

**Validación e implementación del análisis de la demanda química de oxígeno en muestras de agua en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales  
(GIMBA, UIS)**

Santiago Farfán Ochoa y Karol Daniela Santis Jaimes

Trabajo de grado para Optar por el título de Ingeniero Químico

Modalidad Práctica Empresarial

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Ingeniería Química

Director del Laboratorio

Codirector y Tutor:

Alexander Rodríguez Mantilla

Director Técnico del Laboratorio.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

**TABLA DE CONTENIDO**

ABSTRACT.....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA .....	13
1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo General.....	14
1.2. Objetivos Específicos.....	14
2. Marco teórico .....	15
2.1. Validación de métodos analíticos .....	15
2.2. Características de desempeño de un método analítico.....	15
2.2.1. Análisis de duplicados. ....	15
2.2.2. Límite de detección (LD).....	15
2.2.3. Límite de cuantificación (LQ) .....	16
2.2.4. Intervalo de trabajo .....	16
2.2.5. Linealidad de la curva de calibración .....	16
2.2.6. Exactitud .....	16
2.2.7. Precisión.....	17
2.2.8. Sesgo.....	17
2.2.9. Sensibilidad.....	17
2.2.10. Recuperación.....	18

VALIDACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE DQO EN EL LAB.GIMBA	3
2.2.11. Incertidumbre .....	18
2.2.12. Repetibilidad .....	18
2.2.13. Reproducibilidad.....	19
3. Características de desempeño fisicoquímicas: demanda química de oxígeno (DQO) ..	19
3.1. Efectos ambientales .....	19
3.2. Procedimiento de determinación DQO.....	20
4. Descripción Metodológica .....	21
4.1. Primera etapa metodológica. Validación de la determinación de los métodos.....	21
4.1.1. Manipulación de la muestra .....	21
4.1.2. Materiales y Equipos.....	21
4.1.3. Preparación de reactivos DQO método colorimétrico .....	22
4.1.4. Preparación de reactivos DQO método volumétrico .....	22
4.1.5. Preparación de estándares de calibración .....	24
4.1.6. Preparación de la curva de calibración. ....	24
4.1.7. Procedimiento de ensayo .....	24
4.1.8. Rechazo de datos (Grubbs) .....	25
4.1.9. Intervalo de trabajo .....	26
4.1.10. Sensibilidad.....	26
4.1.11. Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LQ).....	26

VALIDACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE DQO EN EL LAB.GIMBA	4
4.1.12. Análisis de lotes. ....	27
4.2. Segunda etapa metodológica: Evaluación de la confiabilidad de los métodos.....	27
4.2.1. Precisión.....	27
4.2.2. Reproducibilidad y repetibilidad.....	27
4.2.3. Exactitud .....	28
4.2.4 Recuperación de adicionados.....	28
4.2.5. Estimación de incertidumbre de los métodos. ....	28
4.3. Tercera etapa metodológica: Implementación los métodos para la determinación de DQO.....	28
5. Resultados .....	29
5.1. Intervalo de trabajo .....	30
5.2. Rechazo de datos.....	31
5.3. Sensibilidad.....	33
5.4. Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación LQ .....	33
5.5. Precisión del método.....	35
5.6. Repetibilidad y Reproducibilidad .....	36
5.7. Exactitud .....	38
5.8. Recuperación de adicionados.....	40
5.9. Incertidumbre .....	42

VALIDACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE DQO EN EL LAB.GIMBA 5

5.10. Implementación de los métodos..... 44

5.11. Resumen de resultados..... 45

6. Conclusiones .....45

7. Recomendaciones .....47

Referencias.....48

Anexos .....52

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> Comparación rangos método volumétrico .....	30
<b>Tabla 2.</b> Análisis de rechazo de datos del método DQO volumétrico .....	31
<b>Tabla 3.</b> Análisis de rechazo de datos del método DQO colorimétrico .....	32
<b>Tabla 4.</b> Cálculo LD y LQ método volumétrico y colorimétrico.....	34
<b>Tabla 5.</b> Desviación estándar de la DQO método volumétrico.....	35
<b>Tabla 6.</b> Desviación estándar de la DQO método colorimétrico .....	36
<b>Tabla 7.</b> Recuperación de adicionados, método volumétrico .....	41
<b>Tabla 8.</b> Recuperación de adicionados, método colorimétrico .....	41
<b>Tabla 9.</b> Incertidumbre por fuentes, combinada total y expandida .....	43
<b>Tabla 10.</b> Cuadro de conformidad.....	44
<b>Tabla 11.</b> Identificación de rango a usar método volumétrico.....	54
<b>Tabla 12.</b> Datos Para Rechazo de datos Grubbs, método volumétrico .....	55
<b>Tabla 13.</b> Datos Para Rechazo de datos Grubbs, método colorimétrico.....	56
<b>Tabla 14.</b> Límites de Detección método volumétrico .....	57
<b>Tabla 15.</b> Confirmación límite de cuantificación método volumétrico .....	58
<b>Tabla 16.</b> Límites de Detección método colorimétrico.....	59
<b>Tabla 17.</b> Confirmación límite de cuantificación método colorimétrico .....	60
<b>Tabla 18.</b> Cálculos y ANOVA, Método volumétrico .....	61

VALIDACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE DQO EN EL LAB.GIMBA	7
<b>Tabla 19.</b> Cálculos y ANOVA, Método colorimétrico.....	63
<b>Tabla 20.</b> Resultados muestras con adicionado, método volumétrico .....	65
<b>Tabla 21.</b> Resultados muestras con adicionado, método colorimétrico .....	66
<b>Tabla 22.</b> Cuantificación de los aportes individuales a la incertidumbre del resultado método volumétrico .....	67
<b>Tabla 23.</b> Cuantificación de los aportes individuales a la incertidumbre del resultado método colorimétrico .....	69
<b>Tabla 24.</b> Resumen de resultados métodos volumétrico y colorimétrico .....	71

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Diagrama de flujo metodología.....	29
<b>Figura 2.</b> Desviación estándar repetibilidad y reproducibilidad método volumétrico.....	37
<b>Figura 3.</b> Desviación estándar repetibilidad y reproducibilidad método colorimétrico ..	38
<b>Figura 4.</b> Error relativo método volumétrico .....	38
<b>Figura 5.</b> Error relativo método colorimétrico.....	38
<b>Figura 6.</b> Correlación entre valores esperados y medidos, método volumétrico.....	39
<b>Figura 7.</b> Correlación entre valores esperados y medidos, método colorimétrico.....	39
<b>Figura 8.</b> Porcentaje de recuperación método volumétrico .....	42
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de recuperación método colorimétrico .....	42
<b>Figura 10.</b> Diagrama causa-efecto fuentes de incertidumbre método colorimétrico.....	52
<b>Figura 11.</b> Diagrama causa-efecto fuentes de incertidumbre método volumétrico .....	53

**LISTA ANEXOS**

<b>ANEXO A.</b> Diagramas causa-efecto fuentes de incertidumbre .....	52
<b>ANEXO B.</b> Intervalo de trabajo .....	54
<b>ANEXO C.</b> Rechazo de datos .....	55
<b>ANEXO D.</b> LD y LQ.....	57
<b>ANEXO E.</b> Análisis Estadístico.....	61
<b>ANEXO F.</b> Adicionados .....	65
<b>ANEXO G.</b> Incertidumbre .....	67
<b>ANEXO H.</b> Resumen resultados.....	71

**RESUMEN**

**Título:** validación e implementación del análisis de la demanda química de oxígeno en muestras de agua en el laboratorio de servicios químicos, minero-metalúrgicos y ambientales (GIMBA, UIS)

**Autores:** Santiago Farfán Ochoa y Karol Daniela Santis Jaimes

**Palabras clave:** DQO, Incertidumbre, Volumetría, Colorimétrico.

**Descripción:**

El laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales GIMBA cuenta con un amplio portafolio de servicios con relación al sector minero, metalúrgico y ambiental; Para extender su capacidad en los ensayos fisicoquímicos en la matriz agua el laboratorio realizó la compra un equipo para la determinación de DQO (Termoreactor TR 620), con el cual el laboratorio GIMBA quiere prestar este servicios a sus diferentes clientes y acreditar dicho parámetro ante el organismo competente, es por esto que se requiere una validación e implementación de la metodología para la determinación de la demanda química de oxígeno (SM 5220 C-D) por volumetría y espectrofotometría, en matrices de agua superficial, residual doméstica e industrial, la metodología usada para la determinación de la DQO consiste en valorar el dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en exceso por sulfato ferroso amoniacal para el cálculo de  $\text{mgO}_2/\text{L}$  para el método titrimétrico, así mismo se tomaron lecturas del ion crómico  $\text{Cr}^{+3}$  reducido a una longitud de onda de 600nm en el espectrofotómetro para el método colorimétrico. Por tratarse un nuevo servicio a implementar se realizó un estudio completo de los métodos, desde el reconocimiento de los equipos y conceptos básicos involucrados, la preparación de los reactivos, recolección y mantenimiento de muestras hasta un análisis estadístico robusto (en términos de repetibilidad y reproducibilidad, con incertidumbre conocida) que permitió concluir que el laboratorio (GIMBA) aplica correctamente el método SM 5220 C para el análisis de demanda de oxígeno en la matriz de aguas, produciendo resultados confiables y verificables, por lo cual es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio.

**ABSTRACT**

**Title:** validation and implementation of the analyses for the determination of chemical oxygen demand in water samples at the chemical, mining-metallurgical and environmental services laboratory (GIMBA, UIS)

**Authors:** Santiago Farfán Ochoa y Karol Daniela Santis Jaimes

**Key words:** COD, Uncertainty, Titrimetric, Colorimetric.

**Description:**

The Chemical, Mining-Metallurgical, and Environmental Services Laboratory GIMBA has a wide range of services related to the mining, metallurgical and environmental sectors; to extend its capacity in physicochemical tests in the water matrix, the laboratory made the purchase of equipment for the determination of COD (Thermoreactor TR 620). With which the GIMBA laboratory wants to provide this service to its different clients and accredit said parameter before the competent body, that is why it is required a validation and implementation of the methodology for the determination of the chemical oxygen demand (SM 5220 C-D) by volumetry and spectrometry, in water, domestic and industrial wastewater matrices, the methodology used for the determination of COD is to titrate dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in excess by ammoniacal ferrous sulphate for the calculation of  $\text{mgO}_2/\text{L}$  for the titulometric method, also readings of the chromic ion  $\text{Cr}^{+3}$  reduced to a wavelength of 600nm were taken in the Spectrophotometer for the colorimetric method. Since this is a new service to be implemented, a complete study of the methods was carried out, from recognition of the basic equipment and concepts involved, preparation of reagents, collection and maintenance of samples to robust statistical analysis (in terms of repeatability and reproducibility, with known uncertainty) which led to the conclusion that the laboratory (GIMBA) correctly applied the SM 5220 C method for the oxygen demand analysis in the water matrix, producing reliable and verifiable results, therefore it is suitable to be applied in particular laboratory conditions.

## INTRODUCCIÓN

El aumento en los procesos industriales ha ocasionado una afectación considerable en los diferentes acuíferos pues una parte de las aguas residuales no es gestionada de manera correcta, generando así un aumento en la contaminación y causando un gran impacto en el ambiente y la salud humana. Debido a esto, se han creado regulaciones para vigilar el aumento de la contaminación y se han establecido distintos parámetros para el control de la calidad del agua, que pueden ser físicos, químicos o biológicos; entre los factores químicos se destaca la demanda química de oxígeno (DQO).

La ingeniería verde es un concepto que se relaciona con las regulaciones estipuladas y que ha ganado reconocimiento a lo largo de los últimos años; hacer procesos que sean más amigables con el ambiente es responsabilidad las empresas, en conjunto con los ingenieros deben encargarse de realizar monitoreos de los diferentes parámetros ambientales que pueden verse afectados por su industria.

El Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales del GIMBA, un laboratorio comprometido con las necesidades de los sectores minero-energético, metalúrgico y ambiental del país, adquirió un equipo para la determinación de DQO con el propósito de complementar el análisis fisicoquímico de aguas que ofrece en su portafolio de servicios; además de agregar la determinación de DQO a sus servicios, el laboratorio desea validar el método como paso inicial para iniciar un proceso de acreditación, esto permite demostrar que el laboratorio busca confiabilidad, exactitud y veracidad en los resultados arrojados por el método en los límites establecidos por la legislación colombiana.

Con el fin de garantizar la trazabilidad y confiabilidad de los datos analíticos obtenidos para los parámetros de DQO, se estudiaron características de desempeño como límite de detección, límite de cuantificación, precisión (en términos de repetibilidad y reproducibilidad), exactitud e incertidumbre de medición.

Los anteriores análisis se realizaron teniendo como referencia el método S.M.5220 C, el método volumétrico estandarizado que implementa el IDEAM para los procesos de acreditación con respecto a la determinación de la DQO, y adicionalmente el método S.M.5220 D, método volumétrico estandarizado para determinación de la DQO, descritos en el *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (SM)*, Edición 23 del 2017.

A partir de los resultados obtenidos se estableció la posibilidad de realizar la comparación de ambas técnicas con el fin de identificar si existen diferencias significativas en cuanto al método que se emplea de manera estandarizada por el IDEAM, e identificar las ventajas y desventajas en la implementación de cada uno de métodos.

### **DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA**

El laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales GIMBA está adscrito al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander, sus instalaciones se encuentran en el parque tecnológico Guatiguará; integra experiencia en diferentes áreas tales como química, ingeniería química y metalúrgica, lo que le permite ofrecer un amplio portafolio de servicios de asesoría, consultoría y análisis especializados relacionados con el sector minero-energético, metalúrgico y ambiental.

Actualmente el laboratorio GIMBA se consolida como un laboratorio de referencia que, a través de un sistema de gestión de la calidad Bajo la norma ISO/IEC 17025:2017, con lo cual

atiende satisfactoriamente las necesidades de los sectores minero-energético, metalúrgico y ambiental del país. El Laboratorio posee la experiencia, conocimiento, infraestructura y profesionales altamente calificados y comprometidos con suministrar a sus clientes soluciones el estudio de diferentes parámetros ambientales de acuerdo con estándares nacionales de calidad, contribuyendo al desarrollo del país y a la conservación de medio ambiente, estima la cantidad de muestras ambientales a procesar en relación con los equipos que posee.

## **1. Objetivos**

### **1.1. Objetivo General**

Evaluar la exactitud y precisión de los resultados en el ensayo de la determinación de DQO mediante los métodos analíticos volumetría con sulfato ferroso amoniacal (FAS) y colorimetría (espectrofotometría de UV-VIS), en muestras de agua residuales domésticas e industriales y superficiales, para su validación e implementación en el laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales GIMBA

### **1.2. Objetivos Específicos**

Validar mediante análisis estadístico y pruebas de comparación la determinación de DQO utilizando los métodos analíticos volumetría con sulfato ferroso amoniacal (FAS) y colorimétrico por medio de protocolos estandarizados que controlen eficientemente parámetros como: temperatura, tiempo de digestión, cantidad de muestra y rango de concentración.

Evaluar la confiabilidad de los métodos mediante comparaciones y herramientas estadísticas en términos de su repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre.

Implementar los métodos para la determinación de DQO dentro del portafolio de servicios del laboratorio, garantizando su ejecución idónea mediante la determinación de los valores de

figuras de interés como criterio de confianza, en muestras de agua residuales domésticas e industriales y superficiales.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Validación de métodos analíticos**

Es el proceso para confirmar que un método cuenta con las características de desempeño indispensables para la obtención de resultados de análisis y ensayos confiables por medio de estudios laboratoriales, demostrando que estos son obtenidos de la evaluación de dichas características y garantizan calidad, trazabilidad y validez y cumplen con lo establecido por las autoridades reglamentarias, de modo que satisfaga las necesidades de los clientes. Implica la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y al azar de un procedimiento, no solo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras reales (Ministerio de salud, 2014).

### **2.2. Características de desempeño de un método analítico**

#### ***2.2.1. Análisis de duplicados.***

Se realizan análisis de muestras duplicadas para evaluar la precisión y replicabilidad del método. Se debe analizar un duplicado de muestra por lote. El porcentaje de error entre los duplicados no deber ser mayor a 10%. Si la variación excede este límite se debe repetir el análisis.

#### ***2.2.2. Límite de detección (LD).***

También conocido como mínimo valor detectable, es la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado con un

nivel de confianza determinado, se puede calcular en base al desplazamiento mínimo de la bureta y del análisis de una muestra en una matriz dada que contiene al analito (Invima, s.f.).

### ***2.2.3. Límite de cuantificación (LQ)***

También conocido como o mínimo valor detectable, es la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado (Ministerio de salud, 2014), se puede calcular a partir del desplazamiento mínimo de la bureta, típicamente es la concentración que produce una señal 10\*s (diez veces la desviación estándar) superior a la señal del blanco de agua reactivo (Invima, s.f.).

### ***2.2.4. Intervalo de trabajo***

Es el intervalo (entre la menor y mayor concentración de analito en la muestra), para las cuales se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene el nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad (Ministerio de salud, 2014). Es necesario calcularlo para cualquier método cuantitativo, donde el mínimo valor corresponde al límite de detección y/o cuantificación del método valor más alto depende del instrumento o del sistema de respuesta.

### ***2.2.5. Linealidad de la curva de calibración***

Es la representación gráfica que relaciona una señal en función de la concentración del analito, tras la elección del modelo que mejor se ajuste, arroja (dentro del intervalo de trabajo) resultados de prueba que son directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra (Metas, 2008).

### ***2.2.6. Exactitud***

Expresa la cercanía de un único valor que es aceptado, de un valor convencional verdadero o de referencia aceptado (material de referencia certificado) y el valor obtenido (valor promedio)

al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces. Este parámetro debe ser evaluado estadísticamente en un número de puntos tal que asegure la exactitud en todo el rango de medida. Se comparan los resultados y se establece si existen o no diferencias inaceptables, de ser así se redefine el procedimiento para obtener resultados coherentes (Ministerio de salud, 2014).

### ***2.2.7. Precisión***

Expresa el grado de concordancia entre los resultados de las pruebas individuales cuando el procedimiento se aplica de forma repetitiva en misma muestra. Las dos mediciones más comunes son la reproducibilidad y repetibilidad (Chica et al., 2007). Debe determinarse utilizando muestras originales y homogéneas. Sin embargo, si no es posible obtener una muestra homogénea puede ser determinada usando muestras preparadas o una disolución de la muestra (Ministerio de salud, 2014). Este parámetro debe evaluarse en todo el rango de trabajo definido en el método de ensayo.

### ***2.2.8. Sesgo***

Se basa en la comparación de la media de los resultados obtenidos experimentalmente con un valor de referencia. Se obtiene con la preparación de estándares que cubran el alcance del método y su análisis respectivo, el sesgo corresponde a la diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición, y el valor verdadero (Ministerio de salud, 2014).

### ***2.2.9. Sensibilidad***

Es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida, es decir, el cociente entre la variación de señal asociada a un determinado analito y la variación de su concentración (Marcos, 2017). Se dice, que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta.

### **2.2.10. Recuperación**

Es la recuperación obtenida tras añadir una cantidad conocida de estándar a la sustancia de interés de la matriz dada, se calcula comparando la diferencia entre los resultados de la muestra sin adicionar y la adicionada, con el valor teórico de la adición como referencia (Chica et al., 2007).

### **2.2.11. Incertidumbre**

Parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando (Invima, s.f.). Se deben evaluar las distintas contribuciones a la misma. Para ello se tiene en cuenta:

- Estudio de los resultados obtenidos durante el proceso de verificación o validación del método (contribución de la precisión, exactitud).
- Estudio de las posibles causas de incertidumbre agrupándolas por etapas (toma de muestras, extracción, preparación de las curvas de calibración, etc.) o por magnitudes implicadas (pesada, volumen, calidad de reactivos, sensibilidad de espectrofotómetros, etc.). Finalmente se calculará la incertidumbre expandida mediante la combinación de todas las contribuciones consideradas.

### **2.2.12. Repetibilidad**

Precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo, por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo (Ministerio de salud, 2014).

### **2.2.13. Reproducibilidad**

Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios inter laboratorio (diferente analista, diferente día, misma muestra homogénea) diseñados para estandarizar la metodología (Ministerio de salud, 2014).

## **3. Características de desempeño fisicoquímicas: demanda química de oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro químico que estima la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de agua, en disolución y/o suspendida que se puede oxidar químicamente por agentes oxidantes (Rodríguez, 2007) en condiciones ácidas y se reporta como miligramos de “oxígeno” equivalentes a la fracción orgánica disuelta y/o suspendida por litro de disolución (Ramírez et al., 2008). La determinación de DQO se da bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo, dando así una idea del grado de contaminación del agua.

### **3.1. Efectos ambientales**

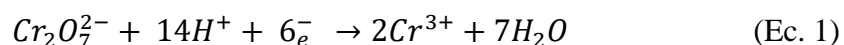
Para la determinación de la DQO son necesarios reactivos tales como el ácido sulfúrico, dicromato de potasio, sulfato de plata, sulfato de mercurio y ftalato de potasio, todos altamente contaminantes, por lo que no es permitido realizar el vertimiento de los residuos directamente al desagüe. El parque tecnológico Guatiguará y el laboratorio GIMBA, manejan un protocolo para la limpieza del material utilizado en pruebas que emitan compuestos contaminantes, se debe realizar limpieza del material 3 veces con agua y almacenarla en un envase para residuos, posteriormente se lava con agua y jabón; el envase que contiene los residuos debe estar debidamente marcado y ubicado en la zona de ensayos de DQO, se puede llenar hasta alcanzar el 75% de la capacidad, se

procede a rotular el envase como lo establece el PGIR y se almacena hasta que vaya el gestor de residuos peligrosos.

### 3.2. Procedimiento de determinación DQO.

Bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo ciertas materias (orgánicas e inorgánicas) se oxidan en el agua mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida ( $H_2SO_4$ ) con un exceso de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en presencia de sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercuríco ( $HgSO_4$ ) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros (IDEAM, 2020). Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato Cr (VI) a ion crómico Cr (III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua. Después de la digestión existen dos métodos para estimar el remanente no reducido de  $K_2Cr_2O_7$ , por volumetría el  $K_2Cr_2O_7$  remanente se titula con sulfato ferroso amoniacal para determinar la cantidad de  $K_2Cr_2O_7$  consumido, la materia orgánica se calcula en términos de oxígeno equivalente, o por colorimetría (absorción visible-ultravioleta), se pasan las muestras por un espectrofotómetro, este se puede poner longitudes de onda que absorben el color naranja característico del Cr(VI) o verde característico del Cr(III) en torno a 440 nm y 660 nm respectivamente, ambas especies se pueden detectar independientemente (Ramírez et al., 2008). La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de  $O_2$  químicamente equivalente al  $Cr_2O_7^{2-}$  consumido en este proceso. Dicha equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de reducción-oxidación correspondientes en medio ácido (Técnicas Avanzadas en Química, 2005).

Semirreacción para el dicromato



*(Naranja)**(Verde)*

Semirreacción para el oxígeno



Cada  $Cr_2O_7^{2-}$  consume 6 electrones al reducirse, mientras que cada molécula de oxígeno consume 4 electrones. Por consiguiente, el consumo de 1 mol de  $Cr_2O_7^{2-}$  en la oxidación es equivalente al consumo de 1,5 moles de  $O_2$ .

#### 4. Descripción Metodológica

##### 4.1. Primera etapa metodológica. Validación de la determinación de los métodos

La Validación es de carácter analítico-estadístico, la metodología que se utilizó para el análisis mediante valoración titrimétrica y colorimétrica, esto se realizó según los métodos para el análisis de DQO 5220 C-D descritos en el Standard Methods Ed 23. 2017 (Braid et al., 2017). Adicionalmente se verificaron la disponibilidad de reactivos, instructivos de operación, formatos necesarios, verificación de equipos y materiales.

##### 4.1.1. Manipulación de la muestra

Para envasar las muestras se utilizaron recipientes de plástico. La muestra se preservó a una temperatura de 4°C hasta el momento del análisis. El tiempo máximo de vida útil de la muestra es de 28 días.

##### 4.1.2. Materiales y Equipos

Beakers, transferpipeta A (0,5 – 20 mL), matraces aforados de 10, 25, 50, 100, 250 y 500 mL, termoreactor TR 620 Merck para 24 muestras, bureta graduada 10ml, Erlenmeyer, campana

de extracción de vapores, agitador magnético, balanza analítica, espectrofotómetro Thermo Scientific.

#### **4.1.3. Preparación de reactivos DQO método colorimétrico**

Para la realización de los ensayos fue necesario la preparación de las siguientes soluciones:

*Ftalato ácido de potasio (KHP) estándar:* se trituro ligeramente y se secó biftalato de potasio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ) a  $110^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Se disolvieron 0,2125 g de biftalato de potasio en agua ultrapura y se llevó a volumen en un balón volumétrico de 500 mL. El biftalato tiene una DQO teórica de 1,176 mg  $\text{O}_2/\text{mg}$  y la solución tiene una DQO teórica de 500 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ .

*Solución digestora 0,1 N:* se puso a secar a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas, dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) con pureza superior al 99,5%. En un vaso de 100 mL se disolvieron 0,4903 g del dicromato de potasio anhidro, en 50 mL de agua desionizada filtrada, se le adición lentamente 16,7 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado y 3,3 g de sulfato mercurico ( $\text{HgSO}_4$ ) grado reactivo, se esperó a que se disolviera y enfriará a temperatura ambiente, se completó en balón volumétrico de 100 mL. Se almacenó en botella ámbar.

*Reactivo de ácido sulfúrico:* se agregó sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), grado técnico, en polvo, a una cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en proporción de 5,5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  aproximadamente 250 mL de ácido y 2,523 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Se dejó que se disolviera el  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

#### **4.1.4. Preparación de reactivos DQO método volumétrico**

Para el método DQO colorimétrico se utilizaron los mismos reactivos, pero se añadieron dos soluciones digestoras para cada rango de trabajo. Para la DQO rango bajo (baja concentración) se trabajó con una solución digestora preparada de la siguiente manera:

*Solución digestora, rango bajo 0,025 N:* se pesaron 0,1022 g de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) previamente secado a  $150^\circ C$  durante 2 horas, En un vaso de 100 mL se disolvió el dicromato de potasio anhidro en 50 mL de agua desionizada filtrada, se le adición lentamente 16,7 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado y 3,3 g de Sulfato mercuríco ( $HgSO_4$ ) grado reactivo, se esperó a que se disolviera y enfriará a temperatura ambiente, se completó en balón volumétrico de 100 mL.

Para la DQO rango alto (alta concentración) se trabajó con una solución digestora rango alto preparada de la siguiente manera:

*Solución digestora, rango alto 0,2 N:* se pesaron 1,0216 g de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) previamente secado a  $150^\circ C$  durante 2 horas, en un vaso de 100 mL se disolvió el dicromato de potasio anhidro en 50 mL de agua desionizada filtrada, se le adición lentamente 16,7 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado y 3,3 g de sulfato mercuríco ( $HgSO_4$ ) grado reactivo, se esperó a que se disolviera y enfriará a temperatura ambiente, se completó en balón volumétrico de 100 mL.

*Solución titulante de Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $Fe (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) FAS, aproximadamente 0,05 N:* se disolvieron 9,8035 g de FAS en agua desionizada filtrada, se adicionaron 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, grado reactivo lentamente, se dejó enfriar y se completó en balón volumétrico de 500 mL. Se valoró la solución diariamente con la solución de digestión de  $K_2Cr_2O_7$ .

*Solución titulante de Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $Fe (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) FAS, aproximadamente 0,1 N:* se disolvieron 19,607 g de FAS en agua desionizada filtrada, se adicionaron 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, grado reactivo lentamente, se dejó enfriar y se completó

en balón volumétrico de 500 mL. Se valoró la solución diariamente con la solución de digestión de  $K_2Cr_2O_7$ .

#### ***4.1.5. Preparación de estándares de calibración***

Se prepararon a partir de la solución patrón de DQO (1000  $mgO_2/L$ ) a un volumen final de 50 mL y a las siguientes concentraciones: 5  $mgO_2/L$ , 10  $mgO_2/L$ , 20  $mgO_2/L$ , 30 $mgO_2/L$ , 40  $mgO_2/L$ , 80  $mgO_2/L$ , 120 $mg O_2/L$ , 160  $mg O_2/L$ , 220  $mgO_2/L$ , 300  $mgO_2/L$ , 350  $mgO_2/L$ , 400  $mgO_2/L$ , 460  $mgO_2/L$ , 540  $mgO_2/L$ , 620  $mgO_2/L$ , 700  $mgO_2/L$ , 800  $mgO_2/L$  y 900  $mgO_2/L$ .

#### ***4.1.6. Preparación de la curva de calibración.***

Con los estándares de calibración preparados anteriormente se procedió a realizar la curva de calibración. Para esto se utilizaron patrones de DQO conocida de 40 a 400  $mgO_2/L$ , después de realizar el proceso de digestión. Se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro para una longitud de onda de 600 nm. Se tomó como cero de absorbancia al estándar que no contenía materia orgánica sin digerir (blanco de agua destilada).

#### ***4.1.7. Procedimiento de ensayo***

Procedimiento: en tubos de digestión 16x100 mm se adicionaron 2,5 mL de muestra, 1,5 mL de solución digestora y 3,5 mL de reactivo de ácido sulfúrico, se digesto y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

##### **4.1.7.1. Método volumétrico.**

Se pasaron las muestras a vasos de precipitado, se añadió unas gotas de indicador de ferroina y se tituló con FAS 0.05N para muestras menor a 100  $mgO_2/L$  y FAS 0.1N para muestras mayor a 100  $mgO_2/L$ , hasta un color rojo ladrillo. LA concentración del FAS se estandarizo diariamente. La ecuación para determinar la DQO a partir del FAS consumido es:

$$mg\ O_2/L = \frac{V_A - V_B \cdot N_{FAS} \cdot 8000}{Volumen\ muestra} \quad (Ec. 3)$$

Donde  $V_A =$  Promedio de mL de FAS utilizado para los blancos digeridos

$V_B =$  mL de FAS utilizado para la muestra

$N_{FAS} =$  Normalidad del FAS

#### 4.1.7.2. Método colorimétrico.

Se colocó en el espectrofotómetro a cero de absorbancia con el blanco de agua destilada sin digestar, después se esperó 15-20 min a que se estabilizará el instrumento. Se colocaron las muestras y con ayuda de la curva de calibración se calculó la concentración de DQO. La ecuación para determinar la DQO a partir de la absorbancia es:

$$Abs = m \cdot mgO_2/L + b \quad (Ec. 4)$$

#### 4.1.8. Rechazo de datos (Grubbs)

En los resultados de ensayos repetidos se utilizan los contrastes de significación para decidir si la diferencia entre varios resultados de un proceso de medición de una misma muestra se puede atribuir a errores aleatorios o si es debida a otros factores del experimento que generan errores sistemáticos. Para verificar que en una serie de datos los valores extremos (mínimo y máximo) no difieran del resto debido a errores sistemáticos o crasos, sino únicamente debido a los errores aleatorios propios de cualquier proceso de medición, se aplica el contraste de Grubbs.

Este método consiste en determinar un valor de G crítico, este tiene en cuenta el número de datos presentes en el conjunto a evaluar y el nivel de confianza que se desee obtener en el resultado, en este caso se tomó como nivel de confianza 95%. Posteriormente se evalúan los valores G para el dato mayor y el menor del conjunto, este cálculo se realiza en función de la media

y la desviación estándar del conjunto, si el valor de G calculado es mayor al G crítico se dice que el dato es atípico.

#### **4.1.9. Intervalo de trabajo**

Se estableció teniendo en cuenta el método de referencia, dependiendo de la solución de dicromato de potasio para la colorimetría y de la solución digestora la normalidad del FAS para la volumetría; y el límite superior se estableció en función de la solución de dicromato de potasio.

#### **4.1.10. Sensibilidad.**

Se determinó la sensibilidad de cada uno de los métodos realizados, para la volumetría se determinó la sensibilidad en función del desplazamiento mínimo de la bureta, la solución digestora y la normalidad del FAS, y para la colorimetría se determinó mediante el promedio de las cinco curvas de calibración calculadas en los cinco días anteriores, teniendo en cuenta además la desviación estándar de las pendientes.

#### **4.1.11. Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LQ).**

Se determinó el LD para cada uno de los métodos, para ambos se prepararon 10 blancos de agua tipo I, libre de analito (tanto como fue posible), se leyeron las 10 réplicas (por volumetría y colorimetría) y se determinó la concentración del analito a través de los pasos propuestos en el Standard Methods.

Para cada método se prepararon estándares con una concentración de analito conocida cercana a 10 veces la desviación estándar obtenida con los datos de los blancos de reactivos. Se aceptaron los valores de LQ cumpliendo el criterio de coeficiente de variación y error menor a 10%.

#### **4.1.12. Análisis de lotes.**

Se estableció un grupo básico de muestras y patrones para analizar durante 5 corridas por cada analista. Teniendo en cuenta el procedimiento de Standard Methods (muestreo, estabilidad de la muestra, condiciones de conservación Se consideraron las siguientes: blanco, LD, LQ, estándar control bajo, estándar control alto, muestra, muestra adicionada.

#### **4.2. Segunda etapa metodológica: Evaluación de la confiabilidad de los métodos**

Se procedió a realizar el análisis estadístico para los datos encontrados en la primera etapa metodológica para evaluar la confiabilidad de los métodos en función de la precisión global (reproducibilidad y repetibilidad), la recuperación de adicionados y la incertidumbre.

##### **4.2.1. Precisión**

Se estimó la precisión comparando estadísticamente las dispersiones entre series de los datos obtenidos con cada uno de los resultados de los métodos a validar. Se evaluó como repetibilidad y reproducibilidad.

##### **4.2.2. Reproducibilidad y repetibilidad**

La repetibilidad para el método de DQO volumétrico se evaluó con mediciones de 50 y 350 mgO<sub>2</sub>/L y para el método colorimétrico con mediciones de 40 y 350 mgO<sub>2</sub>/L, se aplicó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones operativas (analista, equipo, reactivos).

La reproducibilidad se evaluó realizando 10 determinaciones para dos concentraciones de analitos distintos para el método volumétrico de 50 y 350 mgO<sub>2</sub>/L, y de 40 y 350 mgO<sub>2</sub>/L para el método colorimétrico, en días diferentes y por dos analistas diferentes. La repetibilidad y reproducibilidad se determinaron como coeficientes de variación.

#### ***4.2.3. Exactitud***

Este criterio se evaluó estadísticamente mediante las pruebas realizadas a los estándares de rango bajo y alto. Se evaluó como porcentaje de error, en dos concentraciones de analito diferentes sobre el intervalo de trabajo del rango medio.

#### ***4.2.4 Recuperación de adicionados***

El porcentaje de recuperación (%R) se evaluó en las muestras con adicionados seleccionados, y se comparó la diferencia entre los resultados que se obtuvieron de las muestras sin adicionar y las muestras adicionadas, con el valor teórico de la adición como valor de referencia.

#### ***4.2.5. Estimación de incertidumbre de los métodos.***

Según (Invima, s.f.) la incertidumbre se puede estimar de dos maneras. Para efectos de este estudio se estimó la incertidumbre de medición a partir de la cuantificación de fuentes individuales, las cuales se pueden evidenciar en los diagramas causa-efecto fuentes de incertidumbre presentes en el ANEXO A.

### **4.3. Tercera etapa metodológica: Implementación los métodos para la determinación de DQO**

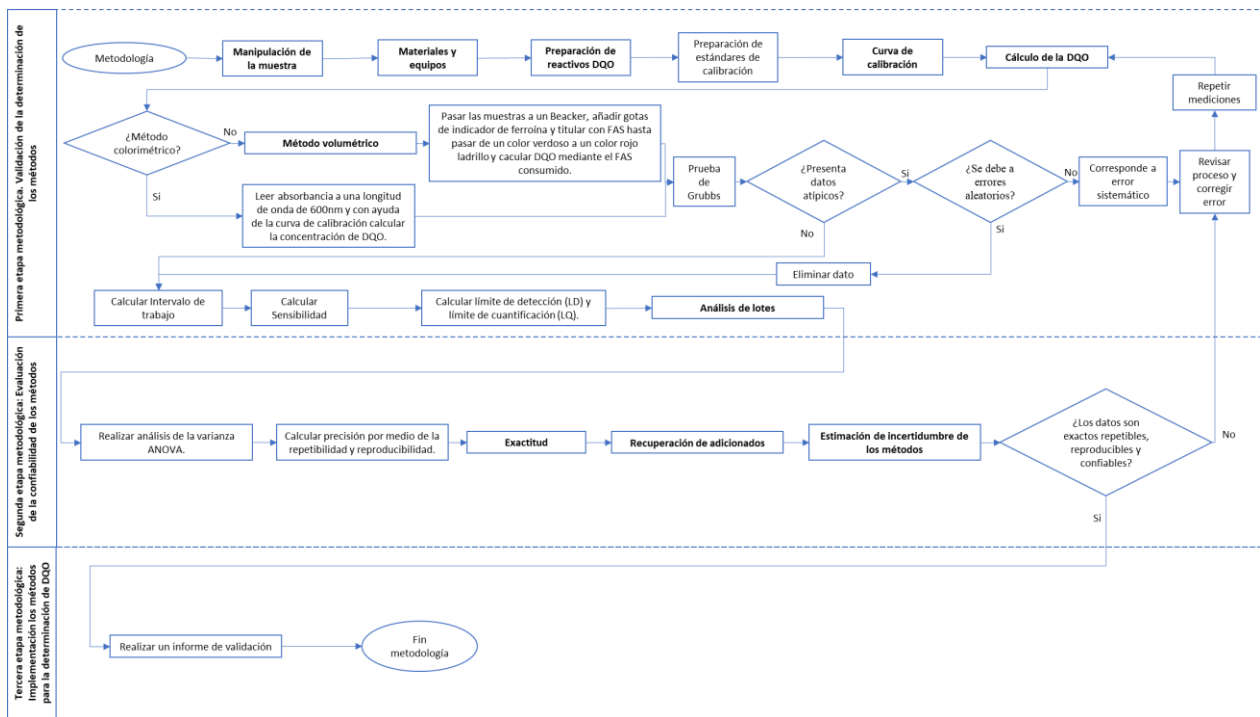
Para poder implementar los métodos se realizó un informe de validación en el que se presentaron los datos necesarios para: “Corroborar que el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) puede aplicar el método en sus instalaciones y este cumple con los criterios establecidos en el método de referencia SM 5220 C Ed 23, aportando valores precisos y confiables con incertidumbre conocida, garantizando una ejecución idónea de los métodos en el laboratorio mediante la determinación de los valores de figuras de interés como

criterio de confianza.”, además se realizó el protocolo para el uso del Termoreactor, puesto que se trataba de un nuevo equipo para el laboratorio.

En la **Figura 1**. Se presenta el diagrama de flujo que representa la metodología utilizada para la elaboración del trabajo.

**Figura 1.**

*Diagrama de flujo metodología*



### 5. Resultados

A continuación, se describen los parámetros estadísticos necesarios para la validación del método

### 5.1. Intervalo de trabajo

Para realizar el análisis estadístico en la validación del método volumétrico, se realizaron ensayos previos con los tres rangos de trabajo de solución digestora (bajo, medio y alto) para identificar el rango que mejor correlación lineal tuviese y que presentara un menor error promedio (véase **ANEXO B**), como se muestra en la **Tabla 1**, el rango que mejor se adaptó a estos criterios fue el rango medio, en este orden de ideas los ensayos de validación se realizaron para el rango medio del método volumétrico.

**Tabla 1**

*Comparación rangos método volumétrico*

	<b>Pendiente</b>	<b>Intercepto</b>	<b>Correlación</b>	<b>%error promedio</b>
<b>Rango Bajo</b>	-0,0311	2,3030	0,9851	13,54%
<b>Rango Medio</b>	-0,0028	1,1420	0,9948	6,51%
<b>Rango Alto</b>	-0,0029	2,8780	0,9922	9,17%

Para calcular el intervalo de trabajo se calcularon por separado los límites inferiores y superiores, el límite inferior fue establecido tomando como referencia el LQ, para el método volumétrico se estableció el límite inferior como 6,471 y 12,796 mg O<sub>2</sub>/L para una concentración de FAS de **0,05** y **0,1** N respectivamente, el límite superior se calculó con el valor teórico para un consumo mínimo de FAS teniendo en cuenta la ecuación 3, es decir el desplazamiento mínimo de la bureta **0,02** mL, al valor teórico calculado se le resto el 10% para evitar errores por interferencias causadas en los sistemas de respuesta, dando como resultado **416,275** y **420,218** mg O<sub>2</sub>/L para una concentración de FAS de **0,05** y **0,1** N respectivamente.

Para el método colorimétrico se estableció como límite inferior el LQ, es decir, **6,562** mg O<sub>2</sub>/L, en cuanto al límite superior este se determinó como el valor para el cual la respuesta del

sistema deja de responder al modelo establecido por el método en este caso lineal. Dando como resultado un valor aproximado de **400 mg O<sub>2</sub>/L**.

## 5.2. Rechazo de datos

Se determinó por el análisis estadístico de rechazo de datos la existencia de dos datos anómalos para el método volumétrico, correspondientes a la muestra 2 y el adicionado de la muestra dos, ambos reportados por el mismo analista, se atribuyó a un error aleatorio (humano, de lectura, clima o limpieza de la vidriería), se excluyó para continuar con el análisis de datos para no generar errores. Este criterio fue aplicado para verificar que los datos obtenidos no difieren del resto de forma inexplicable, se aplicó el contraste de Grubbs. Se aceptó la hipótesis nula que todas las medidas proceden de la misma población al presentarse que el contraste de Grubbs (T) calculado para T<sub>bajo</sub> y T<sub>alto</sub> en todos los ensayos son menores al T de rechazo con nivel de confianza del 95%, luego de realizar la exclusión de los datos correspondientes.

En la **Tabla 2** se muestran los resultados obtenidos del análisis estadístico de rechazo de datos, los datos necesarios para elaborar la tabla se relacionan en el **ANEXO C**.

**Tabla 2**

*Análisis de rechazo de datos del método DQO volumétrico*

	Estándares [mgO <sub>2</sub> /L]		Muestras [mgO <sub>2</sub> /L]			Adicionados [mgO <sub>2</sub> /L]		
	Rango bajo	Rango alto	M1	M2	M3	M1A	M2A	M3A
	<b>50,000</b>	<b>350,000</b>	<b>MAS</b>	<b>MARD</b>	<b>MARI</b>	<b>MAS AN</b>	<b>MARI AN</b>	<b>MARD AN</b>
<b>Valor mínimo</b>	45,137	345,497	18,586	72,736	209,259	111,702	157,162	265,642
<b>Valor máximo</b>	55,094	357,488	23,732	85,725	217,800	124,691	167,645	278,859

<b>G para rechazo</b>	2,180	2,180	2,180	2,110	2,180	2,180	2,110	2,180
<b>G bajo</b>	1,620	1,557	1,420	1,262	0,911	1,756	1,985	1,121
<b>G alto</b>	1,520	1,949	1,412	1,263	2,127	1,234	0,886	2,014
<b>N° datos</b>	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>N° datos sin rechazar</b>	10	10	10	9	10	10	9	10
<b>valores rechazados</b>	NA	NA	NA	115,23 4	NA	NA	193,803	NA
<b>Promedio</b>	50,277	350,822	21,166	79,227	211,822	119,329	164,409	270,369

*Nota:* MAS Muestra agua superficial MARD Muestra agua superficial doméstica MARI Muestra agua residual Industrial AN Adicionado

Para el método colorimétrico se realizó el mismo análisis para el rechazo de datos, los datos obtenidos no generaron ningún dato anómalo, por lo cual no fue necesario rechazar ninguno. Como los resultados no presentaron datos anómalos se calcularon las variables estadísticas necesarias establecidas para la validación del método.

En la **Tabla 3** se muestran los resultados obtenidos del análisis estadístico de rechazo de datos, los datos necesarios para elaborar la tabla se relacionan en el **ANEXO C**.

**Tabla 3**

*Análisis de rechazo de datos del método DQO colorimétrico*

	Estándares [mgO <sub>2</sub> /L]		Muestras [mgO <sub>2</sub> /L]			Adicionados [mgO <sub>2</sub> /L]		
	Rango bajo	Rango alto	M1	M2	M3	M1A	M2A	M3A
	50,000	350,000	MAS	MARD	MARI	MAS AN	MARI AN	MARD AN
<b>Valor mínimo</b>	36,818	349,525	19,823	70,808	210,166	104,797	152,383	257,752

<b>Valor máximo</b>	43,616	359,722	23,222	87,803	227,161	121,792	172,777	284,944
<b>G para rechazo</b>	2,180	2,180	2,180	2,180	2,180	2,180	2,180	2,180
<b>G bajo</b>	1,521	1,464	0,775	1,330	1,415	1,228	0,937	1,151
<b>G alto</b>	1,014	0,976	1,162	1,228	1,306	1,330	1,619	1,726
<b>N° datos</b>	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>N° datos sin rechazar valores rechazados</b>	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Promedio</b>	40,896	355,643	21,182	79,645	219,004	112,955	159,861	268,629

### 5.3. Sensibilidad

La sensibilidad para el método volumétrico se determinó en función de la tolerancia de la bureta, **0,02 mL**, la concentración de la solución digestora **0,1 N** y la normalidad del FAS de **0,05** y **0,1 N**, dando como resultado una sensibilidad en el resultado de **3,257** y **6,627** mg O<sub>2</sub>/L respectivamente. Para la colorimetría se determinó teniendo en cuenta la ecuación de la curva de calibración promedio y la tolerancia del equipo, dando como resultado una sensibilidad de **3,363** mg O<sub>2</sub>/L.

### 5.4. Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación LQ

Para el cálculo del LD para el método volumétrico se tuvieron en cuenta lo siguientes parámetros:

- ✓ Desplazamiento mínimo de la bureta: 0,02 mL
- ✓ Lectura de los blancos teniendo en cuenta la concentración del agente titulante: FAS 0,01 y 0,05 N

Para el cálculo del LD detección del método colorimétrico se tomó en cuenta:

- ✓ Tolerancia del espectrofotómetro 0,001nm.
- ✓ Lectura de blancos después de la reacción de digestión.

Se prepararon y leyeron réplicas de 10 blancos de agua destilada tipo I (véase **ANEXO D**) la ecuación que se utilizó para la cuantificación del límite de detección fue  $LD=Y_B + 3S_B$ , donde  $Y_B$  es el promedio de la señal de salida y  $S_B$  es la desviación estándar; así se obtuvo un LD de **3,578** mg O<sub>2</sub>/L para un FAS de **0,05** N y de **6,749** mg O<sub>2</sub>/L para un FAS de **0,1** N, para el método volumétrico y de **5,44** mg O<sub>2</sub>/L para el método colorimétrico. Con base en los datos utilizados para el cálculo del LD se obtuvieron unos valores teóricos de LQ.

Para la Confirmación del LQ se realizaron una serie de mediciones de estándares de concentración de **6,000** mg O<sub>2</sub>/L para una FAS de **0,05** N y de **12,000** mg O<sub>2</sub>/L para una FAS de **0,1** N en el método volumétrico y para el método colorimétrico de **6,500** mg O<sub>2</sub>/L, los resultados de las pruebas de confirmación se relacionan en el **ANEXO D** Estadísticamente se define LQ como  $LQ=Y_B + 10S_B$ , Se obtuvo como resultado un LQ de **6,471** mg O<sub>2</sub>/L para una FAS de **0,05** N y de **12,796** mg O<sub>2</sub>/L para un FAS de **0,1** N, y de **6,562** mg O<sub>2</sub>/L para el método colorimétrico.

En la **Tabla 4** se puede observar que los valores encontrados demuestran que los resultados cumplen con un coeficiente de variación menor al 10% para ambos límites, indicando así que el LQ es la concentración más baja de un analito que puede ser medida con precisión.

**Tabla 4**

*Cálculo LD y LQ método volumétrico y colorimétrico*

Límite de detección LD [mgO <sub>2</sub> /L]	Límite de Cuantificación LQ [mgO <sub>2</sub> /L]
---	---

	Método volumétrico		Método colorimétrico	Método volumétrico		Método colorimétrico
	FAS 0,05 N	FAS 0,1 N		FAS 0,05 N	FAS 0,01 N	
<b>Desv. Estándar</b>	0,086	0,112	0,131	0,047	0,150	0,047
<b>Error, %</b>				7,849	6,636	0,951
<b>Promedio</b>	3,309	6,521	5,046	6,471	12,796	6,562
<b>Coef. variación %</b>	2,598	1,723	2,601	0,727	1,168	1,489

### 5.5. Precisión del método

Se determinó la precisión mediante la respuesta de la desviación estándar y el coeficiente de variación. En la **Tabla 5** se muestra la desviación estándar del total de resultados para el método volumétrico que toma valores desde **1,817** mg O<sub>2</sub>/L hasta **5,143** mg O<sub>2</sub>/L. Para la aplicación del método se tomaron los valores más altos de desviación estándar y coeficiente de variación, en términos de la precisión global, repetibilidad y reproducibilidad. De acuerdo con esto, el método presenta una precisión de **5,143** mg O<sub>2</sub>/L.

El coeficiente de variación entregado del tratamiento de datos del método volumétrico se encuentra entre **0,975%** y **8,586%** porcentajes por debajo del valor permitido establecido por el Laboratorio (10%) como se observa en la **Tabla 5**, así se puede afirmar que los analistas obtuvieron resultados similares entre ellos y que ninguno aporta sesgo apreciable a las mediciones, lo que permite evidenciar una precisión adecuada del método.

**Tabla 5**

*Desviación estándar de la DQO método volumétrico*

	Estándares [mgO <sub>2</sub> /L]		Muestras [mgO <sub>2</sub> /L]		
	Rango Bajo	Rango alto	M1	M2	M3
	<b>50,000</b>	<b>350,000</b>	<b>MAS</b>	<b>MARD</b>	<b>MARI</b>
<b>Desv. Estándar</b>	3,167	3,421	1,817	5,143	2,811

<b>Coef. variación, %</b>	6,299	0,975	8,586	6,491	1,327
---------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Para el método colorimétrico se realizó el mismo análisis el coeficiente de variación toma valores entre **1,175%** y **8,344%** y la desviación estándar toma valores desde **1,755 mg O<sub>2</sub>/L** hasta **6,645 mg O<sub>2</sub>/L**, lo que implica que el método tiene una precisión global de **6,645 mg O<sub>2</sub>/L** y como se muestra en la **Tabla 6** todos los porcentajes están por debajo del valor permitido establecido por el Laboratorio (10%). Los datos necesarios para elaborar las tablas se relacionan en el **ANEXO E**.

**Tabla 6**

*Desviación estándar de la DQO método colorimétrico*

	Estándares [mgO <sub>2</sub> /L]		Muestras [mgO <sub>2</sub> /L]		
	Rango Bajo	Rango alto	M1	M2	M3
	<b>50,000</b>	<b>350,000</b>	<b>MAS</b>	<b>MARD</b>	<b>MARI</b>
<b>Desv. Estándar</b>	2,681	4,178	1,755	6,645	6,247
<b>Coef. variación, %</b>	6,556	1,175	8,286	8,344	2,852

### 5.6. Repetibilidad y Reproducibilidad

La precisión de repetibilidad y reproducibilidad se calcularon como lo indica la norma NTC 3529-2:1999 (Icontec, 2003). Tomando como variables la reproducibilidad por día de análisis y/o por analista.

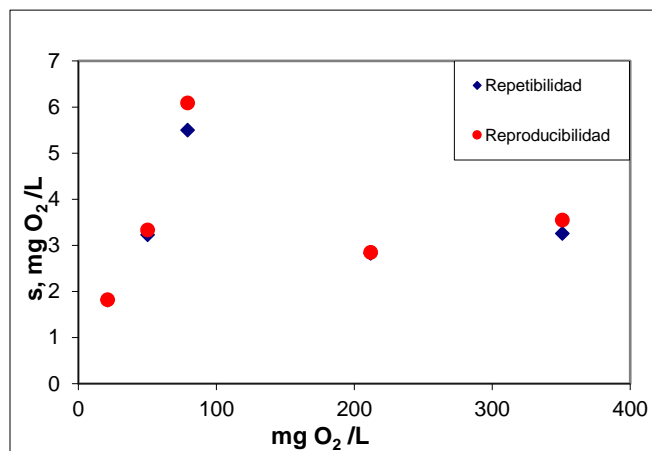
Realizando los cálculos de acuerdo con los lineamientos de la norma (véase **ANEXO E**) se obtuvo que para todos los estándares y muestras procesadas para el método volumétrico la repetibilidad toma valores entre **1,812 mg O<sub>2</sub>/L** y **5,498 mg O<sub>2</sub>/L**, datos expresados como desviación estándar, que equivalen a coeficientes de variación entre **0,929%** y **8,559%**, porcentajes por debajo del valor permitido establecido por el laboratorio (10%).

Por otro lado, la reproducibilidad se encuentra entre **1,822 mg O<sub>2</sub>/L** y **6,085 mg O<sub>2</sub>/L** para datos expresados como desviación estándar, que equivalen a coeficientes de variación entre **1,011%** y **8,607%** porcentajes por debajo del valor permitido establecido por el laboratorio (10%). Ambos criterios se pueden observar y comparar en la **Figura 2**.

La reproducibilidad y repetibilidad no presentan comportamientos lineales o exponenciales al cambiar el valor medido, por lo que no se puede hablar de factores de proporcionalidad o de expresiones generales que describan el comportamiento de estas en función de los valores medidos, solo se establece que se encuentran entre el límite inferior permitido por el laboratorio.

### Figura 2.

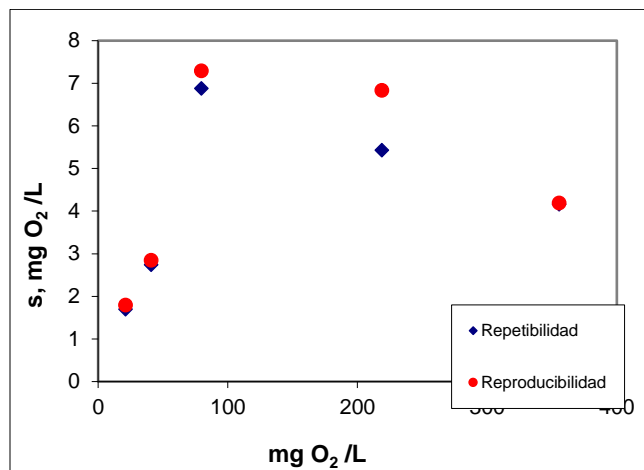
*Desviación estándar repetibilidad y reproducibilidad método volumétrico*



Para el método colorimétrico la repetibilidad toma valores entre **1,699 mg O<sub>2</sub>/L** y **6,882mg O<sub>2</sub>/L**, datos expresados como desviación estándar, que equivalen a coeficientes de variación entre **1,171%** y **8,641%**, porcentajes por debajo del valor permitido establecido por el IDEAM (10%) y la reproducibilidad se encuentra entre **1,799 mg O<sub>2</sub>/L** y **7,290 mg O<sub>2</sub>/L** para datos expresados como desviación estándar, que equivalen a coeficientes de variación entre **1,178%** y **9,153%**, como se puede observar y comparar en **Figura 3**.

**Figura 3.**

*Desviación estándar repetibilidad y reproducibilidad método colorimétrico*



### 5.7. Exactitud

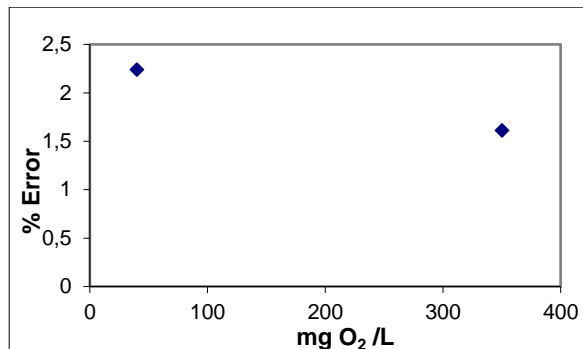
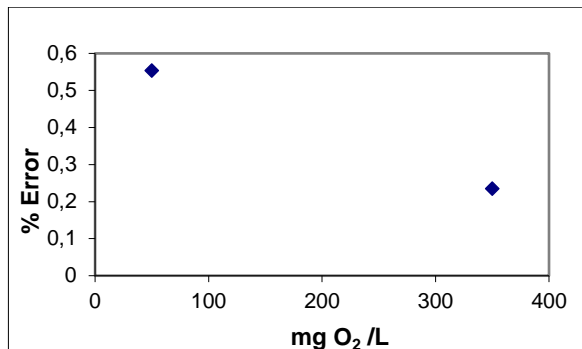
Para medir la exactitud de los métodos se tomó como figura de interés el error relativo; para los resultados de los análisis de los estándares tiene valores de **0,55%** para el de **50 mg** y de **O<sub>2</sub>/L 0,23%** y para el de **350 mg O<sub>2</sub>/L** para el método volumétrico y valores de **2,24%** para el de **40 mg** y de **O<sub>2</sub>/L 1,61%** y para el de **340 mg O<sub>2</sub>/L** para el método colorimétrico, porcentajes por debajo del valor permitidos establecido por el IDEAM (10%), demostrando así que el método de análisis no presenta sesgos ni errores sistemáticos apreciables. La **Figura 4** representa el error relativo para cada estándar medido del método volumétrico y la **Figura 5** Para el método colorimétrico. Los datos para realizar las gráficas se presentan en el **ANEXO E**.

**Figura 4.**

*Error relativo método volumétrico*

**Figura 5.**

*Error relativo método colorimétrico*



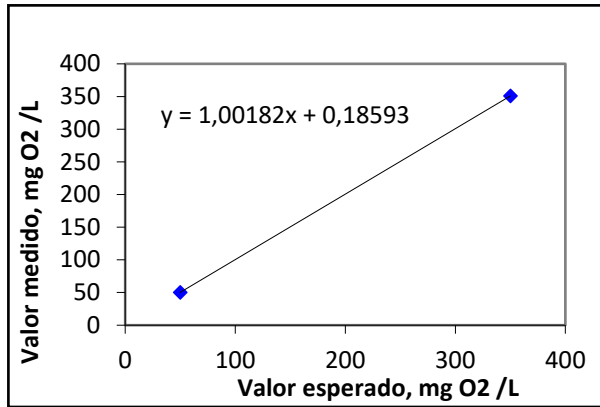
El error absoluto (diferencia entre el valor medido y el valor esperado) corresponde a **0,277** mg O<sub>2</sub>/L y **0,822** mg O<sub>2</sub>/L para el estándar de **50** y **350** mg O<sub>2</sub>/L respectivamente en el método volumétrico y de **0,896** mg O<sub>2</sub>/L y **5,643** mg O<sub>2</sub>/L para el estándar de **40** y **350** mg O<sub>2</sub>/L respectivamente para el método colorimétrico, por su bajo orden de magnitud evidencian la aptitud del laboratorio para ejecutar el método con certeza.

En las **Figuras Figura 6 y Figura 7 más adelante** se muestran las correlaciones obtenidas entre los valores esperados de los estándares y sus respectivos valores promedio obtenidos en los ensayos. La pendiente de la recta indica en qué medida los valores medidos tienden a ser mayores (pendiente > 1) o menores (pendiente < 1) que los esperados, como un indicio general del posible sesgo del método. Dicha relación tiene una pendiente de 1,00182 para el método volumétrico y de 1,0153 para el método colorimétrico, lo que significa que los valores medidos tienden a ser ligeramente mayores a los esperados; esto representa que los métodos de medición no tiene sesgo apreciable y que los errores se pueden considerar propios de los errores aleatorios del proceso de análisis ya que el error se encuentra en el intervalo establecido por el criterio de aceptación de tener un error relativo menor del 10 %.

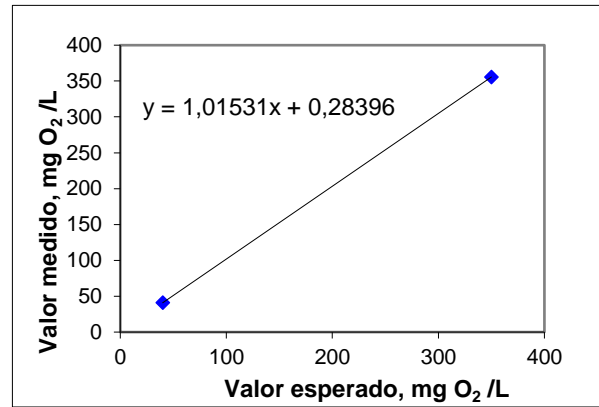
**Figura 6.**

**Figura 7.**

*Correlación entre valores esperados y medidos, método volumétrico*



*Correlación entre valores esperados y medidos, método colorimétrico*



### 5.8. Recuperación de adicionados

Las adiciones se realizaron preparando disoluciones agregando 2 mL de estándar de 500 mg O<sub>2</sub>/L y aforando a 10 mL con cada una de las muestras, se examinaron diariamente durante cinco días (véase ANEXO F ). En la **Tabla 7** y la **Figura 7**. se observan los resultados para el cálculo del porcentaje de recuperación que tiene un valor promedio de 101,006%. El valor teórico de los adicionados se estimó con la siguiente ecuación:

$$XR_T = \frac{V_m X_m + V_A X_A}{V_m + V_A} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:  $XR_T$  = *Concentración final del adicionado*

$V_m$  = *Volumen de la muestra*

$X_m$  = *Concentración de la muestra*

$V_A$  = *Volumen del adicionado*

$X_A$  = *Concentración del adicionado*

Se realizó el rechazo de datos por Grubbs para garantizar que el análisis estadístico no presentará ningún error, como se mencionó en el inciso rechazo de datos, se excluyó el dato para el adicionado de la muestra dos **193,803** mg O<sub>2</sub>/L, también se estableció la precisión del método en función de la desviación estándar y el coeficiente de variación en términos de su repetibilidad y reproducibilidad como se muestra en la **Tabla 7** y **Figura 8**.

**Tabla 7**

*Recuperación de adicionados, método volumétrico*

RESULTADOS ESTADÍSTICOS		Adicionados [mgO <sub>2</sub> /L]		
		M1A MAS AN	M2A MARI AN	M3A MARD AN
N° datos		10	9	10
Promedio		119,329	164,409	270,369
Desv. Estándar		4,344	3,651	4,216
Coef. variación, %		3,64	2,221	1,559
Recuperación, %		102,049	100,629	100,338
Repetibilidad	sr, mg/L	4,603	3,565	3,871
	CVr, %	3,858	2,169	1,432
Reproducibilidad	SR, mg/L	5,037	3,719	4,473
	CVR, %	4,221	2,262	1,655

Para el método colorimétrico se realizó el mismo procedimiento, no se presentó ningún dato anómalo, con todos los datos encontrados se procedió a realizar el análisis estadístico, los resultados se muestran en la **Tabla 8** y en la **Figura 9**.

**Tabla 8**

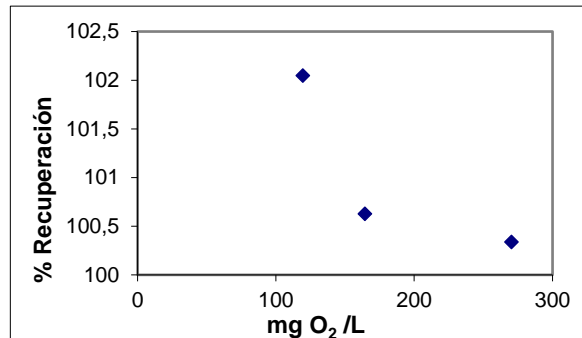
*Recuperación de adicionados, método colorimétrico*

		Adicionados [mgO <sub>2</sub> /L]		
--	--	-----------------------------------	--	--

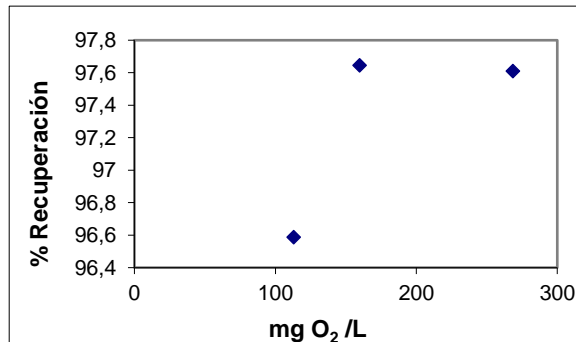
RESULTADOS ESTADÍSTICOS		M1A	M2A	M3A
		MAS AN	MARI AN	MARD AN
N° datos		10	10	10
Promedio		112,955	159,861	268,629
Desv. Estándar		6,645	7,979	9,452
Coef. variación, %		5,883	4,991	3,519
Recuperación, %		96,588	97,645	97,611
Repetibilidad	sr, mg/L	7,048	8,463	10,026
	CVR, %	6,240	5,294	3,732
Reproducibilidad	SR, mg/L	7,721	9,271	10,982
	CVR, %	6,835	5,800	4,088

**Figura 8.**

*Porcentaje de recuperación método  
volumétrico*

**Figura 9.**

*Porcentaje de recuperación método  
colorimétrico*



## 5.9. Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre de los métodos, se analizaron las variables involucradas en cada método para el cálculo del valor de concentración de DQO en la muestra y sus aportes en el aumento de la incertidumbre.

Para para el método volumétrico, se identificaron fuentes de incertidumbre relacionadas con: medición de volumen, peso de los reactivos, reactivos y la precisión. En cuanto al método

colorimétrico adicional a las fuentes de incertidumbre anteriormente mencionadas cuenta con incertidumbre aportada por equipo. El desglose de las fuentes de incertidumbre se puede ver en el

### ANEXO A.

Se cuantificó la incertidumbre de cada fuente de manera individual para posteriormente combinarlas y expresarlas como incertidumbre estándar relativa obteniendo los resultados presentados en la **Tabla 9**.

**Tabla 9**

*Incertidumbre por fuentes, combinada total y expandida*

Método	Incertidumbre estándar relativa		Incertidumbre combinada total "Uc"		Incertidumbre expandida "U"		U%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Medición de volumen	0,0059	0,0049						
Peso de los reactivos	0,0000	0,0000						
Reactivos	0,0505	0,0419	0,0553	0,0652	0,1106	0,1304	11,06%	13,04%
Equipo	N/A	0,0454						
Precisión	0,0494	0,0568						

*Nota.* En la **Tabla 9** el método 1 corresponde al método volumétrico y el 2 corresponde al método colorimétrico.

Los datos presentados se pueden ver al detalle en el **ANEXO G**, de los resultados obtenidos se identifica que el mayor aporte de incertidumbre para el método volumétrico corresponde al aportado por la pureza de los reactivos correspondiendo a **0,0505** mg O<sub>2</sub>/L y en el caso del método volumétrico corresponde a la incertidumbre aportada por la fuente relacionada a la precisión correspondiendo a **0,0568** mg O<sub>2</sub>/L.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se debe tener en cuenta que cuando se incluya la incertidumbre en un informe, el resultado se reporta como: **“DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO - DQO” = [Valor en “mg O<sub>2</sub>/L” reportado por el método] ± (2 x Uc del método realizado)**. La incertidumbre expandida se calculó con un factor de cobertura de 2, que equivale a un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

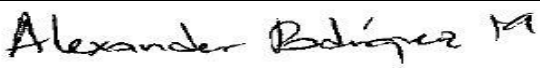
### 5.10. Implementación de los métodos

El informe de validación que se presentó al laboratorio, los resultados del informe se establecieron en base a los datos mostrados en el presente trabajo, generando así la siguiente declaración de conformidad, firmada por el laboratorio:

“De acuerdo con los resultados obtenidos, el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) aplica correctamente el método **SM 5220 C PARA EL ANÁLISIS DE DEMANDA DE OXIGENO** en la matriz de aguas, produciendo resultados confiables y verificables, por lo cual es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio. En consecuencia, se aprueba su aplicación a partir de la fecha.

#### Tabla 10

*Cuadro de conformidad*

<b>Fecha de aprobación:</b>	01/02/2022
<b>Nombre de quien aprueba:</b>	Alexander Mantilla Rodríguez
<b>Cargo:</b>	Director técnico
<b>Firma:</b>	

### 5.11. Resumen de resultados

A lo largo del documento se han establecido los resultados, se puede ver un resumen en el **ANEXO B**. Los resultados no se presentan diferencias significativas entre los dos métodos realizados, ambos grupos de datos cuentan con desviación estándar similar y coeficientes de variación (CV%) similares inferiores al 10%, lo cual es considerado un % CV bueno ya que se encuentra dentro de los parámetros establecidos en la norma colombiana.

En base a los resultados obtenidos se concluye que ambos métodos son aplicables y confiables, cada uno con diferentes características a favor, si lo que se desea es obtener resultados de forma rápida, se recomienda utilizar el método colorimétrico, ya que se lleva a cabo en un menor tiempo, además debió al espectrofotómetro la medición no se ve tan afectada por el factor humanos, caso contrario al del método titrimétrico en donde el color rojo ladrillo necesario para finalizar la titulación puede ser distinto para cada analista.

## 6. Conclusiones

Se validaron los métodos colorimétricos y volumétrico en diferentes matrices de agua, en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales del GIMBA, entregando parámetros de validación acordes a los parámetros establecidos por el IDEAM, demostrando que los métodos pueden ser aplicados en el laboratorio bajo condiciones de operación.

Según los resultados obtenidos se puede establecer que no existe diferencia significativa entre los resultados entregados por el método colorimétrico y el volumétrico, en ambos casos los parámetros de validación se encuentran por debajo del límite establecido y estos valores no varían más del 5%.

La metodología empleada para la determinación volumétrica y colorimétrica de DQO, entregó resultados dentro del rango de confiabilidad menor al 10%, en términos de porcentaje de coeficiente de variación para evaluar repetibilidad y reproducibilidad. Se determinó la incertidumbre de los métodos a partir de la cuantificación de fuentes individuales, se encontró que estas fuentes no aportan alta incertidumbre, pero se estableció que es necesario reportarla en los informes.

Se entregó un informe de validación en el que se presentaron los datos necesarios para que el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales del GIMBA, pueda dar inicio al proceso de acreditación de los métodos para determinar la DQO.

## **7. Recomendaciones**

Se sugiere investigar los posibles métodos analíticos que se puedan validar por medio de la utilización del Termoreactor TR-620 para ampliar el portafolio de servicios ofrecidos por el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales del GIMBA.

Para la validación e implementación de los métodos encontrados aprovechar el convenio realizado entre la universidad Industrial de Santander y el laboratorio, para realizar nuevas prácticas empresariales con los estudiantes de últimos semestres.

Para verificar la confiabilidad de los métodos es posible confirmar los resultados obtenidos comparándolos con resultados emitidos por un laboratorio externo que cuente con el método acreditado.

Si es posible, adquirir los complementos necesarios para realizar la titulación mediante el titulador potenciométrico con el fin de obtener una mayor exactitud al momento de realizar el método volumétrico.

**Referencias**

- Braid et al. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Amer Water Works Assn.
- Burgos et al. (2018). VALIDACIÓN DE LA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN AGUA NATURAL Y RESDUAL POR MÉTODOS COLORIMÉTRICO Y TITULOMÉTRICO (REFLUJO CERRADO). *Revista de Investigación Agropecuaria y Desarrollo Sostenible*.
- Chica et al. (2007). *Validación Métodos Analíticos (microDQO, Hierro,H2O2,COT) en aguas*. Medellín: Universidad de Medellín. Obtenido de <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/021320/02Preliminares.pdf>
- EMD Millipore Corporation. (2020). Spectroquant® Termoreactor TR 620 Manual de instrucciones. Alemania.
- Eurolab España. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos- Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados 1a ed*. Eurachem. Obtenido de [https://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_ES.pdf](https://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf)
- Garay, M. (30 de 03 de 2007). Centro de Tecnologías de la Información. Guayaquil: Espol. Obtenido de <http://www.cti.espol.edu.ec/sidweb/9000000009232.nsf/c1565641b2a0b037052569570055fd37/83639d6799e899e405256df80075f772/nuevoContenido/M2/PARTE%2520EXPERIMENTAL.doc?OpenElement>

Icontec. (26 de 02 de 2003). EXACTITUD -VERACIDAD Y PRECISION- DE METODOS DE MEDICION Y RESULTADOS. PARTE 2: METODO BASICO PARA LA DETERMINACION DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD EN UN METODO NORMALIZADO DE MEDICION. *NTC 3529-2:1999*.

IDEAM. (2020). *INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR REFLUJO CERRADO Y VOLUMETRÍA*. S.M. 5220 C. Obtenido de <http://sgi.ideam.gov.co/documents/412030/35488871/M-S-LC-I016+INSTRUCTIVO+DE+ENSAYO+DEMANDA+QU%3%8DMICA+DE+OX%3%8DGENO+v3.pdf/32803f70-7af0-4c34-8fb0-ce7489428ab9?version=1.0&previewFileIndex=>

Instituto de Salud Pública de Chile. (12 de 2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de metodos". Santiago: Sección Metrología Ambiental y de Alimentos. Obtenido de [https://www.academia.edu/24922817/Validaci%C3%B3n\\_de\\_m%C3%A9todos\\_y\\_determinaci%C3%B3n\\_de\\_la\\_incertidumbre\\_de\\_la medici%C3%B3n\\_Aspectos\\_generales\\_sobre\\_la\\_validaci%C3%B3n\\_de\\_m%C3%A9todos\\_](https://www.academia.edu/24922817/Validaci%C3%B3n_de_m%C3%A9todos_y_determinaci%C3%B3n_de_la_incertidumbre_de_la medici%C3%B3n_Aspectos_generales_sobre_la_validaci%C3%B3n_de_m%C3%A9todos_)

INSTRUMENTOS CIENTIFICOS, SA. (s.f.). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. Recuperado el 11 de 03 de 2021, de <https://www.icsa.es/laboratorios-analiticos/consultoria-de-laboratorios/norma-iso-17025#:~:text=La%20Norma%20ISO%2017025%20proporciona,fiabilidad%20de%20los%20resultados%20anal%C3%ADticos.>

Invima. (s.f.). VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Obtenido de <https://www.invima.gov.co/documents/20143/1433420/Validacion+Fisicoqu%C3%ADmico.pdf>

Lazos, R., & Hernández, I. (25 de 10 de 2004). LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS: UN ENFOQUE PRÁCTICO. El Marqués. Obtenido de <https://www.cenam.mx/simposio2004/memorias/TA-090.pdf>

Lestrade, A. (03 de 2007). Implementación de una metodología para determinar carbono orgánico total (COT) mediante una técnica espectrofotométrica en el visible. Concepción. Obtenido de <http://www.eula.cl/giba/wp-content/uploads/2017/09/tesis-ariellestrade-2007.pdf>

Marcos. (13 de 04 de 2017). *Blogspot*. Obtenido de Sensibilidad de un método analítico y límite de detección: <https://divulgoluegoexisto.blogspot.com/2017/04/sensibilidad-de-un-metodo-analitico-y.html>

Maza, D. (2013). *Universidad técnica particular de Loja*. Recuperado el 12 de 03 de 2021, de <http://dspace.utpl.edu.ec/bitstream/123456789/6965/3/Maza%20Estrada%20Diego%20Ernesto.pdf>

Metas. (2008). *LINEALIDAD Curvas de Ajuste, Interpolacion*. Metas & Metrías Asociados. Obtenido de <http://www.metas.com.mx/guiamet/La-Guia-MetAs-08-01-linealidad.pdf>

Ministerio de salud. (2014). *GUIA DE VALIDACIÓN DE METODOS ANALITICOS*. San José. Obtenido de <https://www.ministeriodesalud.go.cr/index.php/biblioteca-de-archivos/tramites/registro-de-productos-de-interes-sanitario/medicamentos-1/documentos-de-interes-3/guias-de-registro-medicamentos/2472-guia-de-validacion-de-metodos-analiticos/file>

Ramírez et al. (2008). *DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DE MUESTRAS ACUOSAS*. Ciudad de México: UNAM. Obtenido de [http://emas.siu.buap.mx/portal\\_pprd/work/sites/redica/resources/LocalContent/127/2/Libro%20DQO%202008.pdf](http://emas.siu.buap.mx/portal_pprd/work/sites/redica/resources/LocalContent/127/2/Libro%20DQO%202008.pdf)

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. (10 de 2013). *Carbono orgánico total (COT)*. (prtr-es) Recuperado el 13 de 03 de 2021, de <http://prtr-es.es/Data/images/CarbonoOrganicoTotal.pdf>

Rodríguez, C. (28 de 12 de 2007). *SUBDIRECCIÓN DE HIDROLOGÍA - GRUPO LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL-DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR REFLUJO CERRADO Y VOLUMETRÍA*. Bogotá D.C.: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Obtenido de <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Demanda+Qu%C3%ADmica+de+Ox%C3%ADgeno..pdf/20030922-4f81-4e8f-841c-c124b9ab5adb>

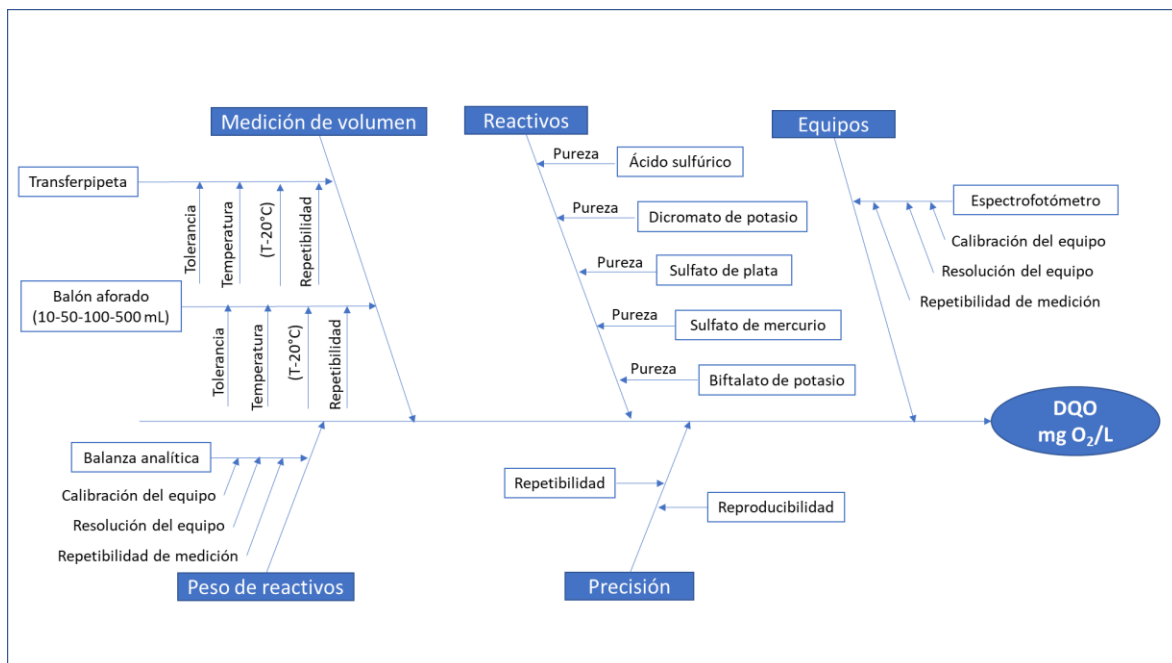
Técnicas Avanzadas en Química. (2005). *DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO*. Obtenido de [https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/TAQP4\\_0506.pdf](https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/TAQP4_0506.pdf)

Anexos

ANEXO A. Diagramas causa-efecto fuentes de incertidumbre

Figura 10.

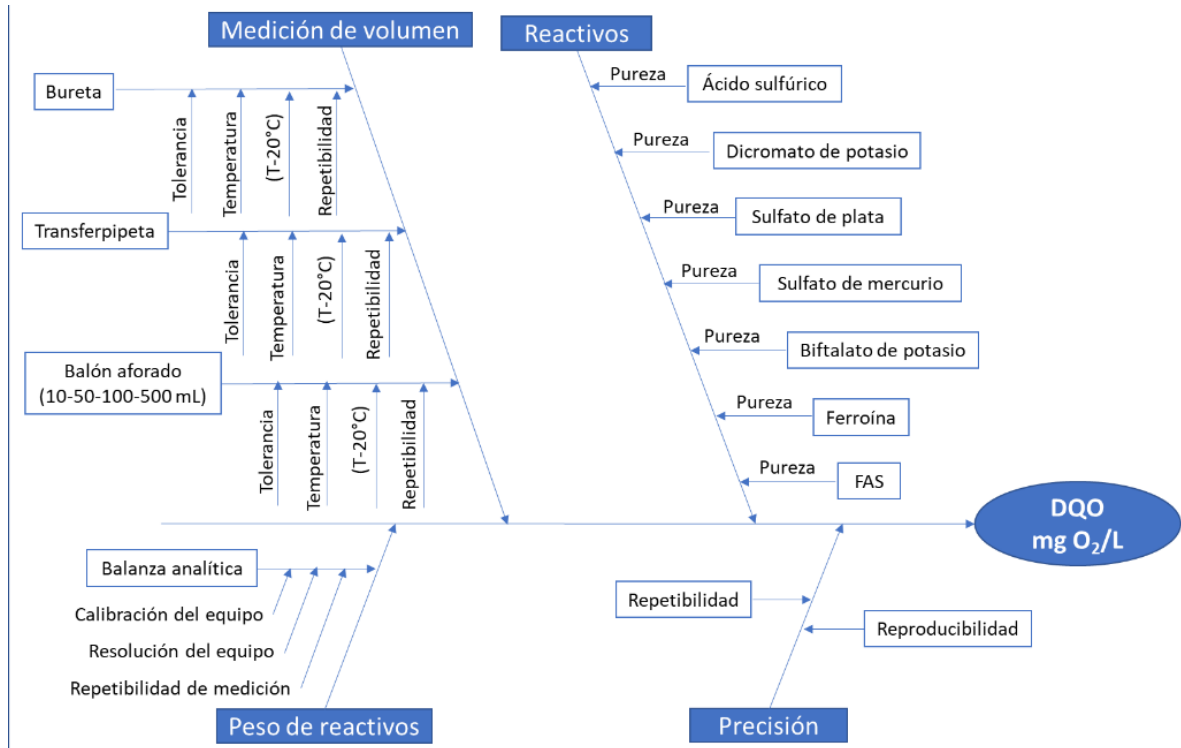
Diagrama causa-efecto fuentes de incertidumbre método colorimétrico



Adaptado de: (Burgos et al., 2018)

**Figura 11.**

*Diagrama causa-efecto fuentes de incertidumbre método volumétrico*



Adaptado de: (Burgos et al., 2018)

**ANEXO B. Intervalo de trabajo****Tabla 11***Identificación de rango a usar método volumétrico*

	<b>Patrón mg O2/L</b>	<b>mL FAS</b>	<b>DQO Calculada</b>	<b>%Error</b>
<b>Rango bajo</b>	5,000	2,150	5,079	1,59%
	10,000	1,950	12,698	26,98%
	20,000	1,700	22,222	11,11%
	30,000	1,450	31,746	5,82%
	40,000	1,000	48,889	22,22%
<b>Promedio</b>				<b>13,54%</b>
<b>Rango medio</b>	40,000	1,050	31,373	21,57%
	80,000	0,900	87,843	9,80%
	120,000	0,800	125,490	4,58%
	160,000	0,700	163,137	1,96%
	220,000	0,550	219,608	0,18%
	300,000	0,350	294,902	1,70%
	350,000	0,150	370,196	5,77%
<b>Promedio</b>				<b>6,51%</b>
<b>Rango alto</b>	100,000	2,700	73,030	26,97%
	220,000	2,200	231,792	5,36%
	300,000	1,900	327,050	9,02%
	540,000	1,350	501,688	7,09%
	700,000	0,850	660,450	5,65%
	800,000	0,450	787,459	1,57%
	1000,000	0,050	914,469	8,55%
<b>Promedio</b>				<b>9,17%</b>

## ANEXO C. Rechazo de datos

Tabla 12

*Datos Para Rechazo de datos Grubbs, método volumétrico*

PARÁMETRO: Demanda Química de Oxígeno									
MÉTODO: S.M. 5220.C									
UNIDADES: mg O2/L									
Analista	Ensayo			Muestras			Adicionados		
	Grupo	Concentración		Matriz			M1A	M2A	M3A
	Muestra	EB	EB1	M1	M2	M3	MAS AN	MARI AN	MARD AN
	Esperado	50	350	MAS	MARD	MARI	105,551	105,551	101,067
Daniela Santis	11/02/2021	55,094	351,992	21,905	85,725	211,395	1124,691	167,645	265,642
	11/03/2021	51,775	345,497	21,905	72,736	211,395	118,197	163,657	265,642
	11/04/2021	51,775	345,497	21,905	79,231	211,395	124,691	157,162	265,642
	11/05/2021	45,137	351,992	18,586	85,725	217,800	118,197	163,657	272,454
	11/06/2021	51,775	351,992	18,586	72,736	211,395	111,702	163,657	272,454
Santiago Farfán	11/02/2021	50,102	357,488	23,732	115,234	211,395	121,782	193,803	278,859
	11/03/2021	46,805	350,941	20,436	82,497	209,259	115,234	167,613	272,454
	11/04/2021	53,398	350,941	23,732	75,950	209,259	115,234	167,613	269,048
	11/05/2021	46,805	350,941	20,436	75,950	209,259	121,782	161,066	272,454
	11/06/2021	50,102	350,941	20,436	82,497	215,665	121,782	167,613	269,048
G bajo		1,623	1,557	1,420	1,262	0,911	1,756	1,985	1,121
G alto		1,521	1,949	1,412	1,263	2,127	1,234	0,886	2,014
Valores rechazados					115,234			193,803	
N° datos		10,000	10,000	10,000	9,000	10,000	10,000	9,000	10,000
Promedio		50,277	350,822	21,166	79,227	211,822	119,329	164,409	270,369

**Tabla 13***Datos Para Rechazo de datos Grubbs, método colorimétrico*

PARÁMETRO:	Demanda Química de Oxígeno									
MÉTODO:	S.M. 5220.D									
UNIDADES:	mg O2/L									
Analista	Ensayo:				Muestras			Adicionados		
	Grupo:	Concentración		Matriz			M1A	M2A	M3A	
	Muestra:	EB	EB1	M1	M2	M3	MAS AN	MARI AN	MARD AN	
	Esperado:	40,000	350,000	MAS	MARD	MARI	116,946	163,716	275,203	
Daniela Santis	11/07/2021	40,22	352,92	23,22	87,80	210,17	121,79	162,58	257,7521	
	11/08/2021	43,62	359,72	19,82	81,00	227,16	108,20	172,78	267,9491	
	11/09/2021	36,82	349,52	19,82	74,21	216,96	104,80	152,38	267,9491	
	11/10/2021	43,62	356,32	23,22	70,81	216,96	111,60	152,38	264,5501	
	11/11/2021	40,22	359,72	19,82	84,40	223,76	118,39	159,18	284,9441	
Santiago Farfán	11/07/2021	40,22	352,92	23,22	87,80	210,17	121,79	162,58	257,7521	
	11/08/2021	43,62	359,72	19,82	81,00	227,16	108,20	172,78	267,9491	
	11/09/2021	36,82	349,52	23,22	74,21	216,96	111,60	152,38	267,9491	
	11/10/2021	43,62	356,32	19,82	70,81	216,96	104,80	152,38	264,5501	
	11/11/2021	40,22	359,72	19,82	84,40	223,76	118,39	159,18	284,9441	
<b>G bajo</b>		1,52	1,46	0,77	1,33	1,41	1,23	0,94	1,15	
<b>G alto</b>		1,01	0,98	1,16	1,23	1,31	1,33	1,62	1,73	
<b>N° datos</b>		10	10	10	10	10	10	10	10	
<b>Promedio</b>		40,896	355,6431	21,1823	79,6449	219,0036	112,9551	159,8612	268,6289	

## ANEXO D. LD y LQ

Tabla 14

*Límites de Detección método volumétrico*

LÍMITE DE DETECCIÓN								
FECHA	ANALISTA	mL FAS consumido por el Blanco		Desplazamiento mínimo de la bureta	mL de FAS consumidos con desplazamiento mínimo de la bureta		mg O <sub>2</sub> /L	
		0,05 N	0,1 N		0,05 N	0,1 N	0,05 N	0,1 N
11/02/2021	Daniela Santis	2,84	1,46	0,02	2,82	1,44	3,383	6,581
11/03/2021		2,92	1,48	0,02	2,9	1,46	3,291	6,492
11/04/2021		2,78	1,5	0,02	2,76	1,48	3,456	6,406
11/05/2021		2,98	1,48	0,02	2,96	1,46	3,224	6,492
11/06/2021		2,96	1,48	0,02	2,94	1,46	3,246	6,492
11/02/2021	Santiago Farfán	2,98	1,46	0,02	2,96	1,44	3,224	6,581
11/03/2021		2,9	1,46	0,02	2,88	1,44	3,313	6,581
11/04/2021		2,8	1,5	0,02	2,78	1,48	3,432	6,406
11/05/2021		2,96	1,5	0,02	2,94	1,48	3,246	6,406
11/06/2021		2,94	1,42	0,02	2,92	1,4	3,268	6,767
<b>PROMEDIO</b>		2,906	1,474	0,02	2,886	1,454	3,309	6,521
<b>Desv. Estándar</b>							0,0899	0,0760
<b>Coef. variación, %</b>							2,7185	1,1655
<b>Valor Critico LC</b>							0,2117	0,1477
<b>Límite de detección LD</b>							3,5784	6,7486
<b>Límite de Cuantificación LQ</b>							4,2080	7,2806

**Tabla 15***Confirmación límite de cuantificación método volumétrico*

CONFIRMACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN					
FECHA	ANALISTA	DQO, mg O <sub>2</sub> /L		% Error	
		6,000	12,000		
		FAS 0,05 N	FAS 0,1 N	FAS 0,05 N	FAS 0,1 N
11/02/2021	Daniela Santis	6,449	12,812	7,48%	6,76%
11/03/2021		6,449	12,812	7,48%	6,76%
11/04/2021		6,449	12,812	7,48%	6,76%
11/05/2021		6,406	12,643	6,76%	5,36%
11/06/2021		6,406	12,643	6,76%	5,36%
11/02/2021	Santiago Farfán	6,492	12,985	8,21%	8,21%
11/03/2021		6,492	12,985	8,21%	8,21%
11/04/2021		6,492	12,985	8,21%	8,21%
11/05/2021		6,537	12,643	8,94%	5,36%
11/06/2021		6,537	12,643	8,94%	5,36%
<b>PROMEDIO</b>		<b>6,471</b>	<b>12,796</b>	<b>7,85%</b>	<b>6,64%</b>
<b>FAS</b>		<b>0,05 N</b>		<b>0,1 N</b>	
<b>Nº de datos</b>		10		10	
<b>Promedio</b>		6,4709		12,7963	
<b>Desv. Estándar</b>		0,0471		0,1495	
<b>Error, %</b>		7,85%		6,64%	

**Tabla 16***Límites de Detección método colorimétrico*

<b>LIMITE DE DETECCIÓN</b>					
<b>FECHA</b>	<b>ANALISTA</b>	<b>Longitud de onda</b>	<b>Tolerancia del equipo</b>	<b>Longitud de onda con aumento de tolerancia del equipo</b>	<b>mg O<sub>2</sub>/L</b>
10/11/2021	Daniela Santis	0,052	0,001	0,053	5,160
16/11/2021		0,048	0,001	0,049	5,020
17/11/2021		0,051	0,001	0,052	5,272
18/11/2021		0,045	0,001	0,046	4,918
19/11/2021		0,049	0,001	0,05	4,951
10/11/2021	Santiago Farfán	0,052	0,001	0,053	4,918
16/11/2021		0,048	0,001	0,049	5,053
17/11/2021		0,051	0,001	0,052	5,235
18/11/2021		0,045	0,001	0,046	4,951
19/11/2021		0,049	0,001	0,05	4,985
<b>PROMEDIO</b>		0,049	0,001	0,05	<b>5,046</b>
<b>Desv. Estándar</b>					0,1312
<b>Coef. variación, %</b>					2,6006
<b>Valor Critico LC</b>					0,2379
<b>Límite de detección LD</b>					5,4400
<b>Límite de Cuantificación LQ</b>					6,3586

**Tabla 17***Confirmación límite de cuantificación método colorimétrico*

<b>CONFIRMACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN</b>			
<b>FECHA</b>	<b>ANALISTA</b>	<b>Demanda Química de Oxígeno, mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>% Error</b>
		<b>6,500</b>	
10/11/2021	Daniela Santis	6,603	1,587
16/11/2021		6,603	1,587
17/11/2021		6,603	1,587
18/11/2021		6,640	2,160
19/11/2021		6,603	1,587
10/11/2021	Santiago Farfán	6,378	1,880
16/11/2021		6,603	1,587
17/11/2021		6,603	1,587
18/11/2021		6,603	1,587
19/11/2021		6,378	1,880
<b>Nº de datos</b>		10	
<b>Promedio</b>		6,5618	
<b>Desv. Estándar</b>		0,0977	
<b>Error, %</b>		0,9511	

## ANEXO E. Análisis Estadístico

Tabla 18

Cálculos y ANOVA, Método volumétrico

PARÁMETRO:		Demanda Química de Oxígeno					
MÉTODO:		S.M. 5220.C					
UNIDADES:		mg O <sub>2</sub> /L					
DATOS	Analista	Ensayo:	Estándares		Muestras		
		Grupo:	Concentración		Matriz		
		Muestra:	EB	EB1	M1	M2	M3
		Esperado:	50,000	350,000	MAS	MARD	MARI
	Daniela Santis	11/02/2021	55,094	351,992	21,905	85,725	211,395
		11/03/2021	51,775	345,497	21,905	72,736	211,395
		11/04/2021	51,775	345,497	21,905	79,231	211,395
		11/05/2021	45,137	351,992	18,586	85,725	217,800
		11/06/2021	51,775	351,992	18,586	72,736	211,395
	Santiago Farfán	11/02/2021	50,102	357,488	23,732		211,395
11/03/2021		46,805	350,941	20,436	82,497	209,259	
11/04/2021		53,398	350,941	23,732	75,950	209,259	
11/05/2021		46,805	350,941	20,436	75,950	209,259	
11/06/2021		50,102	350,941	20,436	82,497	215,665	
ESTADÍSTICA CON RECHAZO	N° datos		10,000	10,000	10,000	9,000	10,000
	Promedio		50,277	350,822	21,166	79,227	211,822
	Desv. Estándar		3,167	3,421	1,817	5,143	2,811
	Varianza		10,029	11,700	3,302	26,447	7,903
	Coef. variación, %		6,299	0,975	8,586	6,491	1,327
	Error, %		0,554	0,235			
	Error absoluto		0,277	0,822			
ANÁLISIS DE VARIANZA, ANOVA	N° Datos, n, Daniela S		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	N° Datos, n, Santiago F		5,000	5,000	5,000	4,000	5,000
	Promedio, Daniela S		51,111	349,394	20,577	79,231	212,676
	Promedio, Santiago F		49,442	352,250	21,755	79,224	210,967
	Desv. Est, s, Daniela S		3,636	3,557	1,818	6,494	2,865
	Desv. Est, s, Santiago F		2,758	2,928	1,805	3,780	2,784
	Varianza, s <sup>2</sup> , Daniela S		13,218	12,653	3,305	42,176	8,207
	Varianza, s <sup>2</sup> , Santiago F		7,605	8,574	3,259	14,289	7,751
	N° datos (p, n) Entre grupos (h, núm.)		2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	N° datos (p, n) Dentro de los grupos (n, den)		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	Grados de libertad, Entre		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	Grados de libertad, Dentro		8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	Prom. cuadrados, Entre		6,964	20,393	3,465	0,000	7,295
	Prom. cuadrados, Dentro		10,412	10,613	3,282	28,233	7,979
	F		0,669	1,921	1,056	0,000	0,914
	F crítico		5,318	5,318	5,318	5,318	5,318
	Probabilidad		0,437	0,203	0,334	0,998	0,367
Min dif significativa		4,706	4,751	2,642	7,749	4,120	
Min dif significativa, %		9,360	1,354	12,483	9,781	1,945	
Diferencia promedios		1,669	2,856	1,177	0,007	1,708	

	Dif, promedios, %	3,320	0,814	5,562	0,009	0,806
REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD	Total, datos (T3)	10,000	10,000	10,000	9,000	10,000
	T4 (Sn <sup>2</sup> )	50,000	50,000	50,000	41,000	50,000
	T1	502,768	3508,221	211,660	713,047	2118,216
	T2	25284,547	1230782,049	4483,440	56492,947	448691,260
	T5	83,294	84,906	26,256	211,573	63,833
	s <sub>L</sub>	0,690	1,956	0,037	6,801	0,137
	s <sup>2</sup> <sub>r</sub>	10,412	10,613	3,282	30,225	7,979
	s <sup>2</sup> <sub>R</sub>	11,101	12,569	3,319	37,025	8,116
	s <sub>r</sub>	3,227	3,258	1,812	5,498	2,825
	CV <sub>r</sub>	6,418	0,929	8,559	6,939	1,334
	s <sub>R</sub>	3,332	3,545	1,822	6,085	2,849
CV <sub>R</sub>	6,627	1,011	8,607	7,680	1,345	

Tabla 19

Cálculos y ANOVA, Método colorimétrico.

PARÁMETRO:		Demanda Química de Oxígeno					
MÉTODO:		S.M. 5220.D					
UNIDADES:		mg O <sub>2</sub> /L					
DATOS	Analista	Ensayo:	Estándar		Muestras		
		Grupo:	Concentración		Matriz		
		Muestra:	EB	EB1	M1	M2	M3
		Esperado:	40,000	350,000	MAS	MARD	MARI
	Daniela Santis	11/07/2021	40,217	352,924	23,222	87,803	210,166
		11/08/2021	43,616	359,722	19,823	81,005	227,161
		11/09/2021	36,818	349,525	19,823	74,207	216,964
		11/10/2021	43,616	356,323	23,222	70,808	216,964
		11/11/2021	40,217	359,722	19,823	84,404	223,762
	Santiago Farfán	11/07/2021	40,217	352,924	23,222	87,803	210,166
		11/08/2021	43,616	359,722	19,823	81,005	227,161
		11/09/2021	36,818	349,525	23,222	74,207	216,964
		11/10/2021	43,616	356,323	19,823	70,808	216,964
11/11/2021		40,217	359,722	19,823	84,404	223,762	
ESTADÍSTICA CON RECHAZO	N° datos		10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	Promedio		40,896	355,643	21,182	79,645	219,004
	Desv. estándar		2,681	4,178	1,755	6,645	6,247
	Varianza		7,189	17,458	3,081	44,159	39,024
	Coef. variación, %		6,556	1,175	8,286	8,344	2,852
	Error, %		2,241	1,612			
Error absoluto		0,896	5,643				
ANÁLISIS DE VARIANZA, ANOVA	N° Datos, n, Karol Daniela Santis Jaimes		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	N° Datos, n, Santiago Farfán Ochoa		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	Promedio, Karol Daniela Santis Jaimes		40,217	354,284	21,862	81,005	215,605
	Promedio, Santiago Farfán Ochoa		41,576	357,003	20,502	78,285	222,403
	Desv. Est, s, Karol Daniela Santis Jaimes		2,403	3,875	1,862	7,971	5,688
	Desv. Est, s, Santiago Farfán Ochoa		3,040	4,432	1,520	5,585	5,155
	Varianza, s <sup>2</sup> , Karol Daniela Santis Jaimes		5,777	15,019	3,466	63,542	32,349
	Varianza, s <sup>2</sup> , Santiago Farfán Ochoa		9,243	19,640	2,311	31,193	26,572
	N° datos (p, n) Entre grupos (h, núm.)		2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	N° datos (p, n) Dentro de los grupos (n, den)		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	Grados de libertad, Entre		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	Grados de libertad, Dentro		8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	Prom. cuadrados, Entre		4,621	18,485	4,621	18,485	115,531

	Prom. cuadrados, Dentro	7,510	17,330	2,888	47,368	29,461
	F	0,615	1,067	1,600	0,390	3,922
	F crítico	5,318	5,318	5,318	5,318	5,318
	Probabilidad	0,455	0,332	0,242	0,550	0,083
	Min dif significativa	3,997	6,071	2,479	10,038	7,916
	Min dif significativa, %	9,773	1,707	11,701	12,603	3,615
	Diferencia promedios	1,360	2,719	1,360	2,719	6,798
Dif, promedios, %	3,324	0,765	6,419	3,414	3,104	
<b>REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD</b>	Total, datos (T3)	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	T4 (Sn <sup>2</sup> )	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
	T1	408,964	3556,431	211,823	796,449	2190,036
	T2	16729,807	1264838,710	4491,512	63451,662	479741,415
	T5	60,076	138,638	23,106	378,943	235,684
	sL	0,578	0,231	0,347	5,777	17,214
	s <sup>2</sup> <sub>r</sub>	7,510	17,330	2,888	47,368	29,461
	s <sup>2</sup> <sub>R</sub>	8,087	17,561	3,235	53,144	46,675
	s <sub>r</sub>	2,740	4,163	1,699	6,882	5,428
	CV <sub>r</sub>	6,701	1,171	8,023	8,641	2,478
	s <sub>R</sub>	2,844	4,191	1,799	7,290	6,832
	CV <sub>R</sub>	6,954	1,178	8,491	9,153	3,120

## ANEXO F. Adicionados

Tabla 20

Resultados muestras con adicionado, método volumétrico

Analista	Resultado del Análisis de Demanda Química de Oxígeno, mg O <sub>2</sub> /L			
	Muestra:	Adicionados		
	Sigla	M1A	M2A	M3A
	Esperado	116,933	163,382	269,457
Daniela Santis		124,691	167,645	265,642
		118,197	163,657	265,642
		124,691	157,162	265,642
		118,197	163,657	272,454
		111,702	163,657	272,454
Santiago Farfán		121,782		278,859
		115,234	167,613	272,454
		115,234	167,613	269,048
		121,782	161,066	272,454
		121,782	167,613	269,048
<b>CONTRASTE DE DATOS</b>				
G para rechazo		2,180	2,110	2,180
G bajo		1,756	1,985	1,121
G alto		1,234	0,886	2,014
Valores rechazados			193,803	
<b>RESULTADOS ESTADÍSTICOS</b>				
N° datos		10,000	9,000	10,000
Promedio		119,329	164,409	270,369
Desv. Estándar		4,344	3,651	4,216
Coef. variación, %		3,640	2,221	1,559
Recuperación, %		102,049	100,629	100,338
Repetibilidad	sr, mg/L	4,603	3,565	3,871
	CVr, %	3,858	2,169	1,432
Reproducibilidad	SR, mg/L	5,037	3,719	4,473
	CVR, %	4,221	2,262	1,655

**Tabla 21***Resultados muestras con adicionado, método colorimétrico*

Analista	Resultado del Análisis de Demanda Química de Oxígeno, mg O <sub>2</sub> /L			
	Muestra:	Adicionados		
	Sigla	M1A	M2A	M3A
	Esperado	116,946	163,716	275,203
Daniela Santis		121,792	162,580	257,752
		121,792	162,580	257,752
		111,595	152,383	267,949
		104,797	152,383	264,550
		118,393	159,181	284,944
Santiago Farfán		108,196	172,777	267,949
		108,196	172,777	267,949
		111,595	152,383	267,949
		104,797	152,383	264,550
		118,393	159,181	284,944
CONTRASTE DE DATOS				
G para rechazo		2,180	2,180	2,180
G bajo		1,228	0,937	1,151
G alto		1,330	1,619	1,726
RESULTADOS ESTADÍSTICOS				
N° datos		10,000	10,000	10,000
Promedio		112,955	159,861	268,629
Desv. Estándar		6,645	7,979	9,452
Coef. variación, %		5,883	4,991	3,519
Recuperación, %		96,588	97,645	97,611
Repetibilidad	sr, mg/L	6,359	8,150	9,763
	CVR, %	5,630	5,098	3,634
Reproducibilidad	SR, mg/L	6,866	8,450	10,298
	CVR, %	6,078	5,286	3,834

## ANEXO G. Incertidumbre

Tabla 22

*Cuantificación de los aportes individuales a la incertidumbre del resultado método volumétrico*

Factor	Valor	Unid	Instrumento	Fuentes	Origen	(u) Aportada	Tipo de Dist.	u(x) std aporte	u(x) std combinada	u(x)/x Std relativa
<b>PREPARACIÓN DE LA MUESTRA VOLUMEN</b>										
Volúmenes utilizados según aplique el método	10	mL	Bureta	Tolerancia de la bureta	Instrumento	0,0200	Triangular	0,0082	0,0098	0,0010
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0074	Rectangular	0,0042		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0074	Triangular	0,0030		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0050	Promedio	0,0016		
Volúmenes utilizados según aplique el método	5	mL	Transferpipeta	Tolerancia de la transferpipeta	Instrumento	0,0150	Triangular	0,0061	0,0091	0,0018
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0037	Rectangular	0,0021		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0037	Triangular	0,0015		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0140	Promedio	0,0063		
Volúmenes utilizados según aplique el método	10	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,0400	Triangular	0,0163	0,0172	0,0017
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0074	Rectangular	0,0042		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0074	Triangular	0,0030		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0040	Promedio	0,0013		
Volúmenes utilizados según aplique el método	50	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,0600	Triangular	0,0245	0,0357	0,0007
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0368	Rectangular	0,0212		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0368	Triangular	0,0150		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0080	Promedio	0,0011		
Volúmenes utilizados según aplique el método	100	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,1000	Triangular	0,0408	0,0661	0,0007
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0735	Rectangular	0,0424		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0735	Triangular	0,0300		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0140	Promedio	0,0014		
<b>PROCESO DE LA MUESTRA</b>										
Aplica para los equipos utilizados en la medición	4,99999	g	Balanza Analítica	Calibración del equipo	Certificado	0,0001	Expandida	0,0000	0,0001	0,0000
				Resolución del equipo	Escala	0,0001	Rectangular	0,0000		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0000	Promedio	0,0000		
<b>OTROS FACTORES</b>										

<b>Acido sulfúrico</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,030 00	Rectan gular	0,01 73	0,0173 2	0,01 732
<b>Dicromato de potasio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,002 00	Rectan gular	0,00 12	0,0011 5	0,00 115
<b>Sulfato ferroso amoniacal (FAS)</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,010 00	Rectan gular	0,00 58	0,0057 7	0,00 577
<b>Sulfato de mercurio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,020 00	Rectan gular	0,01 15	0,0115 5	0,01 155
<b>Sulfato de plata</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,020 00	Rectan gular	0,01 15	0,0115 5	0,01 155
<b>Ferroína</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,005 00	Rectan gular	0,00 29	0,0028 9	0,00 289
<b>Ftalato de potasio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,000 50	Rectan gular	0,00 03	0,0002 9	0,00 029
<b>Reproducibilidad</b>	1		-	Ensayo de verificación del método	Ensayos	3,953 3	Normal	0,04 94	0,0494	0,04 94
									Combinada Relativa	0,05 532

Tabla 23

*Cuantificación de los aportes individuales a la incertidumbre del resultado método colorimétrico*

Factor	Valor	Unid	Instrumento	Fuentes	Origen	(u) Aportada	Tipo de Dist.	u(x) std aporte	u(x) std combinada	u(x)/x Std relativa
<b>PREPARACIÓN DE LA MUESTRA VOLUMEN</b>										
Volúmenes utilizados según aplique el método	5	mL	Transferpipeta	Tolerancia de la transferpipeta	Instrumento	0,0150	Triangular	0,0061	0,0091	0,0018
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0037	Rectangular	0,0021		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0037	Triangular	0,0015		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0140	Promedio	0,0063		
Volúmenes utilizados según aplique el método	10	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,0400	Triangular	0,0163	0,0172	0,0017
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0074	Rectangular	0,0042		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0074	Triangular	0,0030		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0040	Promedio	0,0013		
Volúmenes utilizados según aplique el método	50	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,0600	Triangular	0,0245	0,0357	0,0007
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0368	Rectangular	0,0212		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0368	Triangular	0,0150		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0080	Promedio	0,0011		
Volúmenes utilizados según aplique el método	100	mL	Balón aforado	Tolerancia del balón aforado	Instrumento	0,1000	Triangular	0,0408	0,0661	0,0007
				Temperatura de medición	Monitorio	0,0735	Rectangular	0,0424		
				Diferencia de T(T-20°C)	Monitorio	0,0735	Triangular	0,0300		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0140	Promedio	0,0014		
<b>PROCESO DE LA MUESTRA</b>										
Aplica para los equipos utilizados en la medición	4,99999	g	Balanza Analítica	Calibración del equipo	Certificado	0,0001	Expandida	0,000	0,0001	0,0000
				Resolución del equipo	Escala	0,0001	Rectangular	0,000		
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0000	Promedio	0,000		
<b>MEDICIÓN DE LA MUESTRA</b>										
Abs estándar E1	0,0122	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,0005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0172
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0005	Promedio	0,000		
Abs estándar E2	0,024	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,0005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0088
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,0005	Promedio	0,000		

<b>Abs estándar E3</b>	0,0368	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0057
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>Abs estándar E4</b>	0,0478	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0044
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>Abs estándar E5</b>	0,0656	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0032
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>Abs estándar E6</b>	0,0896	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0023
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>Abs estándar E7</b>	0,1048	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0020
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>Abs estándar E8</b>	0,1198	Abs	Espectrofotómetro	Resolución del espectrofotómetro	Instrumento	0,005	Rectangular	0,000	0,0002	0,0018
				Repetibilidad de medición	Ensayos	0,005	Promedio	0,000		
<b>OTROS FACTORES</b>										
<b>Ácido sulfúrico</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,03000	Rectangular	0,0173	0,01732	0,01732
<b>Dicromato de potasio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,00200	Rectangular	0,0012	0,00115	0,00115
<b>Sulfato de mercurio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,02000	Rectangular	0,0115	0,01155	0,01155
<b>Sulfato de plata</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,02000	Rectangular	0,0115	0,01155	0,01155
<b>Ftalato de potasio</b>	1	g	Reactivo	Certificado de análisis	Cálculo	0,00050	Rectangular	0,0003	0,00029	0,00029
<b>Reproducibilidad</b>	1		-	Ensayo de verificación del método	Ensayos	4,5443	Normal	0,05680	0,05680	0,05680
									<b>Combinada Relativa</b>	0,06519

## ANEXO H Resumen resultados

Tabla 24

Resumen de resultados métodos volumétrico y colorimétrico

PARÁMETRO	Demanda Química de Oxígeno		CRITERIO DE COMPARACIÓN
	Volumétrica	Colorimétrica	
<b>Límites de detección y cuantificación</b>			
Valor crítico, $L_c$	0,156	0,238	No reportado
Límite de detección, $L_D$	3,566	5,440	No reportado
Límite de cuantificación, $L_Q$	6,000	6,500	No reportado
<b>Precisión</b>			
<b>Precisión global del método</b>			
Desviación estándar	s = 3,4799 mg O <sub>2</sub> /L Entre 1,8172 y 5,1426 mg O <sub>2</sub> /L	s = 4,2002 mg O <sub>2</sub> /L Entre 1,7552 y 6,6452 mg O <sub>2</sub> /L	No reportado
Coeficiente de variación	Entre 0,97 y 8,59% Promedio = 4,78%	Entre 1,17 y 8,34% Promedio = 4,76%	<10 % CUMPLE
<b>Repetibilidad</b>			
Desviación estándar de repetibilidad	$s_r = 3,6547$ mg O <sub>2</sub> /L	$s_r = 4,2910$ mg O <sub>2</sub> /L	No reportado
Coeficiente de variación de repetibilidad	$CV_r = 3,9\%$	$CV_r = 4,9\%$	<10 %
<b>Reproducibilidad</b>			
Desviación estándar de reproducibilidad	$s_R = 3,9533$ mg O <sub>2</sub> /L	$s_R = 4,5443$ mg O <sub>2</sub> /L	No reportado
Coeficiente de variación de reproducibilidad	$CV_R = 4,3\%$	$CV_R = 5,2\%$	<10 %
<b>Exactitud</b>			
Error relativo	Entre 0,23 y 0,55% Promedio = 0,39%	Entre 1,61 y 2,24% Promedio = 1,93%	<10 % CUMPLE
Error absoluto	Entre 0,277 y 0,822 mg O <sub>2</sub> /L Promedio = 0,549 mg O <sub>2</sub> /L	Entre 0,896 y 5,643 mg O <sub>2</sub> /L Promedio = 3,270 mg O <sub>2</sub> /L	No reportado
Proporción	1,002	1,015	No reportado
Recuperación de adiciones	Entre 100,3 y 102,0% Promedio = 101,2 %	Entre 96,6 y 97,6% Promedio = 97,1 %	90 a 110 % CUMPLE
Incertidumbre de medición $U_c$	0,1106 mg O <sub>2</sub> /L	0,1304 mg O <sub>2</sub> /L	No reportado