir enfermedades.
<b>Sustancias orgánicas estables o refractarias al proceso de tratamiento</b>	Compuestos específicos como fenoles, pesticidas e hidrocarburos clorados.	Sustancias que ofrecen gran resistencia a los métodos tradicionales de tratamiento de agua residual. Son tóxicas al ambiente.
<b>Actividad del ión hidronio</b>	pH	Afecta la solubilidad de los metales así como la alcalinidad del suelo. El pH normal del ARM está entre 6.5 y 8.5.
<b>Metales pesados</b>	Cd, Zn, Ni y Hg	Se acumulan en el ambiente y son tóxicos para animales y plantas.
<b>Sustancias inorgánicas disueltas</b>	Materia disuelta total, conductividad eléctrica, elementos como Na, Ca, Mg, Cl y B.	Los iones como cloruros, el sodio y el boro son tóxicos para algunas plantas. El sodio puede causar permeabilidad en los suelos
<b>Cloro residual</b>	Cloro libre y combinado	El exceso de cloro ocasiona quemaduras en las plantas. La preocupación mayor se da por el efecto tóxico de compuestos organoclorados que pueden llegar a las aguas subterráneas.

### **Materia orgánica**

La materia orgánica es esencial para analizar el desempeño de los procesos de tratamiento así como los efectos que tienen en los cuerpos receptores de agua. Para su caracterización se pueden emplear los siguientes parámetros:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días ( $DBO_5$ ).
- Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- Carbono Orgánico Total (COT).

La **Demanda Bioquímica de Oxígeno ( $DBO_5$ )**, se define como la cantidad de oxígeno requerida para la respiración de los microorganismos responsables de la oxidación de la materia orgánica a través de su actividad metabólica en un medio aerobio. En la prueba estándar de DBO se vierte una pequeña muestra de agua residual en una botella y se completa el volumen usando agua saturada con oxígeno y con nutrientes necesarios para el crecimiento biológico. Antes de tapar la botella se mide la concentración de oxígeno. La botella se incuba durante 5 días a  $20^\circ$  C pasado este tiempo se vuelve a medir la concentración de oxígeno disuelto (mg/L), dividido por la fracción decimal del volumen de muestra usada (Metcalf y Eddy, 1998).

La **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**, se define como la cantidad que se requiere de oxígeno para que se oxiden químicamente los componentes tanto orgánicos como inorgánicos presentes en el agua, mediante el uso de un oxidante fuerte como el dicromato de potasio (Metcalf y Eddy, 1998).

La DQO es ampliamente utilizada para medir la carga contaminante en el agua residual; ya que permite evaluar la cantidad de oxígeno total requerido para la oxidación de la materia orgánica en  $CO_2$  y agua; sin tener en cuenta la asimilación biológica de la muestra.

La DQO se basa en el hecho de que todos los compuestos orgánicos (con pocas excepciones) se pueden oxidar por la acción de un agente oxidante. Una de las limitaciones de la DQO es que no hace diferenciación entre materia orgánica oxidable biológicamente y la inerte a la oxidación biológica. Sin embargo su mayor ventaja es el corto tiempo de análisis, mientras que la DBO tarda días, la DQO puede hacerse en 3 horas (Bermeo, 2005).

El **carbono orgánico total (COT)** nos indica la cantidad de materia orgánica global que está presente en el agua residual luego de analizar la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se desprende en la combustión de dicha materia orgánica. Puede utilizarse como indicador del grado de contaminación del agua en un agua residual. En los métodos para la determinación del COT se emplea oxígeno y calor, radiación ultravioleta, oxidantes químicos o alguna combinación de ellos, con el propósito de convertir el carbono orgánico en dióxido de carbono, el cual es medido con un analizador infrarrojo. Esta prueba tarda 5 a 10 minutos en completarse. (Metcalf y Eddy, 1998)

Sin embargo, por sí solos, ninguno de estos métodos da información definida sobre la composición detallada de la biodegradabilidad del agua residual.

La biodegradabilidad se puede evaluar de manera sencilla mediante la comparación entre diferentes mediciones de la DBO y la DQO, la cual, si es una relación pequeña indica que el agua residual es lentamente biodegradable. (Vollertsen y Hvitved-Jacobsen, 2002). Una caracterización detallada de la materia orgánica en el agua residual se puede conseguir dividiendo la DQO total en fracciones con diferentes propiedades microbiológicas (Henze, 1992).

### **Muestreo y análisis**

Para obtener un indicio verdadero de la naturaleza de un natural o residual es necesario asegurarse primero que la muestra es representativa de la fuente. Satisfecho este requisito, se deben desarrollar los análisis apropiados mediante procedimientos estándar y compara los resultados obtenidos por analistas diferentes.

La recolección de una muestra representativa de una fuente de calidad uniforme representa pocos problemas y la toma de una sola muestra es suficiente. También lo es una muestra aislada si el propósito es saber de inmediato si se ha cumplido con ciertos límites particulares. Sin embargo, la mayoría de las aguas crudas y aguas residuales son muy variables tanto en calidad como en cantidad y es poco probable que con una muestra aleatoria se obtenga un cuadro significativo de la naturaleza de la fuente. Para evaluar exactamente esta situación es necesario obtener una muestra compuesta por todas las muestras tomadas a intervalos conocidos durante cierto periodo y en proporción al caudal.

El muestreo de descargas de agua residual de origen industrial puede ser aún más difícil, ya que con frecuencia estas son intermitentes. En estas circunstancias es importante que se entienda completamente el tipo de las operaciones que producen la descarga para poder implementar un programa de muestreo apropiado y obtener así la imagen real de la descarga.

Establecer el plan de muestreo en campo de aguas residuales e industriales, con el fin de determinar sus características físicas, químicas, el Numero mas Probable (NMP) de Coliformes Totales, Coliformes Fecales (termotolerantes), escherichia coli presuntiva y huevos de helminto, además de conocer el método correcto de preservación según los parámetros a analizar.

## **2.7 Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La Demanda Química de Oxígeno es la medida de oxígeno consumida por la oxidación de la materia orgánica e inorgánica en una prueba específica.

La DQO expresa la cantidad de oxígeno equivalente necesario para oxidar las sustancias presentes en las aguas residuales, mediante un agente químico fuertemente oxidante, como el permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), utilizado en aguas limpias y el dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), utilizado en aguas residuales, ya que el uso de permanganato potásico en aguas residuales produce unos errores por defecto muy

importantes. Por lo tanto, la DQO, medirá tanto la materia orgánica biodegradable por los microorganismos, como la materia orgánica no biodegradable y la materia inorgánica, oxidable por ese agente químico.

Esta medida de la DQO, es una estimación de las materias oxidables presentes en el agua y es función de las características de los componentes presentes, de sus proporciones respectivas, de las posibilidades de oxidación y de la temperatura y otros.

Se mide a temperatura ambiente y corresponde a una degradación de la materia orgánica entre el 70 y el 80% de la materia orgánica total en aguas residuales. Esta medida puede tardar unas 3 horas en realizarse.

La determinación de la DQO, junto con la  $DBO_5$ , permite establecer su relación y según el resultado, conocer la posibilidad o no de efectuar un tratamiento de las aguas residuales o físico-químico. Esta correlación también nos da una idea de si los vertidos que se están produciendo tiene origen industrial.

Si la relación  $\frac{DBO_5}{DQO} > 0.5$ , son vertidos de naturaleza industrial.

Si la relación  $\frac{DBO_5}{DQO} < 0.2$ , entonces hablamos de unos vertidos de naturaleza

Industrial, poco biodegradables y son convenientes los tratamientos físico-químicos.

Si la relación  $\frac{DBO_5}{DQO} > 0.5$ , entonces hablamos de unos vertidos de naturaleza urbana, o clasificados como urbanos y tanto más biodegradables, conforme esa relación sea mayor. Estas agua residual, puede ser tratada mediante tratamientos biológicos.

Las concentraciones de DQO en las aguas residuales industriales pueden tener unos valores entre 50 y 2000  $mgO_2/l$ , aunque es frecuente, según el tipo de industria, valores de 5000, 1000 e incluso más altos.

Su máxima concentración es de 1000 mg/L.

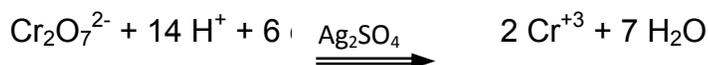
## 2.- Almacenaje de la muestra.

Para este parámetro se debe almacenar en una botella de plástico de polipropileno o de vidrio y a una temperatura de 4 °C, con 2 ml/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para preservar la muestra, ya que podría dar cálculos erróneos en la medida. La muestra debe analizarse si es preciso antes de 24 horas.

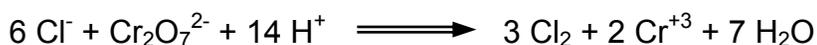
## 3.- Métodos de análisis

La determinación más general para la DQO, es con dicromato potásico en exceso en medio ácido, con la ayuda de catalizadores en presencia de sulfato de plata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercúrico (HgSO<sub>4</sub>) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. El dicromato oxida la materia orgánica y la inorgánica presentes en la muestra, reduciéndose de Cr<sup>+6</sup> a Cr<sup>+3</sup>. El ensayo se realiza a 150 °C, a reflujo total durante 2 horas. Después de la digestión, el exceso de dicromato potásico se valora con Sal de Mohr, utilizando como indicador la ferroina, pasando la disolución de color verde a rojo.

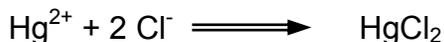
Las reacciones implicadas en la determinación de la DQO son estas:



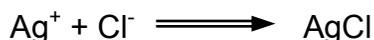
Los cloruros interfieren:



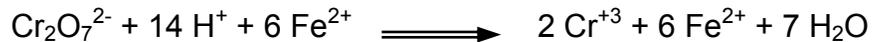
Para evitar la interferencia, se añade HgSO<sub>4</sub>:



Con HgSO<sub>4</sub> insuficiente:



Valoración con Sal de Mohr (Sulfato amónico ferroso):



### Interferencias

Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal no se oxidan en cantidad apreciable, en parte debido a que están presentes en la fase de vapor y no entran en contacto con el líquido oxidante; tales compuestos se oxidan más efectivamente cuando se agrega  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  como catalizador. Sin embargo, éste reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro produciendo precipitados que son oxidados parcialmente.

La interferencia más común son los cloruros, pues reaccionan con el dicromato potásico dando un error en la determinación y por otra parte también reaccionan con el sulfato de plata, perdiéndose así catalizador en la reacción. Para ello se añade a la disolución sulfato mercúrico ( $\text{HgSO}_4$ ) en exceso, que por acomplejamiento antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ), forma el cloruro mercúrico, muy poco soluble en medio acuoso y elimina la interferencia. La técnica no se debe usar para muestras que contengan más de 2000 mg/L existen otros procedimientos diseñados para determinar la DQO en aguas salinas.

También puede haber interferencias de nitritos a concentraciones elevadas y algunas especies inorgánicas reducidas

## 2.8 Guía de Documentación Necesaria para Acreditar el Cumplimiento de la Legislación Ambiental en Vigor en Materia de Agua

No.	Requerimiento	Cumplimiento Normativo	Gestión	Frecuencia
1	Título de concesión (Explotación, uso, aprovechamiento de las aguas nacionales, permiso de ocupación de zona Federal e Infraestructura hidráulica).	Art. 20 y 21 LAN, Art. 29, 30 y 31 del Reglamento de LAN.	Tramitar ante la CNA el Título de Concesión.  Formato: Solicitud Única de Servicios Hidráulicos.  El alcance también permite la transmisión total o parcial de la titularidad y los cambios de características.	Al inicio o por modificación de la fuente y del volumen de agua a aprovechar.  La autorización puede ser de 5, 10 55 años.  <b>TITULO DE CONCESIÓN DE LA REFINERÍA PARA DESCARGA DE AGUA RESIDUAL 13HGO100402/26FMSG97</b>
2	Pago de derechos por consumo de agua.	Art. 29 Frac. II y 112 de la LAN y Art. 222 y 223 de la LFD	Realizar el pago de derechos de acuerdo a la zona de disponibilidad de que se trate	Trimestral,( Fecha límite cada 15 del mes Ene, Abr, Jul, Oct).
3	Instalación de medidores	Art. 29 Frac. V, LAN, Art. 52 del Reglamento de LAN, Art. 224-A y 225 de la Ley Federal de Derechos	Instalar medidores en el abastecimiento de agua y en las descargas, los que deberán contar con sellos oficiales de la CNA, por lo que se realizará la notificación correspondiente (CNA) previo a su instalación, El costo de los medidores y los gastos de su instalación se descontará del pago trimestral previo notificación a la CNA	Una vez y durante la operación. Para las descargas cuando el volumen sea igual o mayor a 9000 m <sup>3</sup> en un trimestre.
4	Permiso de descarga (Cuerpo de agua, terrenos, infiltración,	Art. 119 Bis, 120 Frac. I y 121 de la LGEEPA:	Tramitar ante la CNA el permiso de descarga de aguas residuales.	Permiso de descarga(Cuerpo de agua, terrenos, infiltración, alcantarillado) Al inicio de

	alcantarillado).	Art.88,89 y 90 de la LAN  Art. 30, 86, 135 Frac. I, 136, 138 y 145 del Reglamento LAN.  Art 192 Fracc II y III LFD	Si la descarga es el sistema de drenaje y alcantarillado se tramitará el permiso correspondiente ante el organismo operador del municipio.	operaciones.
5	Pago de derechos por uso de cuerpos receptores. (Cuerpos de agua, terrenos-infiltración)	Art. 135 fracc. III del Reglamento de LAN.  Art. 276 y 278 de la LFD  Laboratorio acreditado ante EMA/CNA, para la validez del muestreo y análisis químico.	Pago de derechos por uso de cuerpos receptores, por descarga permanente, intermitente o fortuita de acuerdo al contenido de contaminantes y comparado con la NOM-001/002//003 o CPD o LFD	Trimestral antes de 15 de Ene, Abr., Jul, Oct,
6	Condiciones particulares de descarga	Art. 123 LGEEPA  Art. 87 LAN,  Art 53, 139,140,142 y 143 Reglamento LAN  NOM-001-SEMARNAT-1996  Art 278 LFD  Programa Hidráulico 2007-2012	Cumplir con los limites máximos permisibles establecidos en las condiciones particulares de descarga, en la Ley Federal de Derechos o en la NOM	Desde el inicio y durante las actividades operativas.
7	Envío mensual o trimestral de los resultados analíticos de las descargas de aguas residuales	Actividad que se debe efectuar con laboratorio acreditado EMA - CNA	Enviar a la CNA los resultados de los monitoreos efectuados, y archivar en el expediente ambiental de la instalación, los acuses de recibo respectivos (tiempo mínimo 5 años)	Mensual o trimestral depende de las condiciones establecidas.

8	Permitir la lectura y verificación del funcionamiento de los medidores, lo que puede llevar a suspensión, revocación de la autorización, concesión o asignación	Art. 29 Frac. V, VI LAN.  Art. 26 y 27 de la LAN	El encargado de la instalación permitirá el acceso, previa notificación e identificación del personal CNA.	De acuerdo a la solicitud de la CNA y es permanente
9	Sistema de tratamiento de aguas residuales	Art. 129 de la LGEEPA.  Art. 134 y 135 Frac. II, VII del reglamento LAN	Incorporar sistemas de tratamiento antes del vertido de las descargas residuales, para cumplir con la calidad de las CPD.	Desde el inicio y durante la operación de las instalaciones industriales.
10	Instalación de dispositivos de medición	Art. 135 Frac. IV del Reglamento de LAN, Art. 278-B	Instalar y mantener dispositivos de aforo y accesos para el muestreo de la descarga, cuando esta sea mayor a 9,000 m3/trim.	Desde el inicio y durante la operación de las instalaciones industriales
11	Notificar cualquier cambio en los procesos que genera las aguas residuales.	Art. 135 Frac V Reglamento LAN	Notificar a la CNA cuando exista cambio de procesos que generen modificaciones en las características o en los volúmenes de las aguas residuales.	Durante la fase productiva.
12	Muestreo y análisis de la calidad de las aguas residuales.	Art. 135 Frac. V Reglamento LAN, Aplicación de la NMX-AA-003-1980 y referencialas según sea el caso al Art. 278-B LFD NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002 / NOM-003 o CDP	Realizar el muestreo y análisis de las descargas de aguas residuales, con frecuencia que establece la LFD, NOM-001-SEMARNAT-1996	Mensual, trimestral, semestral o anual conforme a lo autorizado.
13	Descarga de materiales y residuos peligrosos a cuerpos	Art. 120 Frac. VII de la LGEEPA., Art. 150, 151	Se prohíbe verter o infiltrar materiales y residuos peligrosos que contaminen las aguas superficiales o el subsuelo. Se cuantificará el	Durante la etapa productiva o servicio.

	de agua	del Reglamento LAN	daño causado y las medidas correctivas que deberán llevar a cabo los responsables	
14	Inspección y Vigilancia	Art. 182 y 184 del Reglamento LAN	La CNA realizará visitas de inspección y vigilancia para verificar el cumplimiento de los términos de Ley(LGEEPA, LAN, LFD Y NOM's	

**Legislación en materia de aguas residuales.**

En general, las normas de calidad de las aguas están principalmente basadas en dos criterios: calidad del agua superficial y normas de limitación de descargas.

La calidad de agua residual es muy específica de un sitio y debe determinarse en cada caso en particular. Los resultados de la caracterización convencional pueden adecuarse e interpretarse para dar una aproximación del tratamiento de las aguas residuales. Sin embargo el establecimiento de criterios más estrictos en las descargas contaminantes.

Al mantener actualizadas las normas que se ejecutan en las pruebas de agua principalmente la relacionada con la Demanda Química de Oxígeno, se mantendrá en control las emisiones hacia el Rio Tula (emisor), evitando así multas expedidas por organizaciones como SEMARNAT que controlan los índices de contaminación de industrias hacia los recursos naturales.

Organizaciones como SEMARNAT y CONAGUA nos marca los límites máximos permisibles para la Demanda Química de Oxígeno en descargas industriales:

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
PARÁMETROS (miligramos por litro)	CUERPOS RECEPTORES		
	TIPO A	TIPO B	TIPO C
	Ríos Aguas Costeras Suelo	Ríos Embalses Aguas Costeras Estuarios Humedales Naturales	Ríos y Embalses
	P.M.	P.M.	P.M.
Sólidos Suspendidos Totales	150.0	75.0	40.0
Demanda Química de Oxígeno	320	200	100

P.M.: Promedio Mensual

Ley Federal de Agua 2012

### **En México**

La legislación mexicana en materia de contaminación y protección ambiental parte originalmente de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, de ahí derivan todas las demás leyes y reglamentos en la materia, la principal es la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA). En el país, la legislación en materia de aguas residuales prácticamente está depositada en las Normas Oficiales Mexicanas, que son las que a continuación se enlistan:

**NOM-001-SEMARNAT-1996.** Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma Oficial Mexicana no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes pluviales independientes. Además, establece que la concentración de contaminantes básicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo en esta norma. Los metales pesados que, en concentraciones elevadas producen efectos negativos en la salud humana, flora o fauna, considerados en esta Norma Oficial Mexicana son: cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc, además de arsénico y cianuros.

#### **2.8.2 Norma ISO 17025**

Los nuevos requisitos para acreditamiento de laboratorios de ensayo o calibración son cada vez más completos. Se han presentado grandes avances en el campo del aseguramiento de calidad, y los laboratorios no pueden ser una excepción, ya que su impacto en el sector industrial y de evaluación de conformidad, es trascendente.

Muchos países han adoptado la norma 17025 como base para establecer sistemas de calidad en laboratorios y para reconocer su capacidad y competencia.

La Norma 17025 “Requisitos generales para la competencia de laboratorios de prueba y calibración” es una norma que demuestra que los laboratorios de prueba y calibración utilizan un sistema de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos. La Norma cubre todos los aspectos de la gestión de laboratorios; desde la preparación de muestras y la capacidad de realizar pruebas analíticas, hasta el sistema de registros e informes. Incluye revisiones de control de documentos, acciones correctivas y preventivas, equipos errores de medición, muestreo y evidencia de reastreabilidad.

### **2.9 Validación de métodos analíticos**

Un método analítico se define como la descripción de la secuencia de actividades, recursos materiales y parámetros que se deben cumplir, para llevar a cabo el análisis de un componente específico de la muestra. Un analito se define como un componente específico en una muestra a medir en un análisis; por lo que un método analítico mide un componente específico (analito) en una muestra y como todo proceso de medición este debe ser confiable para ser utilizado con un propósito definido.

La validación de métodos analíticos es el proceso por el cual se demuestra, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada; es decir que cumple con su propósito.

Validar es demostrar con un alto grado de confianza, por medio de evidencia documentada que un proceso específico producirá de forma consistente productos que reunirán las características de calidad predefinidas. Este proceso además ofrece evidencia de que un método es capaz de servir para su propósito planteado, para tal fin se deben reflejar las condiciones reales de ensayo, esto se puede conseguir usando patrones con un número conocido de analito.

### 2.9.1 Validación y/o Confirmación del Método.

Los métodos utilizados en los laboratorios de la Superintendencia de Química deberán ser validados y/o confirmados cuando sea necesario verificar que se cumplen con los parámetros establecidos en los mismos y cuenta con la competencia técnica para realizarlo adecuadamente considerando equipos, instalaciones y el personal analista, por ejemplo: cuando se implanta un nuevo método de análisis, cuando hay cambio de equipos, por cambios sustanciales en el método de prueba, por cambio de instalaciones y/o por cambio de analistas.

Cuando se implante un nuevo método de análisis, además de las pruebas de desempeño del método, se deberá realizar el análisis a los productos que aplique y deberán quedar las evidencias de que los ensayos se han ejecutado satisfactoriamente y de que cumple con los criterios de aceptación establecidos. Cabe señalar que los informes de resultados, carecerán de validez hasta que la prueba esté debidamente acreditada ante la entidad correspondiente y que dichos informes no serán oficiales.

Para la confirmación de los métodos que involucren pruebas analíticas se deben desarrollar los siguientes puntos:

- a) Recuperación
- b) Límite de Detección
- c) Límite de Cuantificación
- d) Intervalo Lineal y de Trabajo (Linealidad)
- e) Reproducibilidad
- f) Repetibilidad
- g) Incertidumbre

## PARAMETROS DE DESEMPEÑO DE LA VALIDACION

Son las propiedades, características o capacidades del Método.

Exactitud. Es la cercanía de un resultado al valor verdadero por comparación con los valores de referencia de un material caracterizado (material de referencia). La exactitud como porcentaje de error se expresa:

$$\%Error = \frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} \times 100$$

Si el % error < 1 existe un defecto

Si el % error > 1 existe un exceso

Precisión. Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Usualmente se expresa en términos del coeficiente de variación (CV) :

$$CV = \frac{S}{x} \times 100$$

Donde:

S = Desviación Estándar

X = promedio

Recuperación: Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra, se expresa como:

$$\%Rm = \frac{CMA - CM}{CA} \times 100$$

%Rm = Porcentaje de Recuperación

CM = Concentración Promedio de la muestra no adicionada

CMA = Concentración de la muestra adicionada

CA = Concentración conocida adicionada a la muestra

**Límite de Detección:** Concentración de analito que cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco. Para determinar el LDM se analizan diez partes de esta solución y se calcula desviación estándar, a partir de una tabla de distribución desigual de t (la distribución t de student) se selecciona el valor de t para n-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 95%.

**Límite de Cuantificación:** Concentración mínima del analito, que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables, bajo las condiciones de operación establecidas

**Intervalo Lineal y de Trabajo:** Habilidad para asegurar que los resultados obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida, son proporcionales a la concentración del analito, dentro de un intervalo determinado.

**Reproducibilidad:** Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia, obtenida entre determinaciones independientes realizadas por un solo analista, usando los mismos instrumentos y método.

**Repetibilidad:** Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas por diferentes laboratorios

Incertidumbre:

**Selectividad:** Es la capacidad de un método para determinar exacta y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones de prueba establecidas. La selectividad de un método se puede llevar a cabo realizando un estudio de su capacidad al medir el analito comparando con otros métodos de

prueba ó técnicas totalmente independientes. Se realiza de acuerdo al método analítico y se reporta en el Registro 303-42200-RIT-029-010.

**Robustez:** Es la medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en los parámetros del método de prueba, proporcionando su confiabilidad durante un uso normal. Se realiza de acuerdo al método analítico

Parámetros	Volumetría y Gravimetría	Instrumental Espectrofotometría a UV-VIS, Absorción Atómica, ICP Cromatografía de Gases y Líquidos	Potenciometría	Mediciones físicas, Espectrometría de Infrarrojo y Análisis Elemental	Análisis Microbiológico
INTERVALO LINEAL Y DE TRABAJO	√	√	√	√	N.A.
LIMITE DE DETECCION	N.A.	√	N.A.	N.A.	√
LIMITE DE CUANTIFICACIÓN	N.A.	√	N.A.	N.A.	N.A.
CANTIDAD MÍNIMA CUANTIFICADA**	√	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
RECUPERACIÓN	√	√	N.A.	N.A.	N.A.
REPETIBILIDAD	√	√	√	√	√
REPRODUCIBILIDAD	√	√	√	√	√
SESGO	√	√	√	N.A.	N.A.

INCERTIDUMBRE	√	√	√	√	√
SENSIBILIDAD*	√	√	√	N.A.	N.A.
SELECTIVIDAD*	√	√	√	√	N.A.
ROBUSTEZ*	√	√	√	√	N.A.

Para la confirmación de los métodos que involucren pruebas físicas se deben incluir los siguientes puntos:

- a) La verificación del desempeño del equipo contra los requerimientos establecidos en el método.
- b) El uso de materiales de referencia requeridos por el método (cuando aplique).
- c) Conformidad de las instalaciones y condiciones ambientales del laboratorio con lo establecido en el método de prueba.
- d) Perfil, competencia y habilidades del personal analista que realiza el método de prueba conforme a lo establecido por el laboratorio o de acuerdo a los requerimientos del procedimiento.
- e) Estudio de repetibilidad y reproducibilidad cuando lo especifique el método

### **Criterios de Aceptación o Rechazo.**

#### **Criterio de Aceptación para el Valor Estadístico de los Materiales de Referencia Secundarios:**

Coeficiente de Variación: de 1.5 % a 6.0 % dependiendo el tipo de ensayo aplicado y el tipo de material empleado.

**Criterio de Aceptación para la Recuperación o Recobro:**

Coeficiente de Variación: del 80 % al 120 %, dependiendo el tipo de ensayo aplicado.

**Criterio de Aceptación para el Límite de Cuantificación:**

Coeficiente de Variación: del 1.5 % al 10.0 %, dependiendo el tipo de ensayo aplicado.

**Criterio de Aceptación para la Reproducibilidad:**

La que el método indique o un máximo de 3 sigma.

**Criterio de Aceptación para la Repetibilidad:**

La que el método indique o un máximo de 1,5 sigma.

**Criterio de Aceptación para el Sesgo:**

Menor del Límite de Cuantificación.

**Criterio de Aceptación para la Incertidumbre:**

Menor que la Repetibilidad indicada por el método o menor de 3 *sigma*.

**Criterio de aceptación para la supervisión de métodos:**

El personal deberá obtener al menos un 80% de “SI” en las preguntas para dar por efectiva la supervisión.

**Criterio de aceptación para la evaluación del desempeño:**

El personal evaluado deberá obtener una calificación mínima de 8 para conocimientos teóricos y un resultado de bien o excelente en habilidades.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 VALIDACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

PARÁMETROS	PROCEDIMIENTO
Tabla Comparativa de Actualización de Métodos	Se realizó una tabla de comparación y actualización de la técnica de DQO reflujó abierto (Anexo 1 )
Porcentaje de Recuperación o Error Relativo	Realizando al menos 10 repeticiones de una muestra control la cual puede ser un material de referencia certificado o bien materiales con valor estadísticamente aceptado, registrando los datos y resultados en la bitácora correspondiente.
Límite de Detección	Empleando blancos reactivo o blancos enriquecidos, realizando al menos 10 repeticiones registrando los datos y resultados en la bitácora correspondiente
Límite de Cuantificación	Empleando blancos reactivo o blancos enriquecidos, realizando al menos 10 repeticiones registrando los datos y resultados en la bitácora correspondiente
Intervalo Lineal y de Trabajo	Comprobar la linealidad del método con muestras control en 5 puntos establecidos considerando el rango de trabajo realizando al menos 3 repeticiones.

Reproducibilidad:	Con muestra control, empleando materiales de referencia o materiales con valor estadísticamente aceptados, realizando 10 repeticiones por al menos dos analistas
Repetibilidad	Con muestra control, empleando materiales de referencia o materiales con valor estadísticamente aceptados se realizan 10 repeticiones por al menos dos analistas o acorde a la metodología aplicable.
Sesgo o error	Con muestra control, empleando materiales de referencia o materiales con valor estadísticamente aceptados, se realizaron 10 repeticiones por al menos dos analistas o acorde a la metodología aplicable.
Incertidumbre	Se suman todas las incertidumbres del material utilizado, equipo, estándares y reactivos

### 3.1 MUESTREO

#### 3.2.1 Aparatos, reactivos y equipo

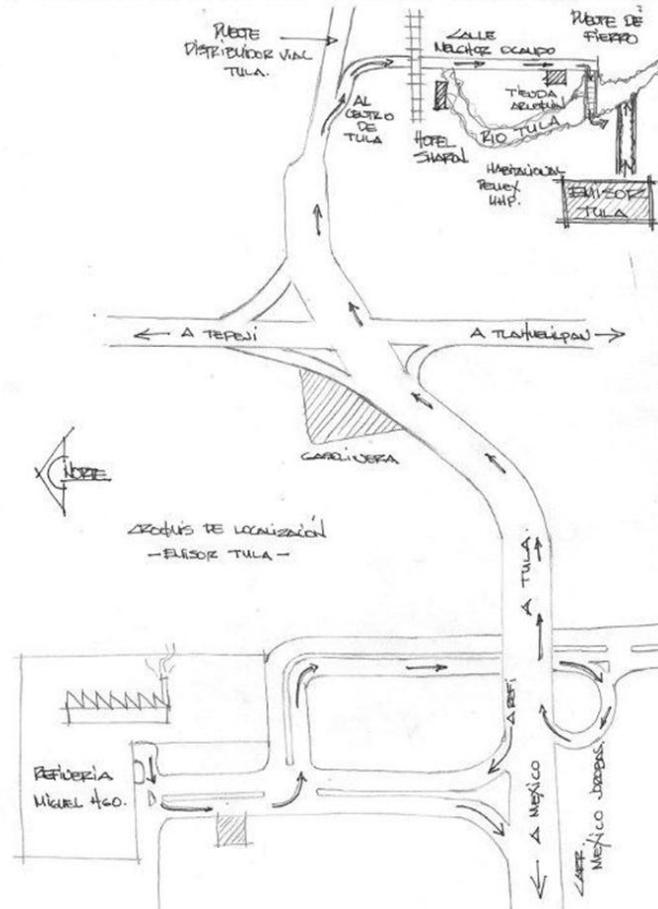
APARATOS Y EQUIPOS	REACTIVOS
Recipientes para el transporte y conservación de las muestras de polietileno	Disoluciones buffer de pH $4.00 \pm 0.02$ a $25^{\circ}\text{C}$ , $7.00 \pm 0.02$ a $25^{\circ}\text{C}$ ó $6.86 \pm 0.02$ a $25^{\circ}\text{C}$ y $10.00 \pm 0.02$ a $25^{\circ}\text{C}$ trazables a CENAM o NIST (para calibración y

	verificación de equipo)
Hieleras con refrigerantes (recipientes con gel azul) o hielos y un <b>termómetro de -5 a 10°C</b> calibrado y certificado, para corroborar que la temperatura se mantenga a 4°C en la hielera.	
pHmetro	Disoluciones buffer de pH 4.00 ± 0.02, 7.00 ± 0.02 ó 6.86 ± 0.02 a 25°C y 10.00± 0.02 trazables a CENAM o NIST, para muestras control (puede utilizar disoluciones buffer preparadas en laboratorio o disoluciones caducas verificadas con periodicidad).
Tiras Indicadoras de pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico) hasta pH<2
Conductímetro portátil	Solución para calibración de conductividad 84, 1413 y 12880 µs/cm @ 25° (para calibración y verificación de equipo) o disolución de KCl 0.01N de conductividad preparada con KCl que tenga una pureza mayor o igual a 99.999%.
Gradilla de plástico	
Un termómetro de vidrio ASTM 63 C (-8 a 32 °C) o de un rango adecuado para	

medir temperaturas entre 10 - 30 °C.
Dos cubetas de una capacidad de 10-20 litros
Piola o soga
Una pizeta con agua destilada
Etiquetas de identificación

### 3.2.2 Plan de muestreo

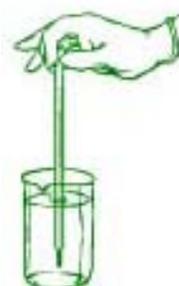
- De lunes a viernes el ayudante supervisado por el Coordinador “D” Laboratorio Analítico se dirigen en vehículo al punto de muestreo (verificando previamente equipo, material y reactivos del anexo 4) “Descarga del emisor de la Refinería Miguel Hidalgo al Río Tula que se localiza en la Ciudad de Tula de Allende Hidalgo, **al poniente de la Colonia Unidad Habitacional PEMEX, al final de las calles poniente 13 y norte; las coordenadas del punto de muestreo son: latitud 20°03’30”, longitud 99°20’30” identificado como Margen derecho del Río Tula** de acuerdo al siguiente croquis:



- El ayudante de muestreo se coloca el cable de vida y es cuando toma la muestra con una cubeta sostenida de una soga o piola y trasvasa al envase correspondiente la cantidad necesaria para analizar los parámetros según Tabla No. 1. Para la toma de muestra de grasas y aceites, y la determinación de pH, temperatura y materia flotante, el flujo en el punto de muestreo es turbulento y la materia flotante no esta atrapada en la superficie.
- El ayudante de muestreo toma las cantidades indicadas de muestra según la técnica.
- Al llegar al lugar indicado el ayudante coloca el soporte universal con el termómetro calibrado y verificado semestralmente para medir la temperatura ambiente, registra el resultado en la hoja de campo.

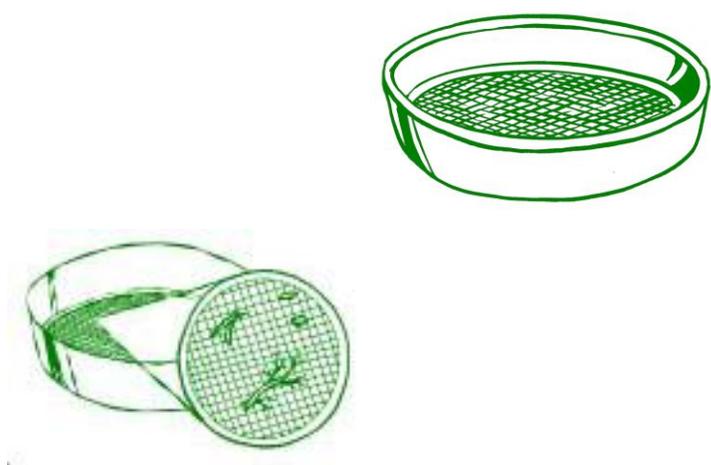
Enseguida sujeta la piola con el contrapeso a la cubeta y la deja caer a la descarga del efluente y enjuaga el recipiente 3 veces con esta muestra.

- Deja caer nuevamente el recipiente con la piola, toma dos muestras representativas para medir la temperatura (arrojando dos cubetas en el menor intervalo de tiempo). Sumerge el termómetro de mercurio para uso rutinario, en posición centrada en el recipiente, hasta la marca de inmersión parcial o hasta una graduación apropiada si el termómetro es de inmersión total. Imprime ligeros movimientos circulares por lo menos durante 1 min hasta que la lectura del termómetro se estabilice. Realiza tres mediciones de esta muestra. Nuevamente efectúa tres mediciones con otra porción de muestra y registre en la hoja de campo como muestra duplicada. Si la temperatura del cuerpo de agua o de la descarga es apreciablemente mayor o menor que la del ambiente (diferencia de temperatura superior a 5°C) se emplea un termo para proporcionar el aislamiento térmico, a este equipo también se le conoce como vaso Dewar.



- Se considera materia flotante cualquier sustancia sólida de una muestra de agua residual y residual tratada retenida en una malla de acero inoxidable de 2.8 a 3 mm de abertura. Debe tomarse un mínimo de 3 L de muestra con la cubeta y hacerlos pasar por la malla, teniendo cuidado que la materia flotante que sobrenada quede atrapada en dicha malla. Arrastrar con espátula o agitador hacia la malla cualquier

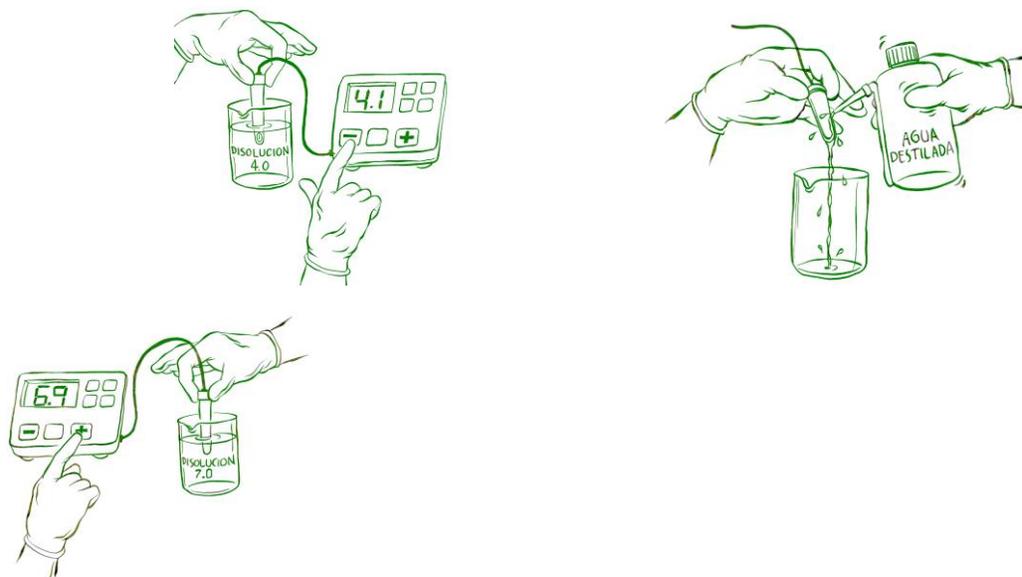
sustancia que quedará sobre la superficie de la muestra que se está vertiendo o aquella adherida a las paredes del recipiente.



Malla para materia flotante

- Inmediatamente después de filtrar la muestra, se procede al examen de la malla. El informe depende de la presencia o ausencia de materia flotante retenida en la malla. Reportar como ausencia de materia flotante, si al examinar la malla no se observa ninguna partícula retenida o reportar como presencia de materia flotante, si al revisar visualmente la malla se observan partículas retenidas.
- Para calibrar el pHmetro el Coordinador “D” o el ayudante de muestreo toma la lectura de pH con papel indicador para conocer el rango de calibración a realizar, anotando en el registro de campo. Con las disoluciones buffer realiza la calibración del pH metro
- Enseguida pasa cada una de las cubetas de muestreo una cantidad representativa de muestra a vasos de precipitados de 100 mL y toma tres lecturas de pH y se debe anotar en la bitácora de campo por duplicado.
- Se debe medir la muestra control que puede ser un material de referencia certificado de diferente lote al de la calibración, utilizando

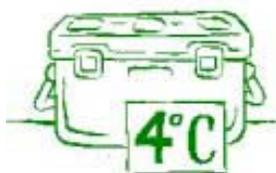
disoluciones buffer preparadas en laboratorio o disoluciones caducas verificadas con periodicidad.



- Para calibrar el conductímetro de campo el Coordinador “D” o el ayudante de muestreo calibra con disolución de conductividad certificada.
- De cada una de las cubetas de muestra representativa pasa 100 mL de muestra en dos vasos de precipitados respectivamente o probeta de plástico y se introduce el electrodo en la muestra previamente lavado con agua destilada y enjuagado, toma tres lecturas de conductividad de cada vaso y anota en el registro de campo.
- Mide la muestra control que puede ser un material de referencia certificado de diferente lote al de la calibración, puede utilizar disoluciones de conductividad preparadas en laboratorio o disoluciones caducas verificadas con periodicidad.
- Una vez realizado estas mediciones, vaciará la muestra recolectada en los diferentes recipientes preparados para las pruebas que se realizan

en el laboratorio, según tabla de muestreo (anexo 4). Las muestras duplicadas se deberán recolectar de acuerdo al programa de análisis.

- Adiciona el preservativo adecuado para la conservación de las muestras y las coloca en la hielera para su traslado al laboratorio. La hielera cuenta con un termómetro para verificar que las muestras se encuentran de 0 a 4°C.



- La muestra para DQO se tomará de la siguiente manera: se sumerge la botella de DQO en la cubeta muestreo, dejando salir las burbujas de aire.
- Cadena de custodia.-El ayudante de muestreo y Coordinador "D" al llegar al laboratorio analítico, avisan a los analistas involucrados en la realización de pruebas, registrando la hora de llegada al laboratorio en la bitácora de recepción de muestras, este entrega las muestras al probador analítico quien firma de recibido la hoja de custodia una vez que verificó que la preservación fue adecuada

Bitácora de Muestreo (Anexo 4)

### 3.3 MEDICIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA MÉTODO DE REFLUJO ABIERTO

#### 3.3.1 Materiales y Recursos

REACTIVOS	Material/ Equipo	Vol.
Agua destilada	Piseta	1000 mL
<b>Disolución de Ácido Sulfúrico= 4 mol/L</b>  Agregar a aproximadamente 500 mL de agua, 220 mL de ácido sulfúrico ( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ) en porciones y con precaución. Dejar enfriar y diluir a 1000 mL.	Matraz Volumétrico	1000 mL
	2 probetas	100 mL
<b>Disolución de sulfato de plata – ácido sulfúrico</b>  Agregar 10 g de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) a 35 mL de agua. Agregar en porciones 965 mL de ácido sulfúrico ( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ). Dejar 1 ó 2 días para su disolución. Se facilita la solubilización mediante agitación.	Vidrio de reloj	
	Espátula	
	Matraz Volumétrico	1000 mL
	Probeta	100 mL
<b>Dicromato de potasio (alta concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique),</b>	Probeta	100 mL
	Estufa	105° C

<p><b><math>c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.040 \text{ mol/L}</math>.</b></p> <p>Agregar, con precaución, 100 mL de ácido sulfúrico (<math>\rho = 1.84 \text{ g/mL}</math>). Dejar enfriar y agregar 11.768 g de dicromato de potasio, secado a <math>105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}</math> por 2 h y disolver. Transferir la disolución a un matraz volumétrico y diluir a 1 000 mL.</p> <p>La disolución es estable, al menos, durante 12 meses.</p>	Vidrio de Reloj	
	Espátula	
	Matraz Volumétrico	1000 mL
<p><b>Dicromato de potasio (baja concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique),</b></p> <p><b><math>c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0040 \text{ mol/L}</math>.</b></p> <p>Agregar, con precaución, 100 mL de ácido sulfúrico (<math>\rho = 1,84 \text{ g/mL}</math>). Dejar enfriar y agregar 1.1768 g de dicromato de potasio, secado a <math>105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}</math> por 2 h y disolver. Transferir la disolución a un matraz volumétrico y diluir a 1 000 mL.</p> <p>La disolución es estable, al menos, durante 12 meses.</p>	Probeta	100 mL
	Estufa	$105^\circ \text{ C}$
	Vidrio de Reloj	
	Espátula	
	Matraz Volumétrico	1000 mL
<p><b>Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración alta), disolución valorada,</b></p> <p><b><math>c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.12 \text{ mol/L}</math>.</b></p> <p>Disolver 47 g de sulfato ferroso amoniacal</p>	Espátula	
	Vidrio de Reloj	
	Probeta	25 mL

<p>hexahidratado en agua.</p> <p>Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (<math>\rho = 1.84 \text{ g/mL}</math>).</p> <p>Enfriar y diluir con agua a 1000 mL.</p>	<p>Matraz volumétrico</p>	<p>1000 mL</p>
<p><b>Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración baja), disolución valorada, <math>c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.012 \text{ mol/L}</math>.</b></p> <p>Disolver 4.7 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado en agua.</p> <p>Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (<math>\rho = 1.84 \text{ g/mL}</math>).</p> <p>Enfriar y diluir con agua a 1000 mL.</p>	<p>Espátula</p>	
	<p>Vidrio de Reloj</p>	
	<p>Probeta</p>	<p>25 mL</p>
	<p>Matraz volumétrico</p>	<p>1000 mL</p>
<p><b>Hidrogenoftalato de potasio (biftalato de potasio), disolución de material de referencia, <math>c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 0.002 \text{ mol/L}</math>.</b></p> <p>Pesar y disolver 0.425 g de hidrogenoftalato de potasio, secado a <math>105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}</math>, en agua y diluir a 1000 mL.</p> <p>La disolución tiene un valor teórico de <math>\gamma(\text{DQO})</math> de 500 mg/L.</p> <p>Esta disolución es estable durante, al menos, seis meses si se almacena a <math>4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}</math> aproximadamente.</p>	<p>Estufa</p>	
	<p>Vidrio de Reloj</p>	
	<p>Espátula</p>	
	<p>Matraz Volumétrico</p>	<p>1000 mL</p>
<p><b>Ferroín, disolución indicadora.</b></p>	<p>Vidrio de Reloj</p>	

Disolver 0.7 g de sulfato de hierro heptahidratado (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ó 1 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado, $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en agua.  Agregar 1.50 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y agitar hasta su disolución. Diluir a 100 mL.	Espátula	
	Matraz Volumétrico	100 mL

MATERIAL PARA PRUEBA			
REFLUJO		TITULACIÓN	
Parrilla de Calentamiento	1	Bureta 10 mL	2
Condensadores	4		
Matraz Erlenmeyer con cuello esmerilado	250 mL		
Perlas de ebullición			

### 3.3.2 METODOLOGÍA

Transferir 10 mL de la muestra al matraz de reacción, añadir aproximadamente 0.4 g de sulfato de mercurio (II) y añadir 5 mL de la disolución de dicromato de potasio. Agregar perlas de ebullición a la porción de prueba y mezclar bien. Analizar un blanco de prueba.

Lentamente añadir 15 mL de la mezcla sulfato de plata-ácidosulfúrico (véase 5.2) e inmediatamente después insertar el matraz al condensador.

Titular el exceso de dicromato de potasio con sulfato ferroso amoniacal adicionando 1 ó 2 gotas de ferroín como indicador

Dejar enfriar el matraz y enjuagar el condensador con una pequeña cantidad de agua. Separar el condensador y diluir la mezcla de reacción a 75 mL

Titular el exceso de dicromato de potasio con sulfato ferrosoamoniacal (véase 5.4.1 ó 5.4.2) adicionando 1 ó 2 gotas de ferroín (véase 5.6) como indicador hasta el vire

Bitácora de Resultados (Anexo 5)

### 3.4 DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE TUBO SELLADO A PEQUEÑA ESCALA

#### 3.4.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

REACTIVOS	PREPARACIÓN
Agua (Conductividad máxima 5.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C y pH de 5.0 a 8.0.)	Destilador Automático de Agua con una conductividad 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C
Dicromato de potasio, disolución de referencia certificada (donde aplique), $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.10 \text{ mol/L}$ (intervalo de hasta 1 000 mg/L de DQO-TS).	<p>Disolver (29.418 <math>\pm</math> 0.005) g de dicromato de potasio (secado a 105 °C por 2 h <math>\pm</math> 10 min) en aproximadamente 600 mL de agua en un vaso de precipitado.</p> <p>Agregar cuidadosamente 160 mL de ácido sulfúrico concentrado con agitación. Dejar enfriar y diluir a 1 000 mL en un matraz volumétrico.</p> <p>La disolución es estable al menos por seis meses.</p>
Ácido sulfúrico concentrado, $\gamma$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 1.84 g/mL.	

<p>Ácido sulfúrico diluido, <math>c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4</math> mol/L.</p>	<p>A un vaso que contenga aproximadamente 500 mL de agua, añadir cuidadosamente con agitación, <math>(220 \pm 10)</math> mL de ácido sulfúrico concentrado. Dejar enfriar y diluir a <math>(1\ 000 \pm 10)</math> mL en una probeta.</p> <p>Almacenar en un frasco de vidrio.</p>
<p>Ácido sulfúrico diluido, <math>c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8</math> mol/L.</p>	<p>A un vaso que contenga <math>(180 \pm 2)</math> mL de agua, añadir cuidadosamente con agitación, <math>(20 \pm 1)</math> mL de ácido sulfúrico concentrado</p>
<p>Disolución de sulfato de mercurio (II), <math>c(\text{HgSO}_4) = 1.35</math> mol/L.</p>	<p>Disolver <math>(80 \pm 1)</math> g de sulfato de mercurio grado reactivo en <math>(200 \pm 2)</math> mL de ácido sulfúrico diluido</p>
<p>Sulfato de plata en ácido sulfúrico, <math>c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0.038\ 5</math> mol/L.</p>	<p>Disolver <math>(24.0 \pm 0.1)</math> g de sulfato de plata en 2 L de ácido sulfúrico concentrado. Almacenar en botella de vidrio oscuro protegido de la luz directa del sol. La disolución es estable por doce meses.</p>
<p>Reactivos premezclados preparados (con un intervalo de DQO-TS de hasta 1 000 mg/L).</p>	<p>Colocar <math>(0.50 \pm 0.01)</math> mL de dicromato de potasio en tubos de digestión individuales. Agregar con cuidado <math>(0.20 \pm 0.01)</math> mL de disolución de sulfato de mercurio (II), seguido de</p>

	(2.50 ± 0.01) mL de sulfato de plata.  Agitar cuidadosamente y a continuación, tape los tubos. Deje reposar una noche para enfriar. Agitar de nuevo antes de su uso.
--	--

### **Reactivos para detección espectrofotométrica**

- **Disolución madre de referencia de concentración de masa de ftalato ácido de potasio (KHP) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (COOH) (COOK)], y (DQO-TS) de 10 000 mg/L.**

Disolver (4.251 ± 0.002) g de ftalato hidrógeno de potasio, previamente secado a (105 ± 5) °C durante 2 h ± 10 min, en aproximadamente 350 mL de agua (véase 6.1). Diluir con agua a 500 mL en un matraz volumétrico.

Almacenar la disolución en refrigeración de 2 °C a 8 °C y preparar nuevas disoluciones cada mes. Una alternativa para el almacenamiento por refrigeración es añadir 2 mL de ácido sulfúrico diluido, antes de diluir a 500 mL, para inhibir la degradación microbológica. Esta disolución, si es almacenada adecuadamente, en un frasco de vidrio ámbar y en refrigeración de 2 °C a 8 °C, puede durar al menos un año.

- **Disoluciones de referencia para calibración instrumental, con valores de concentración de masa y (DQO-TS) de 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L y 1 000 mg/L.**

Diluir, por separado, 20 mL, 40 mL, 60 mL, 80 mL y 100 mL de la disolución madre de referencia de concentración de masa de 10 000 mg/L, con 4 mL de ácido sulfúrico diluido (véase 6.4.2) a 1 000 mL con agua.

Almacenar estas disoluciones de 2 °C a 8 °C y prepare nuevas disoluciones cada mes (cuando aplique).

Para un intervalo bajo de concentración de masa [por ejemplo, hasta 150 mg/L (O)], pueden prepararse disoluciones de calibración de 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L y 150 mg/L.

Almacenar estas disoluciones de 2 °C a 8 °C y preparar nuevas disoluciones cada mes.

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

- **Disolución indicadora de sulfato de hierro (II) fenantrolina (ferroína)**
  - Disolver (3.5 ± 0.1) g de sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 mL de agua
  - Agregar (7.4 ± 0.1) g de 1,10-fenantrolina monohidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y agitar hasta disolver.

La disolución es estable por lo menos un mes.

- **Disolución de sulfato de amonio y hierro (II) (FAS), aproximadamente, c  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,075 \text{ mol/L}$ .**
  - Disolver (30.0 ± 0.5) g de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en aproximadamente 200 mL de agua.
  - Agregar cuidadosamente (20.0 ± 0.5) mL de ácido sulfúrico concentrado
  - Enfriar y diluir con agua a 1 000 mL en un matraz volumétrico.
  - Preparar cada semana (cuando aplique) y valorar el día de uso.

- Diluir  $(0.5 \pm 0.01)$  mL de  $0,1$  mol/L de dicromato de potasio a aproximadamente 5 mL con ácido sulfúrico diluido. Titular esta disolución con el sulfato de amonio y hierro (II), usando una gota de ferroína como indicador.

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

Donde:

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

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

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

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

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

$v = 6$

- **Disolución de nitrato de plata,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$  mol/L.**
  - Disolver  $(17.0 \pm 0.1)$  g de nitrato de plata en 1 000 mL de agua
  - Almacenar en botella de vidrio ámbar (oscuro).
  - Esta disolución es estable por seis meses.

- **Disolución de cromato de potasio,  $[K_2CrO_4]$ , (5 % volumen masa)**
  - Disolver  $(5.0 \pm 0.1)$  g de cromato de potasio en  $(100 \pm 1)$  mL de agua
  - Agregar nitrato de plata por goteo para producir un precipitado ligeramente rojo de cromato de plata. Filtrar esta disolución.
  - Esta disolución es estable hasta un año.

### 3.4.2 EQUIPO Y MATERIALES

- Aparatos para la etapa de digestión
- Placas de calentamiento, capaz de mantener una temperatura de  $(150 \pm 5)$  °C sin causar sobrecalentamiento local a los contenidos de los tubos que estén siendo probados.
- Tubos de digestión, fabricados de vidrio resistente al ácido, capaces de resistir una presión de 600 kPa a 150 °C ( longitud de 185 mm, diámetro externo de 14 mm y grosor de pared de 1mm) o los disponibles comercialmente.
- Pipeta, capaz de dispensar  $(2.00 \pm 0.02)$  mL.
- Aparato de detección espectrofotométrica
- Espectrofotómetro, con capacidad de medición a  $(600 \pm 20)$  nm.
- Aparato para la detección por titulación
- Bureta, por ejemplo, de 10 mL con graduaciones de 0.02 mL, o titulador digital, por ejemplo, con una resolución de 0.02 mL o mejor (para titular muestras digeridas turbias de los tubos sellados).
- Agitador magnético para titulación
- Barra de agitación y recuperador de barra de agitación

## PREPARACIÓN DE LOS TUBOS Y ARRANQUE DEL INSTRUMENTO

Verificación de los tubos para su desempeño óptico (cuando la absorbancia se mide directamente en el tubo de digestión). Tomar una muestra aleatoria de 5 tubos a 10 tubos vacíos de un lote previo a su preparación. Agregar 5 mL de agua cada tubo.

Colocar las tapas y asegurar que no haya burbujas de aire visibles (golpear gentilmente para eliminar cualquier burbuja de aire).

Utilizando el espectrofotómetro, medir los valores de absorbancia a una longitud de onda de 600 nm . Dichos valores no habrán de diferir entre ellos por más de 0,005 unidades de absorbancia.

### **3.4.3 METODOLOGÍA**

#### **Etapa de digestión**

- Inspeccione con cuidado todos los tubos nuevos sellados de digestión para ver si tienen algún defecto. Verificar si la disolución en el tubo muestra alguna traza de color verde; si es así, rechace el tubo.
- Encender la placa de calentamiento y precalentar a 150 °C.
- Quitar la tapa del tubo de digestión
- Agitar vigorosamente y homogenizar la muestra e inmediatamente pipetear 2.00 mL de la muestra en el tubo de digestión. Para cualquier muestra que se prevé que tenga un valor de DQO-TS mayor a 1 000 mg/L, pipetear en el tubo de digestión 2.00 mL de una porción de la muestra diluida apropiadamente. Llevar a cabo una determinación de blanco utilizando agua con cada lote de análisis.
- Colocar la tapa firmemente y mezclar el contenido invirtiendo suavemente el tubo varias veces.
- Limpiar el exterior del tubo con un papel suave.
- Colocar el tubo en la placa de calentamiento.
- Reflujar el contenido a 150 °C durante 2 h ± 10 min.
- Retirar los tubos de la placa de calentamiento y dejar enfriar a 60 °C o menos. Mezclar el contenido invirtiendo cuidadosamente cada tubo varias veces

mientras permanezcan calientes. Después, dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente antes de medir la absorbancia.

### **Detección Espectrofotométrica UV-VIS**

- Si las muestras digeridas enfriadas son claras (por ejemplo ausencia de cualquier turbiedad visible), medir la absorbancia a 600 nm utilizando el espectrofotómetro. Los resultados obtenidos mediante lectura directa del instrumento o por comparación contra la gráfica de calibración
- Si alguna de las muestras digeridas enfriadas se muestran turbias, centrifugar a  $(4\ 000 \pm 200)$  durante  $(5.0 \pm 0.5)$  min. Si la disolución de digestión ya no es turbia, medir la absorbancia a 600 nm utilizando el espectrofotómetro UV-VIS

### **Determinación mediante titulación**

- Retirar cuidadosamente la tapa del tubo que contenga la muestra digerida. Enjuagar las paredes internas con menos de 1 mL de agua o, en vez de ello, transfírela cuantitativamente a un recipiente adecuado.
- Mientras agita, agregar una gota de la disolución indicadora de ferroina. Si el color de la disolución inmediatamente cambia de azul-verde a naranja-café, el valor de concentración de masa de DQO-TS de la muestra original estará por arriba del intervalo del método. La muestra deberá entonces ser diluida y la digestión, repetida.
- Si el color permanece verde lima, titular la muestra con FAS mientras agita hasta que el color de la muestra cambie drásticamente de azul verdoso a naranja-café. Registrar el volumen de FAS gastado ( $V_2$  mL). Después, titular un blanco digerido utilizando agua en vez de una muestra de prueba y registrar el volumen de FAS gastado ( $V_1$  mL).
- Transferir la muestra al tubo de digestión. Volver a tapar el tubo y desechar de acuerdo a los procedimientos del laboratorio analítico.



Estudios de Repetibilidad y  
Reproducibilidad  
  
(Aseguramiento de la Calidad)  
303-42200-RIT-029-005

No. DOCUMENTO:  
303-42200-IT-029  
EMISIÓN: 2013-09-03  
REVISIÓN: 3  
ÁREA EMISORA:  
Superintendencia de Química  
HOJA 1 DE 2

**ENSAYOS DE APTITUD INTERNOS**  
**(ESTUDIOS DE REPETIBILIDAD - REPRODUCIBILIDAD *r* & *R*)**

**Ensayo:** NMX-AA-030-SCFI-2012 Demanda química de oxígeno Reflujo Abierto **Fecha:** 2015-04-11

**Precisión:** Repetibilidad ASTM 2.49

**Analista 1:** ARMINDA ROMAN LOYA

Reproducibilidad ASTM 4.99

**Analista 2:** MARIEL CASTREJON GALICIA

**Material de**

**Referencia:** Biftalato de Potasio Marca: Reactivos Productos Quimicos Lote: 6568R Pureza: 99,5-100%

**Equipo:** NO APLICA

**Datos experimentales integrales**

Corrida	Resultado Analista 1	Resultado Analista 2	Sesgo Analista 1	Sesgo Analista 2	Sesgo entre Analistas	Limite Superior Repet.	Limite Inferior Repet.	Limite Superior Reprod.	Limite Inferior Reprod.	Observaciones
1	69	71	0.0311	-1.8889	-1.9200	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
2	71	70	-1.4089	-0.9289	0.4800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
3	70	70	-0.4489	-0.4489	0.0000	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
4	69	68	0.5111	0.9911	0.4800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
5	72	69	-2.3689	0.5111	2.8800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
6	73	70	-3.8089	-0.4489	3.3600	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
7	71	67	-1.4089	2.4311	3.8400	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
8	69	69	0.0311	0.5111	0.4800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
9	68	67	1.4711	1.9511	0.4800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión
10	67	67	1.9511	2.4311	0.4800	2.4931	-2.4931	4.9861	-4.9861	Dentro de precisión

<b>Media</b>	69.676	68.626
<b>D.E.</b>	1.74979	1.46642
<b>C.V.%</b>	2.51	2.14

**Criterio de aceptación :** **C.V. < 3,0 %**  
**Valor Estadísticamente Aceptado:** **69** Media robusta

Precisión	Permitida	Obtenida	Estatus
<b>Repetibilidad</b>	2.5	1.3	<b>Satisfactorio</b>
<b>Reproducibilidad</b>	5.0	1.4	<b>Satisfactorio</b>

<b>Mariel Castrejón Galicia</b>		<b>Ing. Arminda Román Loya</b>	
Elaboró		Supervisa	



**Estudios de Repetibilidad y Reproducibilidad**  
**(Aseguramiento de la Calidad)**  
**303-42200-RIT-029-005**  
**REGISTRO 5**

No. DOCUMENTO:  
 303-42200-IT-029  
 EMISIÓN: 2013-09-03  
 REVISIÓN: 3  
 ÁREA EMISORA:  
 Superintendencia de Química  
 Laboratorio Analítico  
 HOJA 2 DE 2

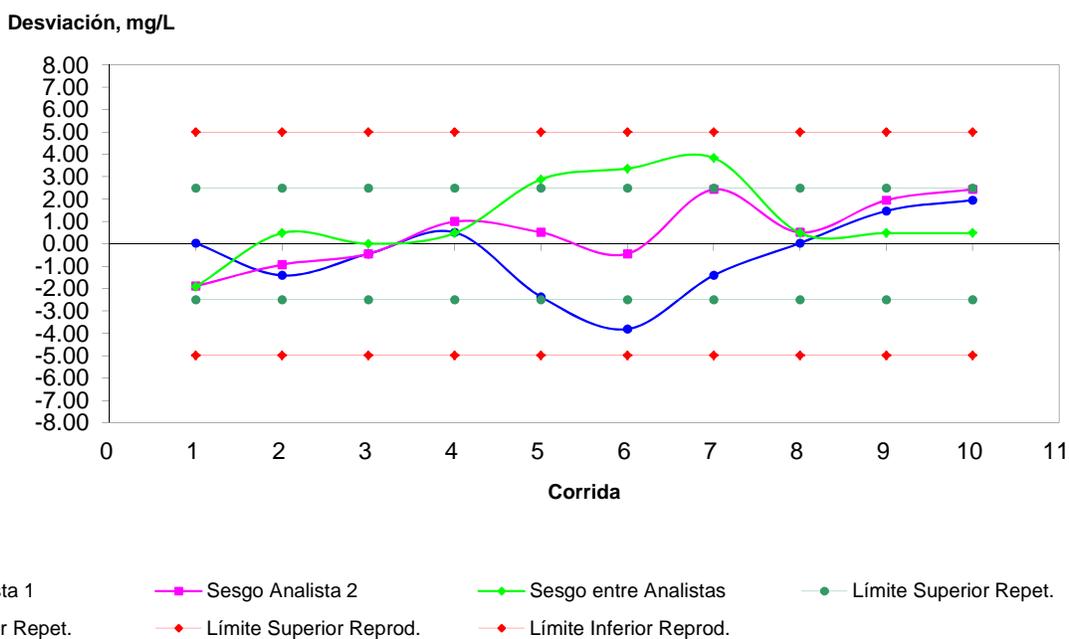
**ENSAYOS DE APTITUD INTERNOS**  
**(ESTUDIOS DE REPETIBILIDAD - REPRODUCIBILIDAD - r & R)**

**Ensayo:** NMX-AA-030-SCFI-2012 Demanda química de oxígeno Reflujo Abierto **Fecha:** 2015-04-11

<b>Precisión:</b>	Repetibilidad ASTM	2.49	%	<b>Analista 1:</b> ARMINDA ROMAN LOYA
	Reproducibilidad ASTM	4.99	%	

**Material de** Biftalato de Potasio **Marca:** Reactivos Productos Quimicos **Lote:**6568R **Pureza:**99,5-100%  
**Equipo:** NO APLICA

**Gráfico de Control**



<b>Mariel Castrejón Galicia</b>		<b>Ing. Arminda Román Loya</b>	
Elaboró		Supervisa	



Limites de Detección y Cuantificación  
303-42200-RIT-029-003  
REGISTRO 3

No. DOCUMENTO:  
303-42210-IT-029  
EMISIÓN: 2013-09-03  
REVISIÓN: 3  
ÁREA EMISORA:  
Superintendencia de Química  
HOJA 1 DE 1

Fecha: 2015-04-11

Prueba: NMX-AA-030-SCFI-2012 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Analista: Mariel Castrejon Galicia

Aplica: SI APLICA

### LÍMITE DE DETECCIÓN

Límite de detección por comparación de blanco con blanco enriquecido:

Corrida	Blanco, mg/L	Blanco enriquecido, mg/L
1	0.0	10.56
2	0.0	9.60
3	0.0	10.08
4	0.0	10.56
5	0.0	10.08
6	0.0	10.08
7	0.0	9.60
8	0.0	10.08
9	0.0	9.60
10	0.0	10.08

Media del Blanco = **0.00**

Desviación estándar del Blanco enriquecido = **0.35**

L.D. = **1.06**       $L.D. = \bar{x}_B + 3S$

### LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

L.C. = **13.6**       $L.C. = \bar{x}_{BE} + 10S$

Nota: El blanco se corre con los solventes utilizados y el blanco enriquecido con una pequeña cantidad de muestra.

Mariel Castrejón Galicia

Ing. Arminda Román Loya

Elaboró

Supervisa

### VALIDACION DEL METODO

Fecha: 2015-04-11

Prueba: NMX-AA-030-SCFI-2012 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Analista: Mariel Castrejon Galicia

Aplica: SI APLICA

### RECOBRO

Recobro por muestra problema y criterios de aceptación de International Conference on Harmonization (ICH):

Corrida	Muestra problema, mg/L	Recobro, %	Observación
1	69	99.80	Cumple
2	71	100.80	Cumple
3	70	100.00	Cumple
4	69	98.06	Cumple
5	72	102.17	Cumple
6	73	104.23	Cumple
7	71	100.80	Cumple
8	69	98.74	Cumple
9	68	96.69	Cumple
10	67	96.00	Cumple

Media =	70
Desviación estándar =	1.7
C. de V. =	2.5

$$Re\ cobro = \frac{Cantidad\_recuperada}{Valor\_convencionalmente\_verdadero} \times 100$$

Valor convencionalmente verdadero =	70.0
-------------------------------------	------

Criterios de aceptación:	CV, % <	3
	Recobro, % >	95
	Recobro, % <	105

Mariel Castrejón Galicia

Ing. Arminda Román Loya

Elaboró

Supervisa

**VALIDACION DEL METODO**

Fecha: 2015-04-11

Prueba: NMX-AA-030-SCFI-2012 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Analista: Mariel Castrejón Galicia

Aplica: SI APLICA

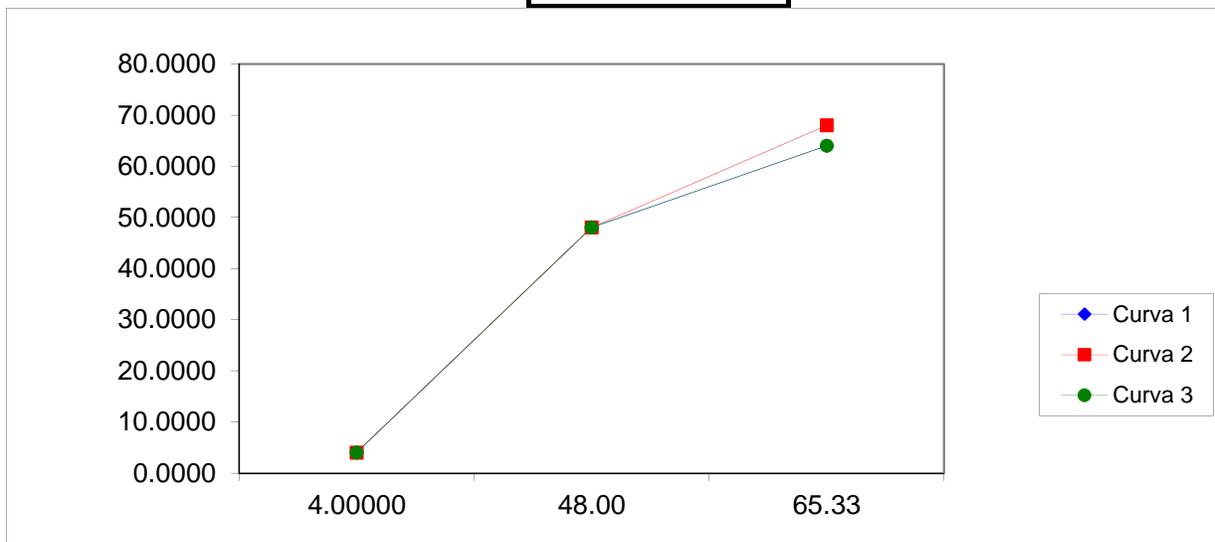
**LINEALIDAD**

Corrida	Muestra problema 1, mg/L	Muestra problema 2, mg/L	Muestra problema 3, mg/L	Coefficiente de Correlación
Curva 1	4.0000	48.0000	64.00	0.999851
Curva 2	4.0000	48.0000	68.00	0.999465
Curva 3	4.0000	48.0000	64.00	0.999851

Media =	4.00000	48.00	65.33
Desviación estándar =	0.0000000	0.0000	2.3094
C. de V., % =	0.00	0.00	3.53

Valor convencionalmente verdadero =	4.00000	48.00	65.33
-------------------------------------	---------	-------	-------

Criterio de Aceptación	Coefficiente de correlación mayor de 0.98
------------------------	---



Mariel Castrejón Galicia

Ing. Arminda Román Loya

Elaboró

Supervisa

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

Fecha: \_\_\_\_\_

Método de prueba: DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES TRATADAS

Unidades: mg/L

Muestra de Control: Bifalato de Potasio Marca: Reactivos Productos Quimicos Lote:6568R Pureza:99,5-100%

Analista 1: Mariel Castrejon Galicia

Analista 2: Adrianan Martinez Becerra

Analista 3: Arminda Roman Loya

### FUENTES DE INCERTIDUMBRE

#### INCERTIDUMBRE TIPO A : Operadores y su interacción con el equipo e instrumentos.

Corrida	Analista 1	Corrida	Analista 2	Corrida	
1	69	11	71	21	
2	71	12	70	22	
3	70	13	70	23	
4	69	14	68	24	
5	72	15	69	25	
6	73	16	70	26	
7	71	17	67	27	
8	69	18	69	28	
9	68	19	67	29	
10	67	20	67	30	

Grados de libertad (n) = 20

Media = 69

Desviación estándar (S) = 1.6620

t-Student n-1 grados de libertad al 68.27 % (t) = 1.018

Incertidumbre Tipo A ( $U_A$ ) = +/- 0.3783 mg/L  
0.5470 %

$$U_A = \frac{S * t}{\sqrt{n}}$$

#### INCERTIDUMBRE TIPO B : Fuentes de incertidumbre por instrumentos.

Fuente 1: Balanza Analítica LA-144

Unidades: mg

Media = 300 mg

Resolución = 0.000100

$$U_r = \frac{r}{\sqrt{3}}$$

$U_r = +/-$  0.000 mg  
0.000 %

Exactitud (Desviación) = 0.2000

$$U_e = \frac{e}{\sqrt{6}}$$

$U_e = +/-$  0.082 mg  
0.027 %

U de calibración = +/- 0.0000

$$U_c = \frac{U_c}{k}$$

$U_c = +/-$  0 mg  
0.0000 %

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

Método de prueba: DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES TRATADAS

### INCERTIDUMBRE TIPO B : Fuentes de incertidumbre por instrumentos.

**Fuente 2: Bifalato de potasio**

Unidades: mg/L

Media = 100 mg/L

Resolución = 0.00

Ur = +/- 0.000 mg/L  
0.000 %

Exactitud (Desviación) = 0.1000

Ue = +/- 0.041 mg/L  
0.041 %

U de calibración = +/- 0.00000

Uc = +/- 0.000 mg/L  
0.0000 %

**Fuente 3: Matraz volumetrico de 1000 mL 30-01C ( preparación estandar )**

Unidades: mL

Media = 1000.0000 mL

Resolución = 0.0000

Ur = +/- 0.000000 mL  
0.00000 %

Exactitud (Desviación) = 0.3000

Ue = +/- 0.122474 mL  
0.012247 %

U de calibración = +/- 0.28000

Uc = +/- 0.14 mL  
0.01400 %

**Fuente 4: Pipeta 50 ml 30-02C alicuota**

Unidades: mL

Media = 50 mL

Resolución = 0.0000

Ur = +/- 0.000000 mL  
0.00000 %

Exactitud (Desviación) = 0.0000

Ue = +/- 0.000000 mL  
0.000000 %

U de calibración = +/- 0.03800

Uc = +/- 0.019 mL  
0.03800 %

**Fuente 5: matraz volumetrico de 500 MI 30-03c**

Unidades: ml	Media = 500 ml
Resolución = 0.000100	Ur = +/- 0.000 ml 0.000 %
Exactitud (Desviación) = 0.4000	Ue = +/- 0.163 ml 0.033 %
U de calibración = +/- 0.32	Uc = +/- 0.16 ml 0.0320 %

**Fuente 6: Pipeta 10 mL alicuota 30-04C**

Unidades: mL	Media = 10 mL
Resolución = 0.00	Ur = +/- 0.000 mL 0.000 %
Exactitud (Desviación) = 0.0800	Ue = +/- 0.033 mL 0.327 %
U de calibración = +/- 0.08	Uc = +/- 0.04 mL 0.4000 %

**Fuente 7: Bureta de 10**

Unidades: mL	Media = 10 mL
Resolución = 0.05	Ur = +/- 0.029 mL 0.289 %
Exactitud (Desviación) = -0.0061	Ue = +/- -0.002 mL -0.025 %
U de calibración = +/- 0.0022	Uc = +/- 0.0011 mL 0.0110 %

$$UC = \sqrt{(U_A)^2 + (Ue)^2_1 + (Ur)^2_1 + (Uc)^2_1 + \dots + (Uc)^2_n}$$

**Incertidumbre Combinada (UC) = +/- 0.756 %**

Factor de cobertura para el 95 % de nivel de confianza, k = 2

**Incertidumbre Expandida (UE) = +/- 1.513 %**  $UE = UC * k$   
1.0462 mg/L

ELABORÓ:

REVISÓ:


**ENSAYOS DE APTITUD INTERNOS**  
**(ESTUDIOS DE REPETIBILIDAD - REPRODUCIBILIDAD *r* & *R*)**

**Ensayo:** NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Demanda quimica de oxigeno Tubo Sellado **Fecha:** 2015-09-14

**Precisión:** Repetibilidad ASTM 1.03 **Analista 1:** MARIEL CASTREJON GALICIA

Reproducibilidad ASTM 2.05 **Analista 2:** ARMINDA ROMAN LOYA

**Material de**

**Referencia:** Biftalato de Potasio **Marca:** Reactivos Productos Quimicos **Lote:** 6568R **Pureza:** 99.5-100%

**Equipo:** REACTOR COD HACH

**Datos experimentales integrales**

Corrida	Resultado Analista 1	Resultado Analista 2	Sesgo Analista 1	Sesgo Analista 2	Sesgo entre Analistas	Límite Superior Repet.	Límite Inferior Repet.	Límite Superior Reprod.	Límite Inferior Reprod.	Observaciones
1	71	72	-0.5715	-1.0095	-0.4380	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
2	72	72	-1.0695	-1.2545	-0.1850	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
3	71	71	-0.1275	-0.2125	-0.0850	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
4	70	71	0.6375	0.1065	-0.5310	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
5	71	70	-0.4385	0.4675	0.9060	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
6	70	70	0.7995	0.5205	-0.2790	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
7	71	71	0.0675	0.4245	0.3570	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
8	72	71	-1.0905	0.2445	1.3350	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
9	70	71	0.6165	0.3615	-0.2550	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión
10	70	70	0.7855	0.6805	-0.1050	1.0259	-1.0259	2.0518	-2.0518	Dentro de precisión

<b>Media</b>	70.962	70.891
<b>D.E.</b>	0.73787	0.66347
<b>C.V.%</b>	<b>1.04</b>	<b>0.94</b>

**Criterio de aceptación :** **C.V. < 3.0 %**  
**Valor Estadísticamente Aceptado:** **71** *Media robusta*

Precisión	Permitida	Obtenida	Estatus
<b>Repetibilidad</b>	1.0	0.6	<b>Satisfactorio</b>
<b>Reproducibilidad</b>	2.1	0.4	<b>Satisfactorio</b>

<b>Mariel Castrejón Galicia</b>		<b>Ing. Arminda Román Loya</b>	
Elaboró		Supervisa	

### ENSAYOS DE APTITUD INTERNOS (ESTUDIOS DE REPETIBILIDAD - REPRODUCIBILIDAD - r & R)

**Ensayo:**                      **NMX-AA-030/2-SCFI-2011** Demanda química de oxígeno Tubo Sellado **Fecha:**                      **2015-09-14**

**Precisión:**                       
 Repetibilidad ASTM **1.03** %  
                      
 Reproducibilidad ASTM **2.05** %  
                    

**Analista 1:**                      **MARIEL CASTREJON GALICIA**  
**Analista 2:**                      **ARMINDA ROMAN LOYA**

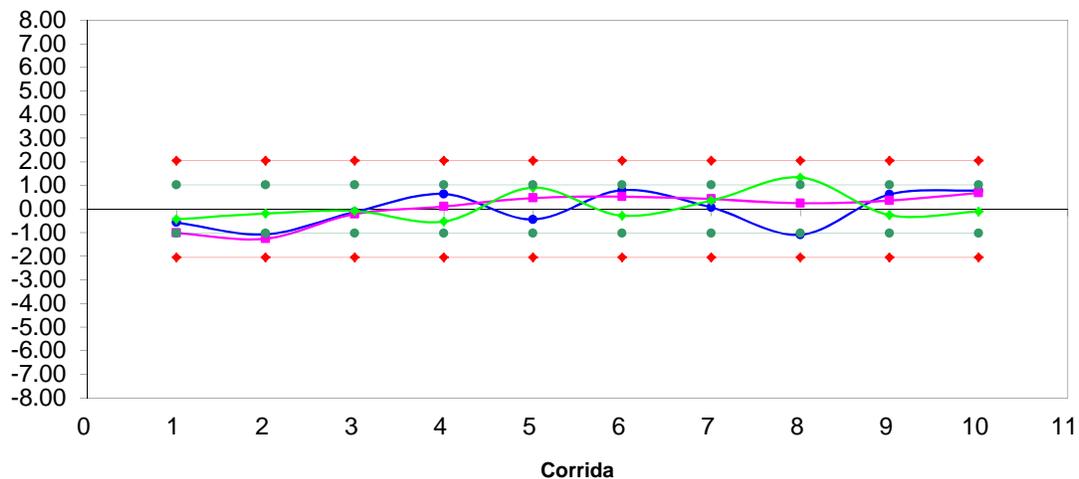
**Material de**

**Referencia:**                      **Bifalato de Potasio** Marca:                      **Reactivos Productos Quimicos** Lote:                      **6568R** Pureza:                      **99.5-100%**

**Equipo:**                      **REACTOR COD HACH**

#### Gráfico de Control

Desviación, mg/L



—●— Sesgo Analista 1     
 —■— Sesgo Analista 2     
 —◆— Sesgo entre Analistas     
 —●— Límite Superior Repet.  
—●— Límite Inferior Repet.     
 —◆— Límite Superior Reprod.     
 —◆— Límite Inferior Reprod.

<b>Mariel Castrejón Galicia</b>		<b>Ing. Arminda Román Loya</b>	
Elabora		Supervisa	

Fecha: 2015-09-14

Prueba: NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno. Tubo Sellado

Analista: Mariel Castrejon Galicia

Aplica: SI APLICA

**LÍMITE DE DETECCIÓN**

Límite de detección por comparación de blanco con blanco enriquecido:

Corrida	Blanco, mg/L	Blanco enriquecido, mg/L
1	0.0	1.83
2	0.0	1.29
3	0.0	1.36
4	0.0	1.61
5	0.0	1.68
6	0.0	1.61
7	0.0	1.78
8	0.0	1.85
9	0.0	1.84
10	0.0	1.85

Media del Blanco = 0.00

Desviación estándar del Blanco enriquecido = 0.21

L.D. = 0.62

**LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN**

L.C. = 3.7

Nota: El blanco se corre con los solventes utilizados y el blanco enriquecido con una pequeña cantidad de muestra.

**VALIDACION DEL METODO**

Fecha:

2015-09-14

Prueba: NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno. Tubo Sellado

Analista: Mariel Castrejon Galicia

Aplica: SI APLICA

**RECOBRO**

Recobro por muestra problema y criterios de aceptación de International Conference on Harmonization (ICH):

Corrida	Muestra problema, mg/L	Recobro, %	Observación
1	71	99.80	Cumple
2	72	102.85	Cumple
3	71	100.00	Cumple
4	70	100.41	Cumple
5	71	101.95	Cumple
6	70	100.18	Cumple
7	71	101.23	Cumple
8	72	102.88	Cumple
9	70	100.44	Cumple
10	70	100.20	Cumple

Media =	71
Desviación estándar =	0.7
C. de V. =	1.0

Valor convencionalmente verdadero =	70.0
-------------------------------------	------

Criterios de aceptación:	C.V. % <	3
	Recobro, % >	95
	Recobro, % <	105

**VALIDACION DEL METODO**

Fecha: 2015-09-14

Prueba: NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno. Tubo Sellado

Analista: Mariel Castrejon Galicia

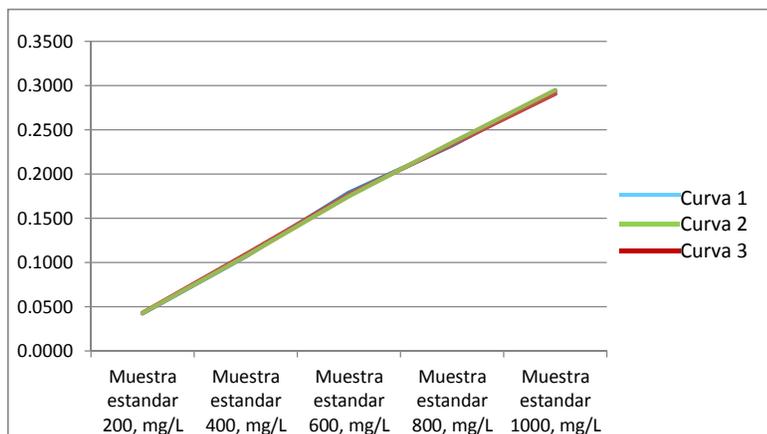
Aplica: SI APLICA

**LINEALIDAD**

Corrida	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Media	Desviacion estandar	C. de V.%	Valor Convencionalmente verdadero
Muestra estandar 200, mg/L	0.0423	0.0429	0.0427	0.0426	0.00031	0.7166	0.046970
Muestra estandar 400, mg/L	0.1067	0.1092	0.1071	0.1077	0.00134	1.2473	0.111000
Muestra estandar 600, mg/L	0.1787	0.1764	0.1749	0.1767	0.00191	1.0834	0.175030
Muestra estandar 800, mg/L	0.2324	0.2334	0.2354	0.2337	0.00153	0.6535	0.230800
Muestra estandar 1000, mg/L	0.2937	0.2907	0.2949	0.2931	0.00216	0.7381	0.293100

Coeficiente de Correlacion=	0.9997	0.9997	0.9998
	Cumple	Cumple	Cumple

<b>Criterio de Aceptacion</b>	coeficiente de correlacion > de 0.98
-------------------------------	--------------------------------------



Mariel Castrejón Galicia		Ing. Arminda Román Loya	
Elabora		Supervisa	

**ENSAYOS DE APTITUD INTERNOS  
PRESICIÓN INTERNA**

<b>Ensayo:</b>	NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Demanda quimica de oxigeno Tubo Sellado				<b>Fecha:</b>	2015-09-14
<b>Precisión:</b>	Repetibilidad ASTM	1.03	<b>Analista 1:</b>	Mariel Castrejon Galicia		
	Reproducibilidad ASTM	2.05	<b>Analista 2:</b>	Arminda Roman Loya		
<b>Material de Referencia:</b>	Bifalato de Potasio	Marca: Reactivos Productos Quimicos	Lote:6568R	Pureza: 99.5-100%		
<b>Equipo:</b>	REACTOR COD MARCA HACH					

y1	y2	yj	y1-yj	y2-yj
71.498	71.936	71.717	-0.219	0.219
71.996	72.181	72.0885	-0.0925	0.0925
71.054	71.139	71.0965	-0.0425	0.0425
70.289	70.82	70.5545	-0.2655	0.2655
71.365	70.459	70.912	0.453	-0.453
70.127	70.406	70.2665	-0.1395	0.1395
70.859	70.502	70.6805	0.1785	-0.1785
72.017	70.682	71.3495	0.6675	-0.6675
70.31	70.565	70.4375	-0.1275	0.1275
70.141	70.246	70.1935	-0.0525	0.0525

SUMA	1.699828
	0.1699828
<b>PRECISIÓN</b>	0.4122897

DIFERENCIA DE MEDIAS	0.072
REPETIBILIDAD	0.0349
DIFERENCIA CRÍTICA	0.1104
EL MÉTODO:	SE ACEPTA

Mariel Castrejon Galicia		Ing. Arminda Roman Loya	
Elabora:		Aprueba:	

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

Fecha: 2014-04-30

Método de prueba: DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES TRATADAS

Unidades: mg/L

Muestra de Control: Biftalato de Potasio    Marca: Reactivos Productos Químicos    Lote:6568R    Pureza:99,5-100%

Analista 1: Mariel Castrejon Galicia

Analista 2: Arminda Roman Loya

### FUENTES DE INCERTIDUMBRE

**INCERTIDUMBRE TIPO A :** Operadores y su interacción con el equipo e instrumentos.

Corrida	Analista 1	Corrida	Analista 2
1	71	11	72
2	72	12	72
3	71	13	71
4	70	14	71
5	71	15	70
6	70	16	70
7	71	17	71
8	72	18	71
9	70	19	71
10	70	20	70

Grados de libertad (n) = 20

Media = 71

Desviación estándar (S) = 0.6839

t-Student n-1 grados de libertad al 68.27 % (t) = 1.018

Incertidumbre Tipo A ( $U_A$ ) = +/- 0.1557 mg/L  
 0.2195 %

**INCERTIDUMBRE TIPO B :** Fuentes de incertidumbre por instrumentos.

Fuente 1: Balanza Analítica LA-144

Unidades: mg

Media = 300 mg

Resolución = 0.000100

$U_r$  = +/- 0.000 mg  
 0.000 %

Exactitud (Desviación) = 0.0000

$U_e$  = +/- 0.000 mg  
 0.000 %

U de calibración = +/- 0.0000

$U_c$  = +/- 0 mg  
 0.0000 %

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

Método de prueba: DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES TRATADAS

### INCERTIDUMBRE TIPO B : Fuentes de incertidumbre por instrumentos.

<b>Fuente 2: Biftalato de potasio</b>		<hr/>	
Unidades: <u>mg/L</u>		Media = <u>100</u> mg/L	
Resolución = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.00"/>		$U_r = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000"/> mg/L	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.000"/> %
Exactitud (Desviación) = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.1000"/>		$U_e = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.041"/> mg/L	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.041"/> %
U de calibración = $\pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.00000"/>		$U_c = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000"/> mg/L	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.0000"/> %
 <b>Fuente 3: Matraz volumetrico de 1000 mL 30-01C ( preparación estandar )</b>		<hr/>	
Unidades: <u>mL</u>		Media = <u>1000.0000</u> mL	
Resolución = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.0000"/>		$U_r = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000000"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.00000"/> %
Exactitud (Desviación) = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.3000"/>		$U_e = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.122474"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.012247"/> %
U de calibración = $\pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.28000"/>		$U_c = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.14"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.01400"/> %
 <b>Fuente 4: Pipeta 50 ml 30-02C alicuota</b>		<hr/>	
Unidades: <u>mL</u>		Media = <u>50</u> mL	
Resolución = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.0000"/>		$U_r = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000000"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.00000"/> %
Exactitud (Desviación) = <input style="width: 100px;" type="text" value="0.0000"/>		$U_e = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000000"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.000000"/> %
U de calibración = $\pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.03800"/>		$U_c = \pm$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.019"/> mL	<input style="width: 100px;" type="text" value="0.03800"/> %

**Fuente 5: matraz volumetrico de 500 MI 30-03c**

Unidades: ml	Media = 500 ml
Resolución = 0.000100	Ur = +/- 0.000 ml 0.000 %
Exactitud (Desviación) = 0.4000	Ue = +/- 0.163 ml 0.033 %
U de calibración = +/- 0.32	Uc = +/- 0.16 ml 0.0320 %

**Fuente 6: Pipeta 10 mL alicuota 30-04C**

Unidades: mL	Media = 10 mL
Resolución = 0.00	Ur = +/- 0.000 mL 0.000 %
Exactitud (Desviación) = 0.0800	Ue = +/- 0.033 mL 0.327 %
U de calibración = +/- 0.08	Uc = +/- 0.04 mL 0.4000 %

**Fuente 7: Bureta de 10**

Unidades: mL	Media = 10 mL
Resolución = 0.05	Ur = +/- 0.029 mL 0.289 %
Exactitud (Desviación) = -0.0061	Ue = +/- -0.002 mL -0.025 %
U de calibración = +/- 0.0022	Uc = +/- 0.0011 mL 0.0110 %

**Incertidumbre Combinada (UC) = +/- 0.566 %**

Factor de cobertura para el 95 % de nivel de confianza, k = 2

**Incertidumbre Expandida (UE) = +/- 1.132 %**  
0.8027 mg/L

ELABORÓ:

SUPERVISA

## CONCLUSIONES

El presente trabajo se enfocó en realizar dos validaciones de técnicas analíticas de laboratorio, para la Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas residuales por reflujo abierto y reflujo cerrado, ya que la Superintendencia de Química establece el compromiso de analizar aplicando métodos normalizados para llevar el control de calidad de los productos petrolíferos, materias primas, aguas naturales, aguas de proceso, residuales y residuales tratadas, siendo un Laboratorio eficiente y competitivo, que cumple con los requisitos de la NMX-EC-17025-INMC-2006, ya que es de gran importancia que un laboratorio demuestre que los resultados de los métodos que utiliza son confiables y que el laboratorio cuenta con la competencia técnica para realizarlo de manera adecuada, considerando sus equipos, instalaciones y su personal analista.

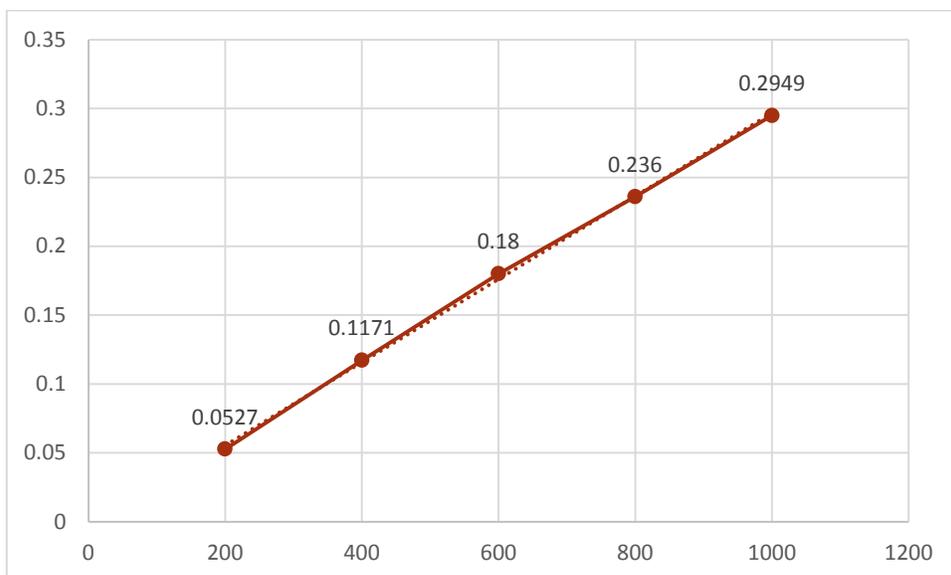
La validación de estos métodos, permitió evaluar y cuantificar experimentalmente los diferentes parámetros, tales como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, precisión, exactitud e incertidumbre, así como las cartas control para la revisión de la calidad de los resultados. Basándonos en los criterios de aceptación establecidos por el método EPA y el Procedimiento para el control de Calidad en el Laboratorio Analítico (NMX-AA-115-SCFI-2001 Criterios generales para el control de calidad de resultados analíticos) podemos concluir que los parámetros evaluados para ambos métodos se encuentran dentro del rango establecido, por lo cual son aceptables.

Al realizar la comparación entre la Norma anterior NMX-AA-030/SCFI-2001 y la que se actualizó NMX-AA-030/SCFI-2012 en donde el mayor cambio es en la cantidad de reactivos y muestra, con las nuevas cantidades, el análisis se vuelve más inestable y no es tan preciso.

Los límites de detección y cuantificación de los métodos se consideran aceptables, teniendo en cuenta los límites mínimos de contaminación permitidos por la legislación y que establece una variación del 1.5% al 10 %

La evaluación de la linealidad en el método espectrofotométrico, demostró correlación, entre la señal dada por el equipo y las concentraciones de las muestras, permitiendo trabajar dentro del rango establecido de concentración.

El Standard Methods establece que para la medición de la Demanda química de Oxígeno DQO, método reflujó cerrado, el rango óptimo de trabajo es 100 y 900 mg/L. Con el fin de confirmar esta información se prepararon varios patrones para cubrir el rango citado en la literatura, luego se hicieron ensayos ampliando los rangos para mejorar el alcance del método de acuerdo a las necesidades del laboratorio.



Como observamos en esta figura iniciamos estableciendo un rango de trabajo donde la concentración que se empleó fue de 200 mg/L a 1000 mg/L obteniendo resultados positivos entre nuestras variables con un coeficiente de correlación lineal de 0.99913 que cumple con lo que establece el método EPA con cinco puntos obtener una  $r = 0.995$  (Anexo 6)

La exactitud de los métodos se estimó en porcentaje de exactitud para patrones y porcentaje de recuperación para muestras. De lo cual se obtuvo un porcentaje de exactitud cercana al 100% y en las muestras se obtuvo un porcentaje de recuperación entre el 95 - 105 %. Estos valores cumplen con los criterios de aceptación definidos para la implementación de métodos en el laboratorio.

En los resultados de Repetibilidad y Reproducibilidad podemos observar que las dos técnicas cumplen con lo que el respectivo método indica, pero el método por reflujo cerrado nos muestra mejores resultados ya que hay una mayor exactitud.

PARAMETRO	DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO			
	REFLUJO ABIERTO		REFLUJO CERRADO	
	Establecida	Obtenida	Establecida	Obtenida
<b>REPETIBILIDAD</b>	2.5	1.3	1	0.6
<b>REPRODUCIBILIDAD</b>	5	1.4	2.1	0.4

Para los límites de detección y cuantificación de igual manera se obtiene resultados más exactos en la técnica de reflujo cerrado ya que tienen mayor precisión con el blanco, esto se debe también a la cantidad de muestra que se utiliza en cada técnica.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la validación de los Métodos de Reflujo Abierto y Reflujo Cerrado se puede concluir que pueden ser aplicados por el Laboratorio Analítico de la Refinería Miguel Hidalgo, ya que aunque el método por reflujo cerrado es más exacto, el método de reflujo abierto también cumple con los criterios de aceptación establecidos.

Al realizar las dos técnicas nos damos cuenta el tiempo que se invierte en cada una de ellas, en donde en la técnica de reflujo abierto el tiempo para realizar la técnica es aproximadamente de cinco horas, en las cuales únicamente por el equipo con el que cuenta el laboratorio, solo se analizan cuatro muestras por lote de análisis, mientras que en la técnica de reflujo cerrado en la cual se utiliza un termoreactor, se pueden analizar 25 muestras en una sola corrida, cabe mencionar que este análisis por la rutina establecida en el laboratorio, se realiza una vez a la semana y al día se necesita analizar ocho muestras para incluir el blanco, la muestra control, la muestra adicionada y las cinco muestras de la semana, por lo tanto podemos decir que el uso de la técnica de reflujo cerrado que además tiene la ventaja que los tubos se compran ya preparados, lo que beneficia en tiempo y uso de reactivos ya que esta técnica se realiza en tres horas

analizando todas las muestras en una sola corrida y el analista tiene menor contacto con los reactivos y todo esto permite implementar la capacidad de análisis mensual de las aguas residuales del emisor de la Refinería.

De igual manera otra de las ventajas que tiene la técnica de Reflujo Cerrado es el contacto de los reactivos con el analista y el Medio Ambiente, que es mínimo comparado con la técnica de Reflujo Cerrado, debido a que la técnica se realiza con tubos cerrados y esto evita que haya contaminación y de esta manera se puede contribuir con la Superintendencia de Química con la Protección y el mejoramiento del Medio ambiente en beneficio de la Comunidad.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NMX-AA-030/1-SCFI-2001 “Medición de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Método de reflujo abierto”
- NMX-AA-030/1-SCFI-2012 “Medición de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Método de reflujo abierto”
- NMX-AA-030/2-SCFI-2011 “Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Método de tubo sellado a pequeña escala”
- Portal de internet de Pemex [www.pemex.mx](http://www.pemex.mx)
- [www.hidritec.com/hidritec/tratamiento-de-aguas-residuales-y-disminucion-de-dqo](http://www.hidritec.com/hidritec/tratamiento-de-aguas-residuales-y-disminucion-de-dqo)
- T. H. Y. Tebutt. Fundamentos de Control de la Calidad del Agua. Limusa, 1990
- Standard methods for the examination of water and waste water, publicado por la APHA, 1995. pp 5-12 a 5-16.
- Jenkins David. Química del Agua. Manual de Laboratorio. Editorial Limusa. México
- NMX-AA-003-1980 Aguas Residuales.- Muestreo
- García Ma. Araceli. Sobaron, Araceli. Comisión de Validación de Métodos Analíticos. Métodos Analíticos. Guía de Validación. Edición 2002
- 303-42200-IT-029 Validación y/o Confirmación de los Métodos de Prueba en la Superintendencia de Química
- Ley Federal de Derechos Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales 2014. Edición 2014

**“TABLA COMPARATIVA DE ACTUALIZACIÓN DE MÉTODOS”**

FECHA: 2014-02-13  
LABORATORIO: Analítico

**MÉTODO:** NORMA: NMX-AA-030/SCFI-2012  
**NOMBRE DEL MÉTODO:** Análisis de Agua – Medición de de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba –Parte 1 – Metodo de reflujo abierto-  
**VERSIÓN ACREDITADA:** NMX-AA-030-SCFI-2001  
**VERSIÓN ACTUALIZADA:** NMX-AA-030-SCFI-2012

SECCIÓN DEL MÉTODO	DESCRIPCIÓN MÉTODO ACREDITADO	DESCRIPCIÓN MÉTODO ACTUALIZADO
PREFACIO	Esta norma incluye un PREFACIO el cual menciona las empresas e instituciones que tuvieron participación en la elaboración de la misma.	La presente Norma mexicana incluye un PREFACIO donde se modifica con respecto a que se integran nuevas empresas e instituciones que participaron en la elaboración de la misma.
0	<p><b>INTRODUCCION</b></p> <p>Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.</p> <p>El método que involucra el uso de dicromato es preferible sobre procedimientos que utilizan otros oxidantes debido a su mayor potencial redox y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras.</p> <p>Se describen dos métodos para la determinación de DQO con dicromato. El método a reflujo abierto es conveniente para aguas residuales en donde se requiera utilizar grandes cantidades de muestra. El método a reflujo cerrado es más económico en cuanto al uso de reactivos, pero requiere una mayor homogeneización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles.</p>	<p>Se actualiza la <b>INTRODUCCIÓN</b> y queda de la siguiente manera:</p> <p>La demanda química de oxígeno (DQO) del agua, medida a través de este método del dicromato, puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales. El grado en el cual los resultados de prueba se aproximan al valor teórico depende principalmente de qué tan completa es la oxidación. Un gran número de compuestos orgánicos se oxidan en una proporción de 90 % a 100 %. Para aguas en las que estos compuestos predominan, tales como las descargas municipales, el valor de DQO es una medida realista de la demanda de oxígeno teórica. Para otro tipo de aguas, que contienen grandes cantidades de ciertas sustancias difíciles de oxidar, bajo las condiciones de prueba, el valor de DQO es una medida pobre de la demanda de oxígeno teórica. Éste puede ser el caso de</p>

		<p>algunas descargas industriales. Por consiguiente, la importancia del valor de DQO dependerá de la composición del agua estudiada. Esto deberá tenerse en cuenta a la hora de evaluar resultados obtenidos por el método especificado en la presente norma mexicana. La norma mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012 es una de dos partes.</p>
<p>1</p>	<p><b>OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN</b> Esta norma mexicana especifica dos métodos para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.</p>	<p>Se actualiza la Sección quedando de la siguiente manera:</p> <p>Esta norma específica un método para la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua. Es aplicable a muestras de aguas naturales crudas no salinas (epicontinentales, subterráneas y pluviales), aguas residuales crudas municipales e industriales y aguas residuales tratadas municipales e industriales mediante método de refluo abierto. Es de aplicación nacional. Es aplicable para muestras con valores de DQO hasta 700 mg/L. El contenido de cloruro no debe exceder los 1 000 mg/L. Una muestra de agua que cumpla con estas condiciones se analiza directamente. Si el valor de DQO excede los 700 mg/L, diluir según aplique. Bajo las condiciones de reacción dadas, los compuestos orgánicos pueden ser oxidados extensamente. Algunos compuestos con elementos estructurales específicos, por ejemplo, núcleo de piridina, compuestos nitrogenados cuaternarios, no se incluyen en esta consideración. Las sustancias hidrófobasvolátiles pueden evaporarse y así escapar a la oxidación. Los compuestos inorgánicos que sufren oxidación bajo las condiciones de reacción son, por ejemplo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Iones bromuro, iones yoduro;</li> <li>- algunos compuestos sulfurados;</li> <li>- iones nitrito, y</li> <li>- algunos compuestos metálicos.</li> </ul> <p>Por otra parte, ciertos compuestos pueden</p>

		<p>reaccionar como agentes oxidantes bajo las condiciones de reacción. Estas circunstancias deberán tomarse en cuenta, dependiendo del uso de los resultados de prueba.</p> <p>En el caso de interferencias, particularmente debido a cloruros, ver inciso 11.</p>
2	<p>La Sección describe el</p> <p><b>PRINCIPIO DEL MÉTODO</b></p>	<p>La Sección se modifica y describe:</p> <p><b>REFERENCIAS</b></p> <p>Para la correcta aplicación de esta norma mexicana se deben consultar las siguientes normas vigentes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• NMX-AA-089/1-SCFI-2010 Protección al ambiente - calidad del agua -vocabulario - parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de marzo de 2011.</li> <li>• NMX-AA-089/2-1992 Protección al ambiente - calidad del agua - vocabulario - parte 2. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de marzo de 1992.</li> <li>• NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.</li> </ul>
3	<p>La Sección describe las</p> <p><b>DEFINICIONES</b> de lo siguiente:</p> <p>3.1 Aguas naturales</p> <p>3.2 Aguas residuales</p> <p>3.3 Bitácora</p> <p>3.4 Blanco analítico o de reactivos</p> <p>3.5 Calibración</p> <p>3.6 Descarga</p> <p>3.7 Desviación estándar experimental</p> <p>3.8 Disolución estándar</p> <p>3.9 Disolución madre</p> <p>3.10 Material de referencia</p> <p>3.11 Material de referencia certificado</p>	<p>La Sección de <b>DEFINICIONES</b> se modifica quedando de la siguiente manera:</p> <p>Para los propósitos de esta norma mexicana, aplican los términos y definiciones contenidos en las normas mexicanas NMX-AA-089/1-SCFI-2010 y la NMX-AA-089/2-1992 vigentes y se establece la siguiente definición:</p> <p>3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO) La concentración de la masa de oxígeno equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y</p>

	<p>3.12 Medición 3.13 Mensurando 3.14 Muestra compuesta 3.15 Muestra simple 3.16 Parámetro 3.17 Patrón (de medición) 3.18 Patrón de referencia 3.19 Patrón de trabajo 3.20 Patrón nacional (de medición) 3.21 Patrón primario 3.22 Patrón secundario 3.23 Precisión 3.24 Trazabilidad 3.25 Verificación de la calibración</p>	<p>suspendida cuando una muestra de agua se trata con este oxidante bajo condiciones definidas.</p>
4	<p>La Sección describe los <b>REACTIVOS Y PATRONES</b></p>	<p>La Sección se modifica y describe <b>FUNDAMENTO</b> Reflujo en presencia de sulfato de mercurio (II) de una porción de prueba con una cantidad conocida de dicromato de potasio y catalizador de plata en ácido sulfúrico concentrado en un período fijo, durante el cual parte del dicromato es reducido por el material oxidable presente. Titulación del remanente del dicromato con sulfato ferroso amoniacal. Cálculo del valor de la DQO a partir de la cantidad de dicromato reducido. 1 mol de dicromato (<math>Cr_2O_7^{2-}</math>) equivale a 1,5 moles de oxígeno (<math>O_2</math>). Si la porción de prueba contiene más de 1 000 mg/L de cloruros, debe ser aplicado un procedimiento modificado.</p>
5	<p>La Sección describe: <b>EQUIPO Y MATERIALES</b></p>	<p>La Sección se modifica y describe: <b>REACTIVOS</b> El presente método involucra el manejo y ebullición de disoluciones concentradas de ácido sulfúrico y dicromato. Es necesario utilizar prendas protectoras, guantes, y protección total de cara. En el caso de derrame, el remedio más efectivo y simple es lavarse inmediatamente con volúmenes abundantes de agua limpia. La adición de ácido sulfúrico concentrado al agua debe siempre llevarse a cabo con cuidado y con suaves giros del contenido del matraz. Mientras se lleva a cabo la preparación y el</p>

**ANEXO 1**  
**Tabla Comparativa de**  
**Actualización de Métodos**  
**303-42200-RIT-029-008**

REGISTRO 8

No. DOCUMENTO:  
303-42200-IT-029  
EMISIÓN: 2013-09-03  
REVISIÓN: 3  
ÁREA EMISORA:  
Superintendencia de Química  
HOJA 92 DE 12

		<p>manejo de las disoluciones que contienen sulfato de plata y sulfato mercúrico se requiere de cuidado, ya que son sustancias tóxicas.</p> <p>Los reactivos usados contienen mercurio, plata y sales de cromo. Para su desecho, los reactivos usados deberán tratarse de acuerdo con las disposiciones de las regulaciones nacionales.</p> <p>Durante el análisis, usar solamente reactivos grado reactivo analítico, materiales de referencia certificados, cuando aplique; y agua destilada.</p> <p><b>NOTA 1:</b> La calidad del agua es de suma importancia para la precisión de los resultados. Verificar la calidad del agua mediante corridas de blancos en pruebas paralelas similares, una sin ningún tipo de ebullición y otra con ebullición (siguiendo el procedimiento establecido). Registrar el consumo de disolución de sulfato ferroso amoniacal en ambos casos. Una diferencia de más de 0,5 mL indica mala calidad del agua. Para la medición de valores de DQO debajo de 100 mg/L, la diferencia no deberá exceder 0,2 mL. La calidad del agua destilada puede ser mejorada volviendo a destilarla a partir de una disolución acidificada de dicromato de potasio o de permanganato de potasio, usando equipo de destilación completamente de vidrio.</p> <p><b>5.1</b> Disolución de ácido sulfúrico, c (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 4 mol/L.</p> <p><b>5.2</b> Disolución de sulfato de plata – ácido sulfúrico</p> <p><b>5.3</b> Dicromato de potasio, disolución material de referencia</p> <p><b>5.3.1</b> Dicromato de potasio (alta concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique), c (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) = 0,040 mol/L.</p> <p><b>5.3.2</b> Dicromato de potasio (baja concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique), c (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) = 0,0040 mol/L.</p> <p><b>5.4</b> Sulfato ferroso amoniacal (FAS), disolución valorada.</p>
--	--	--

		<p><b>5.4.1</b> Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración alta), disolución valorada, <math>c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0,12 \text{ mol/L}</math>.</p> <p><b>5.4.2</b> Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración baja), disolución valorada, <math>c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0,012 \text{ mol/L}</math>.</p> <p><b>NOTA 2:</b> En la preparación de este reactivo para la valoración del Sulfato ferroso amoniacal, <math>(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O</math> (FAS) debe emplearse una sal de dicromato de potasio con una pureza igual o superior al 99,95 %; o bien un material de referencia certificado.</p> <p><b>5.5</b> Hidrogenoftalato de potasio (biftalato de potasio), disolución de material de referencia, <math>c(KC_8H_5O_4) = 0,002 \text{ mol/L}</math>.</p> <p><b>5.6</b> Ferroín, disolución indicadora.</p> <p><b>5.7</b> Sulfato de mercurio (II) (<math>HgSO_4</math>).</p>
6	<p>La Sección describe: <b>RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS</b></p>	<p>La Sección cambia y describe: <b>EQUIPOS Y MATERIALES</b></p> <p><b>6.1</b> Aparato de reflujo, consistente en un matraz de reacción de (250 ó 500) mL con boca de vidrio esmerilado conectado a un condensador de manera que no tenga pérdidas significativas de material volátil. El condensador puede ser enfriado con agua fría o por una corriente de aire frío. Lavar el aparato nuevo corriendo un blanco como se describe en 9.2. Lavar el aparato que se ha usado para mediciones de DQO, mediante enjuague con agua destilada, después de cada titulación. No se debe usar detergente.</p> <p><b>6.2</b> Mantilla (mantas) de calentamiento, placa o parrilla u otro dispositivo de calentamiento, capaz de llevar a la muestra a su punto de ebullición dentro de un periodo de 10 min. Asegurar que el dispositivo trabaje sin causar sobrecalentamiento local a las disoluciones que estén siendo calentadas.</p> <p><b>6.3</b> Bureta clase A con capacidad de 10 mL.</p> <p><b>6.4</b> Materiales auxiliares de ebullición. Perlas de ebullición, de diámetro de 2 mm a 3 mm, u otros materiales auxiliares de ebullición, lavados con agua destilada. No</p>

		<p>se debe usar detergente.</p> <p><b>NOTA 3:</b> El material de vidrio deberá estar escrupulosamente limpio y protegido del polvo. Deberá estar destinado exclusivamente para pruebas de DQO.</p>
7	<p>La Sección describe: <b>CONTROL DE CALIDAD</b></p>	<p>La Sección cambia y describe: <b>MUESTRAS Y MUESTREO</b></p> <p><b>7.1</b> Las muestras de laboratorio podrán ser muestreadas en recipientes (botellas) de vidrio o polietileno. Analizar las muestras tan pronto como sea posible.</p> <p><b>7.2</b> Si las muestras tienen que ser almacenadas previamente a su análisis, añadir la cantidad necesaria de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c(4 mol/L) para llegar a pH ≤ 2 (utilizar tiras de papel indicador de pH). Refrigerar a 4 °C +- 2 °C, la muestra así preservada es apta para su análisis por 30 días. Si va a medir DQO disuelto, filtrar la muestra por 0,7 micras, antes de acidificar.</p> <p><b>7.3</b> Antes de tomar una porción de prueba para análisis, agitar las botellas almacenadas que contengan las muestras y asegurar que estén bien homogeneizadas.</p>
8	<p>La Sección describe: <b>CALIBRACIÓN</b></p>	<p>La Sección describe: <b>CONTROL DE CALIDAD</b></p> <p><b>8.1</b> Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad formal, que cumpla con lo establecido en la norma NMX-AA-115-SCFI-2001.</p>
9	<p>La Sección describe el: <b>PROCEDIMIENTO</b></p>	<p>La Sección describe el : Procedimiento de medición:</p> <p><b>9.1.1</b> Transferir 10 mL de la muestra (diluir si se requiere) al matraz de reacción, añadir aproximadamente 0,4 g de sulfato de mercurio (II) y añadir 5 mL de la disolución de dicromato de potasio. Agregar perlas de ebullición a la porción de prueba (siempre 10 mL) y mezclar bien. Analizar un blanco de prueba.</p> <p><b>9.1.2</b> Lentamente añadir 15 mL de la mezcla sulfato de plata-ácido sulfúrico (véase 5.2) e inmediatamente después insertar el matraz al condensador.</p>

		<p><b>9.1.3</b> Llevar la mezcla de reacción a ebullición dentro de un periodo de 10 min y continuar en ebullición por otros 110 min <math>\pm</math> 5 min.</p> <p><b>9.1.4</b> Dejar enfriar el matraz y enjuagar el condensador con una pequeña cantidad de agua. Separar el condensador y diluir la mezcla de reacción a aproximadamente 75 mL y dejar enfriar a temperatura ambiente.</p> <p><b>9.1.5</b> Titular el exceso de dicromato de potasio con sulfato ferroso amoniacal (véase 5.4.1 ó 5.4.2) adicionando 1 ó 2 gotas de ferroín como indicador.</p> <p><b>NOTA 4:</b> La mezcla de reacción tiene que hervir ligeramente sin ningún tipo de evaporación súbita. El burbujeo por evaporación súbita indica sobrecalentamiento local en la disolución, que puede conducir a resultados erróneos. La evaporación súbita puede ser causada por calentamiento intenso o por perlas de ebullición ineficientes.</p> <p><b>NOTA 5:</b> Aunque la cantidad de ferroína añadida no es crítica, debe mantenerse constante tanto como sea posible. Considérese como punto final el primer cambio sostenido de color de azul-verde a café rojizo, aún y cuando el color azul-verde pueda reaparecer después de algunos minutos.</p>
10	<p>La Sección describe los:</p> <p><b>CALCULOS</b></p> <p>En donde se utilizan las siguientes ecuaciones:</p> <p><math>Y = mX + b</math></p> $DQO = \frac{V_1 - V_2 \times M \times 8\,000}{V_3}$	<p>La Sección describe los CACULOS utilizando la siguiente ecuación:</p> $\gamma(DQO) = \frac{(V_{FASb} - V_{FASm}) \times C_{FAS} \times M_O \times V_O}{V_m}$ <p><math>M_O \times V_O = 8\,000</math> mg/mol</p> <p>Donde:</p> <p><math>\gamma(DQO)</math> = concentración de masa de DQO, expresado en mg/L;</p> <p><math>C_{FAS}</math> = concentración de cantidad de sustancia de sulfato ferroso amoniacal utilizada en la medición, expresada en mol/L;</p> <p><math>V_{FASm}</math> = volumen del sulfato ferroso amoniacal (FAS) usado en la porción de prueba, expresado en mL;</p> <p><math>V_{FASb}</math> = volumen del sulfato ferroso</p>

		<p>amoniacal (FAS) usado en la titulación contra el blanco de prueba, expresado en mL;  <math>V_m</math> = volumen de la porción de prueba, expresado en mL;  <math>M_O</math> = masa molar de un átomo de oxígeno, expresada en mg/mol, y  <math>V_O</math> = número estequiométrico = 0,5.  <b>10.2</b> Al otorgar valor al resultado se redondea a la unidad de miligramo por litro más cercana al resultado.</p>
11	<p>La Sección describe las  <b>INTERFERENCIAS</b></p>	<p>La Sección describe también las interferencias y lo hace de la siguiente manera:  <b>11.1</b> La interferencia a partir de cloruros puede ser disminuida –pero no totalmente eliminada- mediante la adición de sulfato de mercurio (II). Esto liga los iones cloruro como un complejo soluble de cloromercurato (II). Cuando el contenido de cloruro supera los 1 000 mg/L, debe ser aplicado un procedimiento modificado.  <b>11.2</b> Los hidrocarburos aromáticos y la piridina son oxidados en una proporción muy pequeña. Algunas sustancias orgánicas muy volátiles pueden escapar a la oxidación debido a evaporación. Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan de manera efectiva por la mezcla sulfato de plata-ácido sulfúrico (5.2).</p>
12	<p>La Sección describe la  <b>SEGURIDAD</b></p>	<p>La Sección cambia y describe el <b>INFORME DE PRUEBA</b>:          En el informe de prueba se otorgará referencia a esta norma, y contendrá los siguientes datos:          a) Identificación precisa de la muestra;          b) los resultados de DQO en mg/L, y          c) cualquier desviación de este método de prueba y los detalles de todas las circunstancias que puedan haber influido en el resultado.</p>
13	<p>La Sección describe el  <b>MANEJO DE RESIDUOS</b></p>	<p>La Sección describe <b>MANEJO DE RESIDUOS</b> lo modifica de la siguiente manera:</p>

		Cada laboratorio debe contemplar, dentro de su programa de control de calidad, el destino final de los residuos generados durante la medición.
14	La Sección describe la <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	La Sección cambia y describe la <b>VIGENCIA:</b> El presente proyecto de norma mexicana, una vez que concluya su período de consulta pública, entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación.
15	La sección describe: <b>CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES</b>	La sección cambia y describe la: <b>BIBLIOGRAFIA</b> - Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de diciembre de 1981. Última reforma publicada en el DOF el 12 de abril de 2012. - NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002. - NMX-AA-003-1980 Aguas residuales-Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980. - NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores.- Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980. - NMX-AA-073-SCFI-2001 Análisis de agua – Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de agosto de 2001. - NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001. - NMX-Z-013/1-1977 Guía para la redacción, estructuración y presentación de las normas mexicanas. Declaratoria de

 <p><b>PEMEX</b> REFINACION</p> <p>SUBDIRECCIÓN DE PRODUCCIÓN REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO"</p>	<p><b>ANEXO 1</b> <b>Tabla Comparativa de</b> <b>Actualización de Métodos</b> <b>303-42200-RIT-029-008</b></p> <p>REGISTRO 8</p>	<p>No. DOCUMENTO: 303-42200-IT-029 EMISIÓN: 2013-09-03 REVISIÓN: 3 ÁREA EMISORA: Superintendencia de Química HOJA 98 DE 12</p>
--	--	--

		<p>vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. - Chemical Oxygen Demand of Polluted and Waste. London, Her Majesty's Stationery Office, 1978.</p>
15	<p>La Sección enuncia la: <b>CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES</b></p>	<p>La Sección cambia y describe: <b>VIGENCIA</b> La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el <b>Diario Oficial de la Federación</b>.</p>
16	<p>No existe esta Sección.</p>	<p>Se actualiza y describe la <b>CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES</b> Esta norma coincide básicamente con la norma internacional ISO 6060:1989.- Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand, y difiere en los siguientes puntos: 0 Introducción que derivó de una parte del Objetivo de la misma norma ISO; lo anterior, dado que esta norma ISO no cuenta con este capítulo; 8 Control de Calidad, 12 Informe de prueba, 14 Bibliografía y 15 Concordancia con normas internacionales, ya que dichos capítulos no están contemplados por la norma ISO, de acuerdo a la NMX-Z-013/1-1977</p>

<p>ELABORÓ:</p> <p><u>Mariel Castrejon Galicia</u> NOMBRE Y FIRMA</p>	<p>REVISÓ:</p> <p><u>Ing. Arminda Román Loya</u> NOMBRE Y FIRMA</p>
---	---

**REFINERIA "MIGUEL HIDALGO"**  
**SUPERINTENDENCIA DE QUIMICA**

 km 26.5 Carretera Jorobas Tula  
 Código Postal 42800 Tula de Allende Hidalgo  
 Tel 01-778 7380237 al 39 Ext. 33701 y 33706  
 Teléfono Directo 01 778 7380110

HOJA 1 DE 1

**CARACTERIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES**  
**DESCARGA AL RÍO TULA**
**No. DE REPORTE:**  
**FECHA DE EMISION:**  
**REGISTRO DE DESCARGA:13HGO100402/26FMSG97**  
**REPORTE CORRESPONDIENTE AL MES DE: SEPTIEMBRE 201**
**ATENCIÓN:** Ing. Fernando Alberto Pérez Balcells  
 Enc. Desp. de la Unidad de Seguridad Industrial y Protección Ambiental

**PUNTO DE MUESTREO:** Margen derecho del Río Tula, Poniente de la Colonia U.H.P. al final de las calles Poniente 13 y Norte,  
 coordenadas del punto de extracción: latitud 20°03'30", longitud 99°20'30".

PARAMETRO / DIAS	Unidades	NORMA		1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	LÍM. MÁX. PERMISIBLE*
DBO5, mg/L	mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001	e	25	35	26	23							150 mg/L
DQO, mg/L	mg/L	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	e	78	98	78	73	87	83	92	73	83	43	320 mg/L
SOL. SUSP. TOTALES	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	e	7	34	17	8	17	18	23	26	29	7	150 mg/L
GRASAS Y ACEITES	mg/L	NMX-AA-005-SCFI-2013	e	6.05	5.57	5.35	5.74	5.68	5.60	5.57		5.83	6.10	15 mg/L
pH, unidades de pH	-	NMX-AA-008-SCFI-2011	e											5-10
SOL. SEDIMENTABLES	mL/L	NMX-AA-004-SCFI-2013	e	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0 mL/L
MATERIA FLOTANTE	**	NMX-AA-006-SCFI-2010	e	AUSENTE	AUS.Malla 3 mm									
COLIFORMES TOTALES	***	NMX-AA-042-1987	e	200	150	250	420	400	160	290	400	570	500	1000 NMP/100 mL
HUEVOS DE HELMINTO	H/L	NMX-AA-113-SCFI-2012	e	3.0	3.0	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	1.0	5.0 H/L
NITROGENO TOTAL K	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2010	e	1.02	0.68	0.34	0.34	1.47	1.92	0.90	0.96	1.13	0.79	40 mg/L
FOSFORO TOTAL	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001	e	0.99	1.03	1.03	0.91	0.94	0.95	0.85	0.73	1.08	0.82	20 mg/L
ARSENICO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2 mg/L
CADMIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2 mg/L
CIANUROS TOTAL	mg/L	NMX-AA-058-SCFI-2001	e	0.0484	0.0622	0.0510	0.0596	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0452	2.0 mg/L
COBRE TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0 mg/L
CROMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0 mg/L
MERCURIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01mg/L
NIQUEL TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	2.0 mg/L
PLOMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.5 mg/L
ZINC TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.1	0.4		0.2	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.01	10 mg/L

PARAMETRO / DIAS	Unidades	NORMA		15	17	18	21	22	23	24	25	28	29	LÍM. MÁX. PERMISIBLE*
DBO5	mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001	e			26					11			150 mg/L
DQO	mg/L	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	e	53	48	48	53	34	43	77	67	29	53	320 mg/L
SOL. SUSP. TOTALES	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	e	9	24	12	8	7	11	9	7	15	33	150 mg/L
GRASAS Y ACEITES	mg/L	NMX-AA-005-SCFI-2013	e	6.83		5.34	6.54	7.36	5.76	5.25	6.58	5.92	6.21	15 mg/L
pH, unidades de pH		NMX-AA-008-SCFI-2011	e											5-10
SOL. SEDIMENTABLES	mL/L	NMX-AA-004-SCFI-2013	e	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0 mL/L
MATERIA FLOTANTE	**	NMX-AA-006-SCFI-2010	e	AUSENTE	AUS.Malla 3 mm									
COLIFORMES TOTALES	***	NMX-AA-042-1987	e	410	412	490	610	470	420	320	480	500	370	1000 NMP/100 mL
HUEVOS DE HELMINTO	H/L	NMX-AA-113-SCFI-2012	e	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	5.0 H/L
NITROGENO TOTAL K	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2010	e	0.96	3.79	3.05	0.90	0.68	2.26	0.80	1.19	1.22	1.79	40 mg/L
FOSFORO TOTAL	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001	e	0.81	0.86	1.31	1.21	1.19	1.32	1.38	1.06	0.76	1.19	20 mg/L
ARSENICO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2 mg/L
CADMIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e											0.2 mg/L
CIANUROS TOTAL	mg/L	NMX-AA-058-SCFI-2001	e	0.0459	0.0430	0.0467	0.0035	0.0058	0.0021	0.0010	0.0041	0.0087	0.0058	2.0 mg/L
COBRE TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0 mg/L
CROMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	1.0 mg/L
MERCURIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01mg/L
NIQUEL TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	2.0 mg/L
PLOMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5 mg/L
ZINC TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.03	0.04	0.21	0.74	0.14	0.14	0.95	0.95			10 mg/L

PARAMETRO / DIAS	Unidades	NORMA		30	LÍM. MÁX. PERMISIBLE*
DBO5	mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001	e		150 mg/L
DQO	mg/L	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	e	58	320 mg/L
SOL. SUSP. TOTALES	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	e	9	150 mg/L
GRASAS Y ACEITES	mg/L	NMX-AA-005-SCFI-2013	e	6.70	15 mg/L
pH, unidades de pH		NMX-AA-008-SCFI-2011	e		0.00
SOL. SEDIMENTABLES	mL/L	NMX-AA-004-SCFI-2013	e	<0.1	1.0 mL/L
MATERIA FLOTANTE	**	NMX-AA-006-SCFI-2010	e	AUSENTE	AUS.Malla 3 mm
COLIFORMES TOTALES	***	NMX-AA-042-1987	e	390	1000 NMP/100 mL
HUEVOS DE HELMINTO	H/L	NMX-AA-113-SCFI-2012	e	3.0	5.0 H/L
NITROGENO TOTAL K	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2010	e	2.01	40 mg/L
FOSFORO TOTAL	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001	e	1.35	20 mg/L
ARSENICO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.2 mg/L
CADMIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		0.2 mg/L
CIANUROS TOTAL	mg/L	NMX-AA-058-SCFI-2001	e	0.0054	2.0 mg/L
COBRE TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		4.0 mg/L
CROMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		1.0 mg/L
MERCURIO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e	0.0	0.01mg/L
NIQUEL TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		2.0 mg/L
PLOMO TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		0.5 mg/L
ZINC TOTAL	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	e		10 mg/L

\* Límite máximo permisible, promedio mensual para contaminantes de uso en riego agrícola de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996

\*\* AUS.Malla 3 mm

\*\*\* NMP/100 mL

1. El muestreo es realizado por la Norma NMX-AA-003-SCFI-1980 y la instrucción de trabajo 303-42210-IT-059

2. Las Normas NMX corresponden a las revisadas en la última edición publicada

3. Pruebas acreditadas ante la Entidad Mexicana de Acreditación a partir del día 2014-07-17 en la rama de agua registro No. AG-129-023/10

4. El límite de cuantificación para la prueba de grasas y aceites es de 5.95 mg/L

5. Los valores de pH reportados tienen una incertidumbre de  $U_{z} \leq 0.051$ , con un factor de cobertura  $k = 2$

6. El medio de cultivo para la prueba confirmativa a 37 °C del NMP es caldo lactosa billis verde brillante, examinando la producción de gas en un período de 48 horas después de inoculación

7. La cantidad mínima cuantificable (CMC) para Cu, Cd, Cr, Ni y Zn es de 0.25 mg/L

8. La cantidad mínima cuantificable (CMC) para Pb es de 0.50 mg/L

9. La cantidad mínima cuantificable (CMC) de arsénico y mercurio son de 0.005 mg/L

K = Kjeldahl

9.-  Se realizó muestra compuesta

\*\*\*\* No se realizó el muestreo debido a que el río presentaba alto nivel

REVISÓ

APROBÓ

 ING. J SOCORRO GUTIERREZ JUAREZ  
 COORDINADOR "B" DE LABORATORIO

 ING. RICARDO HERNANDEZ DELGADILLO  
 SUPERINTENDENTE DE QUIMICA

I'AMB

C.C.P.- Ing. Clemente Eduardo Olvera Mendoza.- Enc. del Desp. de la Coordinación de Protección Ambiental

Ing. Juan Balcazar Alejandro, Enc. del Desp. Sector 6

\*ESTE REPORTE NO SERÁ REPRODUCIBLE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD Y CON LA APROBACIÓN DE LA SUPERINTENDENCIA DE QUÍMICA\*.

Refinería "Miguel Hidalgo"  
Superintendencia de Química

SQO-039

REGISTRO DE VERIFICACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO DE VIDRIO

FECHA 2014-03-20

REGISTRO DE VERIFICACIÓN TIPO I DE PIPETAS VOLUMÉTRICAS DE BORSILICATO CLASE A

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO PIPETA SECA g	PESO 1 g PESO PIPETA CON AGUA	PESO 2 g PESO PIPETA CON AGUA	PESO 3 g PESO PIPETA CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z"	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	TIEMPO DE ENTREGA 1 s	TIEMPO DE ENTREGA 2 s	TIEMPO DE ENTREGA 3 s	¿El valor de tolerancia calculado es menor o igual al de fábrica?
30-02C		50	59.1631	108.9953	108.9951	108.9878	108.9914	1.00263	49.9620	0.038	20	20	23.2	24	23.2	☺
30-04C	± 0.08	100	97.6405	197.9623	196.9916	196.9618	197.2906	1.00263	99.9202	0.080	20	20	41.6	41.9	41.2	☺
30-05C	± 0.02	10.0	28.5452	38.8632	38.2162	38.2325	38.5000	1.00263	9.9812	0.019	20	20	22	21.7	21.5	☺
30-07C	± 0.01	2	13.9379	15.8852	15.8958	15.9925	15.9248	1.00263	1.9977	0.009	20	20	7.6	7.4	7.4	☺
30-09C	± 0.01	5	24.1738	27.2802	27.0671	27.1034	27.1869	1.00263	2.6908	0.009	20	20	11.4	11.3	11.6	☺
30-11C	± 0.02	10.0	28.7630	38.7055	38.7054	38.7084	38.7068	1.00263	9.9700	0.020	20	20	22.1	21.8	21.8	☺
30-12C	± 0.02	10.0	28.6043	38.6887	38.3975	38.5944	38.5602	1.00263	9.9821	0.019	20	20	22	22.1	21.0	☺
30-13C	± 0.02	10.0	28.5453	38.4151	38.5070	38.5306	38.5009	1.00263	9.9818	0.019	20	20	22	21.9	22	☺
30-14C	± 0.02	10.0	28.5459	38.4164	38.5116	38.5110	38.4990	1.00263	9.9809	0.019	20	20	21.7	21.8	21.8	☺
30-15C	± 0.02	10.0	28.7604	38.7594	38.8864	38.5872	38.7443	1.00263	9.9801	0.020	20	20	22.1	22	21.9	☺

FECHA

REGISTRO DE VERIFICACIÓN TIPO I DE PIPETAS VOLUMÉTRICAS DE BORSILICATO CLASE A

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO MATRAZ SECO g	PESO 1 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 2 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 3 g PESO MATRAZ CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z"	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	TIEMPO DE ENTREGA 1 s	TIEMPO DE ENTREGA 2 s	TIEMPO DE ENTREGA 3 s	¿El valor de tolerancia calculado es menor o igual al de fábrica?
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Valores de Z que asume humedad relativa de 50% y coeficiente de dilatación del agua a la temperatura y presión barométrica de la calibración de acuerdo al método ASTM E 542, tabla 1, pág. 4

FECHA

REGISTRO DE VERIFICACIÓN TIPO I DE PIPETAS VOLUMÉTRICAS DE BORSILICATO CLASE A

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO MATRAZ SECO g	PESO 1 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 2 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 3 g PESO MATRAZ CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z"	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	TIEMPO DE ENTREGA 1 s	TIEMPO DE ENTREGA 2 s	TIEMPO DE ENTREGA 3 s	¿El valor de tolerancia calculado es menor o igual al de fábrica?
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Valores de Z que asume humedad relativa de 50% y coeficiente de dilatación del agua a la temperatura y presión barométrica de la calibración de acuerdo al método ASTM E 542, tabla 1, pág. 4

PPA

REGISTRO DE VERIFICACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO DE VIDRIO

REGISTRO DE VERIFICACION TIPO I DE MATRACES VOLUMETRICOS DE BOROSILICATO CLASE A

FECHA 2014-01-03

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO MATRAZ SECO g	PESO 1 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 2 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 3 g PESO MATRAZ CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z*	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	PRESION BAROMETRICA EN mm de Hg	¿El valor de tolerancia calculado es menor al de fábrica?
30-01C	± 0.3	1000	306.6	1302.8	1302.6	1302.7	1302.7	1.00263	999.7	0.28	20	20	592	☺
30-03C	± 0.4	500	196.6	697.1	697.2	697.2	697.2	1.00263	499.6774	0.32	20	20	592	☺
30-06C	± 0.4	500	187.7	686.9	686.2	686.1	686.1	1.00263	499.6774	0.32	20	20	592	☺
30-08C	± 0.4	500	189.4	684.4	687.9	690.9	687.7	1.00263	499.6440	0.36	20	20	592	☺
30-10C	± 1.2	1000	271.4	1268.50	1268.50	1268.70	1268.6	1.00263	999.7892	0.21	20	20	592	☺
PROBETA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Valores de Z que asume humedad relativa de 50% y coeficiente de dilatación del agua a la temperatura y presión barométrica de la calibración de acuerdo al método ASTM E 542, tabla 1, pág. 4

FECHA

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO MATRAZ SECO g	PESO 1 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 2 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 3 g PESO MATRAZ CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z*	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	PRESION BAROMETRICA EN mm de Hg	¿El valor de tolerancia calculado es menor al de fábrica?
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FECHA

NUMERO DE IDENTIFICACION	TOLERANCIA DE FABRICA	CAPACIDAD mL	PESO MATRAZ SECO g	PESO 1 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 2 g PESO MATRAZ CON AGUA	PESO 3 g PESO MATRAZ CON AGUA	PROMEDIO DE PESOS g	FACTOR DE CORRECCION Z*	VOLUMEN REAL mL	TOLERANCIA mL	TEMPERATURA AMBIENTE °C	TEMPERATURA DEL AGUA °C	PRESION BAROMETRICA EN mm de Hg	¿El valor de tolerancia calculado es menor al de fábrica?
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

N/D: Material de plástico no tiene tolerancia



Refinería "Miguel Hidalgo"  
*SUPERINTENDENCIA DE QUÍMICA*  
*LABORATORIO ANALITICO*

**Análisis realizados**  
**a la descarga del**  
**emisor de la**  
**refinería al rio tula**

*SEPTIEMBRE 2015*





Refinería "Miguel Hidalgo"  
*SUPERINTENDENCIA DE QUÍMICA*  
*LABORATORIO ANALITICO*

# MUESTREO

*SEPTIEMBRE 2015*

**REGISTRO DE CAMPO PARA MUESTREO DE AGUAS RESIDUALES Y CADENA DE CUSTODIA**

FECHA DE MUESTREO: 2015/09/10  
 HORA DE MUESTREO: 2:00 hrs  
 REALIZÓ MUESTREO: Daniel M. Collado  
 FIRMA: D.M.

FECHA DE RECEPCIÓN: 2015/09/10  
 HORA DE RECEPCIÓN: 3:20 hrs  
 QUIEN RECIBIÓ: Adriana Mtz  
 FIRMA: A

CONDICIONES CLIMATOLÓGICAS

SOLEADO  NUBLADO  
 LLUVIOSO  VIENTO

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:  
**EMISOR DE LA REFINERÍA AL RÍO TULA**

PUNTO DE MUESTREO:  
 PONIENTE 13 Y NORTE, U.H.P.  
 MARGEN DERECHO DEL RÍO TULA,  
 LATITUD 20°03'30", LONGITUD 99°20'30"

FLUJO: [LAMINAR]  [TURBULENTO]

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA:

OLOR: Inolora COLOR: Incolora  
 APARIENCIA: Limpida PRESENCIA DE BURBUJAS: no hay

PARÁMETROS DE CAMPO:

TERMÓMETRO No. DE SERIE: ASTM D 63C-86 / 653676 No. DE INFORME: TR-04-008/15

TEMPERATURA AMBIENTE: 15 °C TEMPERATURA MUESTRA: 

T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>prom</sub>
18	18	18	18

 °C  
 DPLICADO TEMPERATURA: 

18	18	18	18
----	----	----	----

PAPEL pH: [ 7.00 ] U de pH PUNTOS DE CALIBRACIÓN DE pH: [4.00 y 7.00] ó [7.00 y 10.00] U de pH

pH  
 ESTANDAR DE VERIFICACIÓN  
 MARCA: CENAM LOTE: 303-42210-RIT-055-30  
 INFORME: 303-41250-RIT-055-10

MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS

pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pH <sub>3</sub>	pH <sub>prom</sub>	U de pH
<u>6.889</u>	<u>6.889</u>	<u>6.889</u>	<u>6.889</u>	
<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	
<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	<u>8.110</u>	

CÓDIGO: LA-134

MUESTRA CONTROL: DISOLUCIÓN ESTANDARIZADA MARCA: FERMONT-CENAM LOTE: FERMON 252341/CENAM 13.063.06.0-02

Las mediciones de verificación son ± 0,02 unidades de pH respecto al estándar en un lapso no mayor de 1 min?  SI  NO

CONDUCTIVIDAD:  
 ESTANDAR DE VERIFICACIÓN  
 MARCA: SIMPAPURE KCI 88 9995 LOTE: B0850738314  
 INFORME: 303-41250-RIT-055-01

MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>prom</sub>	µS/cm
<u>1140</u>	<u>1140</u>	<u>1140</u>	<u>1140</u>	
<u>3860</u>	<u>3860</u>	<u>3860</u>	<u>3860</u>	
<u>3860</u>	<u>3860</u>	<u>3860</u>	<u>3860</u>	

CÓDIGO: LA-131

MUESTRA CONTROL: DISOLUCIÓN SALINA  DISOLUCIÓN ESTANDARIZADA: MARCA Puratronic LOTE 23998

Las lecturas de verificación de conductividad corresponden a la del estándar?  SI  NO

ATERIA FLOTANTE:  
 No. DE MALLA: 2.8-3.3 mm MATERIA FLOTANTE: Ausente en malla

	SI	NO
MATERIAL PARA MUESTREO: HIELERA CON HIELO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
CUBETA CON PIZLA Y CONTRAPESO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
PIZETA CON AGUA DESTILADA	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
TERMÓMETRO DE VIDRIO ASTM 63C (-8 A 32 °C)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
PHMETRO DE CAMPO, ¿FUNCIONA ADECUADAMENTE, PREVIO AL TRANSPORTE?	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
DISOLUCIONES PARA CALIBRACIÓN DE pH (4.00, 6.865 Ó 7.00 y 10.00 unidades de pH)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
CONDUCTÍMETRO DE CAMPO, ¿FUNCIONA ADECUADAMENTE, PREVIO AL TRANSPORTE?	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
DISOLUCIONES PARA CALIBRACIÓN DE CONDUCTIVIDAD (84, 1413 y 12880 µS/cm @ 25°C)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
BOTIQUÍN DE PRIMEROS AUXILIOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MALLA PARA MATERIA FLOTANTE	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Análisis a determinar:	Cantidad de muestra	Registro muestra	Registro duplicado	Preservativo	SI	No
SÓLIDOS SEDIMENTABLES	2000 mL	2890	—	4°C	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
GRASAS Y ACEITES	% de frasco de 1 L	2891	—	HCl 1:1 pH<2.0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
NITRÓGENO TOTAL	2000 mL	2892	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1 a pH 1.0 a 2.0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO	1000 mL ó 300 B.W.	2893	—	4°C	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
FÓSFORO	500 mL	2894	—	4°C	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	1000 mL	2895	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH 1.5 a 2.0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
SÓLIDOS Y SALES DISUELTAS	1000 mL	2896	—	4°C	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
METALES (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn)	500 mL	2897	—	HNO <sub>3</sub> a pH<2.0	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
CIANUROS	1000 mL	2898	—	NaOH 6N pH ≥ 12	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
ARSÉNICO	250 mL	2899	—	HNO <sub>3</sub> conc	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MERCURIO	250 mL	2900	—	HNO <sub>3</sub> conc	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
COLIFORMES TOTALES	100 mL	2901	—	10 mg Tiosulfato de sodio	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
HUEVOS DE HELMINTO	5.0 L	2902	—	10 mL Formaldehído al 4%	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
BLANCO DE CAMPO O DE VIAJE	1000 mL	—	—			
COLOR RESIDUAL EN SITIO	0 mg/L					

¿Se verificó la preservación de las muestras de los parámetros analíticos al llegar al laboratorio?

SI  
 NO

SUPERVISÓ:

Prueba: **Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas.** NMX-AA-030/1-SCFI-2012

Hora de inicio de análisis \_\_\_\_\_ hrs.  
 Se recibe la muestra en: \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ mL Tipo de preservativo: \_\_\_\_\_

Fecha de muestreo	# Registro	Hora	Fecha de muestreo	# Registro	Hora
1)			4)		
2)			5)		
3)			6)		
MC)					

**TRATAMIENTO DEL BLANCO Y DE LA MUESTRA**

- 1.- Se transfiere \_\_\_\_\_ mL de muestra con \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ mL al matraz de reacción.
- 2.- Se adiciona \_\_\_\_\_ gr de Sulfato de mercurio (II) y añadir \_\_\_\_\_ ml de Dicromato de Potasio \_\_\_\_\_ mol/L. Agregar perlas de ebullición y mezclar bien.
- 3.- Lentamente añadir 15 mL de la mezcla sulfato de plata- ácido sulfúrico e inmediatamente poner a reflujo.
- 4.- Tiempo de reflujo: 110 ± 5min.

De las \_\_\_\_\_ a las \_\_\_\_\_ hrs De las \_\_\_\_\_ a las \_\_\_\_\_ hrs  
 De las \_\_\_\_\_ a las \_\_\_\_\_ hrs De las \_\_\_\_\_ a las \_\_\_\_\_ hrs

- 5.- Dejar enfriar el matraz y enjuagar el condensador con una pequeña cantidad de agua. Separar el condensador, agregar agua hasta un volumen aproximado de 75 mL y dejar enfriar a temperatura ambiente.

**TITULACIÓN**

- 6.- Utilizando bureta de \_\_\_\_\_ mL se titula con Sulfato Ferroso Amoniaco \_\_\_\_\_ mol/L (ver bitácora No. \_\_\_\_\_ de preparación de soluciones) utilizando 2 gotas de indicador ferroín y se anotan los mililitros gastados considerando como punto final el primer cambio sostenido de color azul-verde a café-rojizo.

mL GASTADOS DE SULFATO FERROSO AMONIACO (FAS)							
BCO)	MC)	1)	2)	3)	4)	5)	6)

**CALCULO DE RESULTADOS**

$\bar{Y}(\text{DQO}) =$  Concentración de masa de DQO, expresado en mg/L

$M_o \times V_o = 8000 \text{ mg/mol}$

$V_{\text{FASb}} =$  ml de Sulfato Ferroso Amoniaco utilizados en la valoración del blanco

$V_{\text{FASm}} =$  mL de Sulfato Ferroso Amoniaco requerido en la valoración de la muestra

$C_{\text{FAS}} =$  Concentración de cantidad de sustancia de sulfato ferroso amoniaco utilizada en la medición = \_\_\_\_\_ mol/L

$V_m =$  Volumen en mL de la muestra.

$\bar{Y}(\text{DQO})_{\text{MC}} = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

1.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

2.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

3.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

4.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

5.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

6.-  $\bar{Y}(\text{DQO}) = [(V_{\text{FASb}} - V_{\text{FASm}}) \times C_{\text{FAS}} \times M_o \times V_o] \div V_m = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/L}$

Observaciones: \_\_\_\_\_

Analizó \_\_\_\_\_

Supervisó \_\_\_\_\_

**CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)**  
**EPA Method 410.4 (Colorimetric, Automated; Manual)**

**Table 1. Summary of Contract Required Detection Limits, Holding Times, and Preservation for Chemical Oxygen Demand (COD)**

Analytical Parameter	Contract Required Detection Limit (CRDL)	Technical and Contract Holding Times	Preservation
Chemical Oxygen Demand (COD)	5.0 mg/L	Technical: 28 days from collection; Contract: 26 days from receipt at laboratory	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> to pH <2, Cool to 4°C ±2°C

Homogenize samples, as necessary, to obtain aliquots of representative suspended solids. Qualify results where suspended solids content may affect accuracy.

If samples display a blue green color after digestion, the quantity of reagents necessary for digestion has been exceeded. Dilute and redigest samples displaying this characteristic.

**Data Calculations and Reporting Units:**

Calculate the sample results according to Section 8 of EPA Method 410.4.

Report sample results in concentration units of milligram per liter (mg/L) of COD. Report COD concentrations that are less than 10 mg/L to 2 significant figures, and COD concentrations that are greater than or equal to 10 mg/L to 3 significant figures.

For rounding results, adhere to the following rules:

- a) If the number following those to be retained is less than 5, round down;
- b) If the number following those to be retained is greater than 5, round up; or
- c) If the number following the last digit to be retained is equal to 5, round down if the digit is even, or round up if the digit is odd.

All records of analysis and calculations must be legible and sufficient to recalculate all sample concentrations and QC results. Include an example calculation in the data package.

Table 2. Summary of Calibration Procedures for Chemical Oxygen Demand (COD) by EPA Method 410.4

Calibration Element	Frequency	Acceptance Criteria	Corrective Action
Initial Calibration (minimum blank + 5 points) (ICAL)*	Daily	$r = 0.995$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Terminate analysis</li> <li>2. Recalibrate and verify before sample analysis</li> </ol>
Initial Calibration Verification (ICV) (Separate source from ICAL standards)	Daily, prior to sample analysis, immediately following ICAL	$\pm 10\%$ from expected concentration	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reprep ICV and, reanalyze all associated samples</li> <li>2. Identify and document problem</li> <li>3. Recalibrate and reanalyze reprep'd ICV and all associated samples, if necessary</li> </ol>
Continuing Calibration Verification (CCV)	Before sample analysis; after every 10 samples and end of run	$\pm 10\%$ from expected concentration	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Recalibrate and verify</li> <li>2. Reanalyze samples back to last good CCV</li> </ol>
Calibration Blank Verification (ICB, CCB)	After ICV and CCVs	< CRDL	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Terminate analysis</li> <li>2. Identify and document the problem</li> <li>3. Recalibrate, verify and reanalyze all associated samples</li> </ol>
CRDL Verification Standard (< 2X CRDL)	After initial CCV	$\pm 20\%$ from expected concentration	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reprep and reanalyze standard</li> <li>2. Recalibrate and verify</li> </ol>

\* ICAL range 3 to 900 mg/L.

Dilute and reanalyze samples with COD concentrations exceeding the range of the calibration curve. Results for such reanalyses should fall within the mid-range of the calibration curve. Report results and submit documentation for both analyses.