

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DQO REFLUJO CERRADO,  
SULFATOS Y NITRATOS, EN AGUAS, EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS  
QUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES DE LA UNIVERSIDAD PONTIFICIA  
BOLIVARIANA SECCIONAL BUCARAMANGA**

**DIEGO LEONARDO BLANCO ARENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DQO REFLUJO CERRADO,  
SULFATOS Y NITRATOS, EN AGUAS, EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS  
QUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES DE LA UNIVERSIDAD PONTIFICIA  
BOLIVARIANA SECCIONAL BUCARAMANGA**

**MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN**

**DIEGO LEONARDO BLANCO ARENAS**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
Químico**

**Director**

**Jorge Saúl Ramírez Agón**

**Químico M.Sc**

**Codirectora**

**Claudia S. Quintero Duque**

**Química Esp. Ingeniería Ambiental**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2012**

## DEDICATORIA

*A mis padres y hermanos;  
por criarme con valores y principios  
que han hecho de mi una gran persona y un gran profesional.*

*A mi esposa;  
por su amor y apoyo incondicional  
y ser una fuente de inspiración para salir adelante  
y llegar cada vez más lejos.*

*A mi nono, Jesús María Arenas (QEPD);  
por ser mi Ángel Guardián y modelo para la vida.*

*A Cesar, José, Carlos y Ángeles;  
por ser mis amigos y estar siempre conmigo.*

***DIEGO LEONARDO BLANCO ARENAS***

*“Si buscas resultados distintos,  
no hagas siempre lo mismo” (ALBERT EINSTEIN)*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Laboratorio de Análisis Químico de Aguas Residuales de la Universidad Pontificia Bolivariana seccional Bucaramanga, por permitirme hacer parte de esta familia y poder desarrollar este proyecto.

Al personal del Laboratorio de aguas, en cabeza de su coordinadora Claudia Sofía Quintero, por su apoyo y colaboración para sacar este proyecto adelante.

A los profesores Jorge Enrique Ávila y Jorge Saúl Ramírez, por brindarme todo su apoyo, su orientación y disponibilidad, como directores de este proyecto.

A mi familia, esposa, amigos y todas las personas que de una u otra forma aportaron su granito de arena, para poderme convertir en profesional.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	16
1. MARCO TEORICO.....	18
1.1 GENERALIDADES.....	18
1.1.1 CALIDAD DEL AGUA.....	18
1.2 NORMATIVIDAD COLOMBIANA.....	20
1.3 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO).....	21
1.4 SULFATOS.....	22
1.5 NITRATOS.....	24
1.6 COMPETENCIA EN LOS LABORATORIOS NTC-ISO/IEC 17025.....	26
1.6.1 VALIDACIÓN DE MÉTODOS.....	26
1.6.1.1 Exactitud.....	27
1.6.1.2 Errores.....	27
1.6.1.3 Precisión.....	28
1.6.1.4 Desviación estándar.....	28
1.6.1.5 Sensibilidad.....	28
1.6.1.6 Recuperación.....	29
1.6.1.7 Limite de detección y cuantificación del método.....	29
1.6.2 INCERTIDUMBRE.....	29
1.6.2.1 Clasificación de la incertidumbre.....	30
1.6.2.2 Incertidumbre estándar ( $u(x_i)$ ).....	31
1.6.2.3 Incertidumbre estándar relativa ( $u(x_i)/x_i$ ).....	31
1.6.2.4 Incertidumbre estándar expandida ( $u_c(y)$ ).....	31
1.6.2.5 Incertidumbre expandida (U).....	32
2. METODOLOGÍA.....	33
2.1 PREVALIDACIÓN.....	33

2.1.1	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) – MÉTODO REFLUJO CERRADO/VOLUMÉTRICO (SM 5520-C).....	33
2.1.1.1	Principio DQO.....	33
2.1.1.2	Limitaciones e interferencias DQO.....	34
2.1.1.3	Equipos y materiales DQO.....	34
2.1.1.4	Reactivos DQO.....	35
2.1.1.5	Procedimiento DQO.....	36
2.1.2	SULFATOS MÉTODO TURBIDIMETRICO (SM 4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E) .....	36
2.1.2.1	Principio sulfatos.....	36
2.1.2.2	Limitaciones e interferencias sulfatos.....	37
2.1.2.3	Equipos y materiales sulfatos.....	37
2.1.2.4	Reactivos sulfatos.....	37
2.1.2.5	Procedimiento sulfatos.....	38
2.1.3	NITRATOS (SM 4500 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B).....	39
2.1.3.1	Principio nitratos.....	39
2.1.3.2	Limitaciones e interferencias nitratos.....	39
2.1.3.3	Equipos y materiales nitratos.....	39
2.1.3.4	Reactivos nitratos.....	40
2.1.3.5	Procedimiento nitratos.....	40
2.2	VALIDACIÓN DE METODOS.....	40
2.2.1	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA DQO.....	41
2.2.1.1	Intervalo de validación DQO.....	41
2.2.1.2	Limite de detección y cuantificación DQO.....	42
2.2.2	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA SULFATOS.....	42
2.2.2.1	Intervalo de validación sulfatos.....	43
2.2.2.2	Curva de calibración sulfatos.....	43
2.2.2.3	Linealidad sulfatos.....	43
2.2.2.4	Limite de detección y cuantificación sulfatos.....	44
2.2.2.5	Sensibilidad del método sulfatos.....	44

2.2.3	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA NITRATOS.....	44
2.2.3.1	Intervalo de validación nitratos.....	45
2.2.3.2	Curva de calibración nitratos.....	45
2.2.3.3	Linealidad nitratos.....	45
2.2.3.4	Limite de detección y cuantificación nitratos.....	45
2.2.3.5	Sensibilidad del método nitratos.....	45
2.2.4	PRECISIÓN.....	45
2.2.5	EXACTITUD.....	46
2.2.6	CARTAS CONTROL.....	46
2.2.7	CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE.....	46
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
3.1	PREVALIDACIÓN.....	50
3.1.1	Verificación de patrones.....	50
3.1.2	Verificación de equipos.....	50
3.2	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANALISIS PARA DQO.....	51
3.2.1	Intervalo de validación DQO.....	52
3.2.2	Limite de detección y cuantificación DQO.....	52
3.2.3	Precisión DQO.....	52
3.2.4	Exactitud DQO.....	53
3.2.5	Cartas control DQO.....	53
3.2.6	Cálculo de la incertidumbre DQO.....	55
3.2.6.1	Incertidumbre del volumen de muestra.....	55
3.2.6.2	Incertidumbre de la digestión de la muestra.....	55
3.2.6.2.1	Incertidumbre del termoreactor.....	55
3.2.6.2.2	Incertidumbre de la adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56
3.2.6.2.3	Incertidumbre de la adición del reactivo de digestión.....	56
3.2.6.3	Incertidumbre de pruebas de desempeño.....	59

3.2.6.4	Incertidumbre de valoración.....	59
3.2.6.4.1	Incertidumbre de calibración del titulador.....	59
3.2.6.4.2	Incertidumbre de preparación del FAS.....	59
3.2.6.5	Incertidumbre de repetibilidad.....	60
3.2.6.6	Incertidumbre combinada del método.....	62
3.2.6.7	Incertidumbre expandida del método.....	63
3.3	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANALISIS PARA SULFATOS.....	64
3.3.1	Intervalo de validación sulfatos.....	64
3.3.2	Curva de calibración sulfatos.....	65
3.3.3	Linealidad sulfatos.....	65
3.3.4	Limite de detección y cuantificación sulfatos.....	66
3.3.5	Sensibilidad del método sulfatos.....	66
3.3.6	Precisión del método sulfatos.....	66
3.3.7	Exactitud sulfatos.....	67
3.3.8	Cartas control sulfatos.....	67
3.3.9	Cálculo de la incertidumbre sulfatos.....	68
3.3.9.1	Incertidumbre del volumen de muestra.....	68
3.3.9.2	Incertidumbre de la adición de la buffer.....	69
3.3.9.3	Incertidumbre de la curva de calibración.....	69
3.3.9.4	Incertidumbre de la repetibilidad.....	70
3.3.9.5	Incertidumbre combinada del método.....	71
3.3.9.6	Incertidumbre expandida del método.....	72
3.4	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANALISIS PARA NITRATOS.....	73
3.4.1	Intervalo de validación nitratos.....	73
3.4.2	Curva de calibración nitratos.....	74
3.4.3	Linealidad nitratos.....	75
3.4.4	Limite de detección y cuantificación nitratos.....	75
3.4.5	Sensibilidad del método nitratos.....	75

3.4.6	Precisión del método nitratos.....	75
3.4.7	Exactitud nitratos.....	76
3.4.8	Cartas control nitratos.....	76
3.4.9	Cálculo de la incertidumbre nitratos.....	77
3.4.9.1	Incertidumbre del volumen de muestra.....	78
3.4.9.2	Incertidumbre de la adición de HCl 0.1N.....	78
3.4.9.3	Incertidumbre de la curva de calibración.....	78
3.4.9.4	Incertidumbre de la repetibilidad.....	79
3.4.9.5	Incertidumbre combinada del método.....	79
3.4.9.6	Incertidumbre expandida del método.....	81
	CONCLUSIONES.....	82
	BIBLIOGRAFIA.....	84

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> Ciclo hidrológico.....	19
<b>FIGURA 2</b> Ciclo del nitrógeno.....	24
<b>FIGURA 3</b> Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para DQO.....	47
<b>FIGURA 4</b> Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para SULFATOS.....	48
<b>FIGURA 5</b> Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para NITRATOS.....	49
<b>FIGURA 6</b> Carta control P400 DQO.....	54
<b>FIGURA 7</b> Carta control P40 DQO.....	54
<b>FIGURA 8</b> Contribución de incertidumbre de DQO rango ALTO.....	62
<b>FIGURA 9</b> Contribución de incertidumbre de DQO rango BAJO.....	63
<b>FIGURA 10</b> Curva de calibración SULFATOS.....	65
<b>FIGURA 11</b> Carta control P40 SULFATOS.....	67
<b>FIGURA 12</b> Carta control P10 SULFATOS.....	68
<b>FIGURA 13</b> Contribución de incertidumbre de SULFATOS rango ALTO.....	71
<b>FIGURA 14</b> Contribución de incertidumbre de SULFATOS rango BAJO.....	72
<b>FIGURA 15</b> Curva de calibración NITRATOS.....	74
<b>FIGURA 16</b> Carta control P7 Nitratos.....	77
<b>FIGURA 17</b> Carta control P1 Nitratos.....	77
<b>FIGURA 18</b> Contribución de incertidumbre de NITRATOS rango ALTO.....	80
<b>FIGURA 19</b> Contribución de incertidumbre de NITRATOS rango BAJO.....	80

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA 1</b>	Análisis de muestras y patrones DQO.....	51
<b>TABLA 2</b>	Incertidumbre estándar IUPAC para PM Dicromato.....	57
<b>TABLA 3</b>	Incertidumbre estándar IUPAC para PM FAS.....	60
<b>TABLA 4</b>	Análisis de muestras y patrones SULFATOS.....	64
<b>TABLA 5</b>	Datos curva de calibración SULFATOS.....	65
<b>TABLA 6</b>	Análisis de muestras y patrones NITRATOS.....	73
<b>TABLA 7</b>	Datos curva de calibración NITRATOS.....	74

## RESUMEN

**TITULO: VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DQO REFLUJO CERRADO, SULFATOS Y NITRATOS, EN AGUAS, EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES DE LA UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA SECCIONAL BUCARAMANGA. \***

**AUTOR: DIEGO LEONARDO BLANCO ARENAS. \*\***

**PALABRAS CLAVES:** Validación, Incertidumbre, DQO, Sulfatos y Nitratos.

### **DESCRIPCIÓN:**

El agua es el recurso natural más importante para sostenimiento del ser humano. Así mismo, es también uno de los más afectados por diferentes tipos de contaminantes. En Colombia este grado de afectación es regulado por medio de la implementación del decreto 1594 de 1984 (DEC 1584/94), que normaliza los vertimientos y reglamenta su uso para diferentes fines. Adicional a este, se cuenta con la resolución 2115 de 2007 (RES 2115/07), donde se especifican los criterios de calidad para el agua de consumo humano.

Dentro de las variables para la evaluación del control de calidad en aguas residuales y potable, encontramos la demanda química de oxígeno (DQO), los sulfatos y los nitratos. Estas variables deben analizarse mediante métodos normalizados y validados por los laboratorios, con el fin de proveer resultados confiables y de calidad, lo anterior, dando cumplimiento a la norma NTC ISO/IEC 17025:2005, donde se establecen los "Requerimientos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Calibración y Ensayo".

Se realizó la validación de los métodos de ensayo DQO por reflujo cerrado y cuantificación por volumetría, sulfatos por el método turbidimétrico y el análisis de nitratos por espectrofotometría ultravioleta, teniendo como guía los métodos estándar para la caracterización de aguas y aguas residuales.

De las validaciones se calcularon las diferentes figuras de mérito, exactitud, precisión, límite de detección, recuperación e incertidumbre.

---

\* Pasantía de Investigación

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Jorge Saúl Ramírez A. Codirectora: Claudia Sofía Quintero D.

## ABSTRACT

**TITLE: VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS DQO CLOSED REFLUX, SULFATES AND NITRATES, IN WATER, IN THE LABORATORY OF CHEMICAL ANALYSIS OF WASTEWATER IN THE UNIVERSITY PONTIFICIA BOLIVARIANA SECTIONAL BUCARAMANGA. \***

**AUTHOR: DIEGO LEONARDO BLANCO ARENAS. \*\***

**KEY WORDS:** Validation, Uncertainty, DQO, Sulfates y Nitrates.

### DESCRIPTION:

Water is the most important natural resource for sustaining human. Likewise, the water is also one of the most affected by different types of pollutants. In Colombia, this degree of impact is regulated by means of the implementation of decree 1594 of 1984 (DEC 1584/94), with which normalizes and regulates discharges its use for different purposes. Likewise, it has the resolution 2115 of 2007 (RES 2115/07), which specifies quality criteria for drinking water.

Among the variables for evaluation of quality control in wastewater and drinking, find chemical oxygen demand (COD), the sulfates and nitrates. These variables must be analyzed using standardized methods and validated by the laboratories, in order to provide reliable and quality results, above, complying with the norm NTC ISO/IEC 17025:2005, which establishes the "General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories".

Validation was performed test methods COD closed reflux and titration quantification, sulfates by turbidimetry and nitrates for uv spectrophotometry, Guided by the Standar methods for examination of water and wastewater.

Validations are calculated figures of merit, accuracy, precision, detection limit, recovery and uncertainty.

---

\* Research Internship

\*\* Faculty of Science, School of Chemistry, Director: Jorge Saúl Ramírez A. Codirector: Claudia Sofía Quintero D.

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más afectados por el hombre alrededor del mundo. Dentro de la diferentes formas de contaminación encontramos, residuos sólidos, desechos químicos, actividad minera cerca de los cuerpos hídricos, actividad agrícola y pecuaria (con el uso de pesticidas, herbicidas, y desechos de animales), igualmente, las aguas residuales domesticas e industriales procedentes de las actividades antropogénicas.

Con el pasar del tiempo, los gobiernos de todo el mundo se han venido preocupando por esta situación, y es así como desde hace varios años cada gobierno ha creado leyes que reglamentan este tipo de afectaciones. En el caso del gobierno Colombiano, desde el año 1984 con el decreto 1594 (DEC 1594/84), se tiene establecido la reglamentación actual para el uso del agua y residuos líquidos. Esta norma exige como mínimo el análisis de ciertas variables para el control de vertimientos, tales como la demanda bioquímica de oxígeno, Sólidos suspendidos totales, grasas y aceites, sólidos sedimentables, pH y temperatura.

No obstante, el gobierno en su deseo de mejorar la situación ambiental del país y actualizar la normatividad vigente, en Octubre y Diciembre de 2010 firma el decreto 3930 y 4728 respectivamente, con los cuales se establecen nuevas reglamentaciones respecto del DEC 1594/84. En este mismo año se proponen parámetros adicionales para controlar los vertimientos y el uso del agua, de cada tipo de industria. Es por esto que las empresas, han venido realizando análisis de sus vertimientos y sistemas no solo en los exigidos por el DEC 1594/84, sino que proyectándose hacia la nueva normatividad, también han realizado análisis en otras variables, dentro de las que encontramos nitratos y sulfatos. [16,17]

El análisis de estas variables debe llevarse a cabo por laboratorios acreditados en las mismas, bajo la norma ISO 17025 [18], siendo el Laboratorio de Análisis Químico de Aguas de la Universidad Pontificia Bolivariana seccional Bucaramanga (LAQAR-UPB-BGA), uno de los laboratorios acreditados en la región que presta el servicio de las variables en estudio. [10]

El LAQAR-UPB-BGA, cuenta actualmente con la acreditación ante el IDEAM de las siguientes variables, DQO reflujado abierto,  $\text{DBO}_5$ , SST, ST, Sólidos Sedimentables, Cloruros, Fenoles, Grasas y aceites, monitoreo puntual y compuesto [10]; sin embargo, no cuenta con la acreditación de otras variables de interés sanitario como lo son Nitratos y Sulfatos, y en el caso de DQO reflujado abierto (variable acreditada), su desarrollo en el laboratorio está limitado a 6 muestras por lote de análisis, además de requerir una cantidad de reactivos relativamente alta, comparado con el método de reflujado cerrado.

El presente trabajo tiene como propósito la validación de los métodos analíticos para la cuantificación de nitratos, sulfatos y DQO reflujado cerrado, con el fin de ampliar el alcance de la acreditación. La validación de estos métodos proporcionará parámetros metrológicos tales como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, incertidumbre, precisión y exactitud para cada uno de ellos.

## **1. MARCO TEORICO**

### **1.1 GENERALIDADES**

El agua, constituye el líquido más abundante en el planeta, y representa el recurso natural más importante y la base de toda forma de vida. La molécula de agua está conformada por 2 átomos de hidrogeno y uno de oxigeno, formando el dihidruro de oxigeno, con una masa molar de 18 g/mol. Los átomos de hidrogeno están dispuestos en la molécula de tal forma que ambos forman un ángulo de 104.5° con el oxigeno, lo que le confieren un momento fuertemente bipolar. La polaridad del agua es uno de los factores que le da su propiedad como disolvente, siendo así considerada como el disolvente universal. De esta manera puede aislar un ion de los demás que lo rodean, neutralizar las fuerzas de atracción que hacen que se mantenga su estructura solida y así disolver el ion [22]. Dentro de las propiedades físicas, el agua es un líquido incoloro, inodoro e insípido [6, 11].

Aunque la mayoría de la superficie del planeta está cubierta por agua, aproximadamente el 97.13% está contenida en los océanos (agua salada), del resto (agua dulce), 2.24% corresponde a los casquetes polares, el 0.61% a aguas subterráneas y los ríos, lagos y demás corrientes el 0.02%. América del sur, es el segundo continente con la mayor parte del agua dulce y el primero en relación porcentaje de agua/ número de habitantes.

El agua constituye el recurso natural más importante para el hombre. Dentro de sus principales usos esta el consumo humano, riego, procesos industriales, producción de energía, entre otros [16].

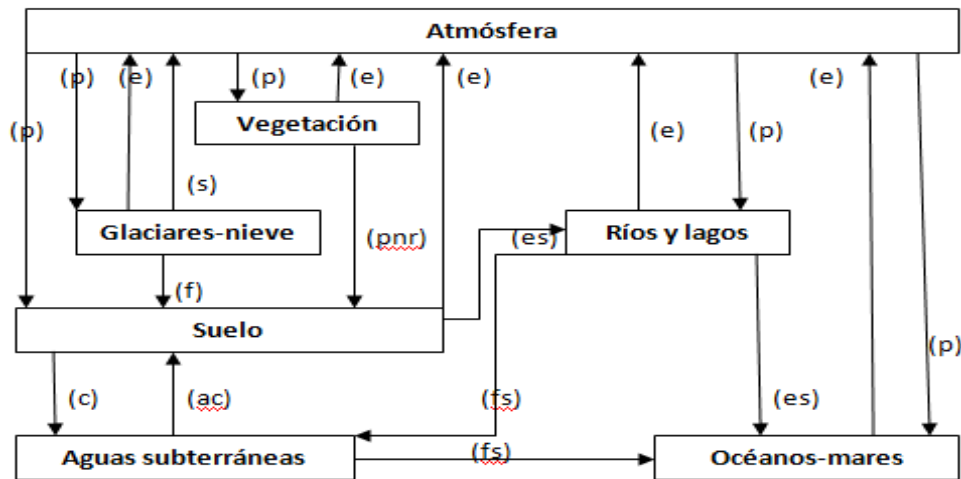
#### **1.1.1 CALIDAD DEL AGUA**

El agua pura no es posible encontrarla en la naturaleza, ya que esta recoge diferentes tipos de impurezas alrededor del ciclo hidrológico (figura 1), donde pasa

de un estado a otro, por ejemplo, llegando a la atmósfera por procesos de evaporación y sublimación, y retornando a ríos, mares, suelos y vegetación por el proceso de precipitación. Además de los cambios de estados, el agua líquida también circula entre las diferentes zonas geográficas por diferentes tipos de flujos, ya sea por procesos de percolación, entre el suelo a las aguas subterráneas; escorrentías, entre el suelo y los ríos y entre los ríos y los océanos; entre otros [22].

Durante su flujo, el agua recoge diferentes impurezas, como por ejemplo, sales y minerales de aguas subterráneas, nutrientes acumulados al pasar por las plantas, material particulado al pasar a través del aire, sólidos depositados por las plantas y suelos. Además de las formas naturales de acumular impurezas, el agua también recibe impurezas a causa de las actividades del hombre, ya sea por desechos domésticos, agricultura, ganadería o desechos industriales [16,22].

**Figura 1** Ciclo hidrológico: principales flujos del agua: (p) precipitación; (e) evaporación; (s) sublimación; (pnr) lluvia no retenida por la vegetación; (es) escorrentía; (f) fusión; (c) percolación; (ac) ascenso capilar; (fs) flujo subterráneo [16].



Para establecer los criterios de calidad del agua se debe tener en cuenta los contribuyentes físicos, químicos y bacteriológicos de la misma, los cuales se determinan por medio de una caracterización. Esta caracterización tiene como

objetivo conocer los atributos físicos, químicos y biológicos, con el fin de definir si es apta o no para determinado uso, ya sea humano, agrícola, industrial, recreacional o como recurso amortiguador de descargas contaminantes, para requerimientos legales o para la determinación de un tratamiento para su aprovechamiento [22].

Existen diferentes términos para describir dicha calidad, dependiendo de su uso, ya sea agua potable, la que usamos para el consumo humano, agua para riego, utilizada en agricultura, agua con fines recreativos, usada en piscinas y juegos acuáticos, agua grado reactivo, empleada en los laboratorios de análisis, etc [22].

## **1.2 NORMATIVIDAD COLOMBIANA**

Los valores de aceptación de la calidad del agua, no solo depende del uso para el cual se dispondrá de la misma, sino también del país donde nos encontremos, cada uno con una legislación y normatividad diferente respecto a la conservación y caracterización de este recurso.

En Colombia, se cuenta con el decreto 1594 del año 1984 (DEC 1594/84). En este decreto se establece la reglamentación actual para el uso del agua y residuos líquidos en Colombia. Los criterios de calidad establecidos en este decreto son guías para ser utilizados como base de decisión en el ordenamiento, asignación de usos del recurso y determinación de las características del agua para cada uso.

Para la calidad del agua potable se tiene la resolución 2115 del año 2007 (RES 2115/07), donde se establecen características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano [19].

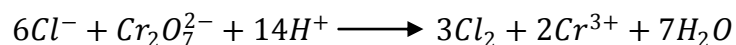
Dentro de los parámetros para la caracterización de aguas, encontramos la determinación de variables fisicoquímicas como la Demanda Química de Oxígeno (DQO), sulfatos y nitratos, objeto de estudio de esta investigación.

### 1.3 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

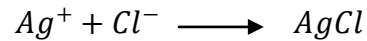
La Demanda Química de Oxígeno (DQO), determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar principalmente la materia orgánica y en algunos casos componentes inorgánicos presentes en una muestra de agua residual. Este es uno de los métodos más comunes para estimar la contaminación orgánica en aguas, basándose en la determinación de material oxidable que es susceptible a ser oxidado por el oxígeno presente en el agua, mediante el uso de un agente oxidante fuerte y bajo condiciones determinadas de tiempo y temperatura. Este método es preferido sobre otros que utilizan distintos agentes oxidantes por poseer una mayor capacidad para oxidar (oxida entre un 95 y un 100 % de los compuestos orgánicos presentes) y por ser aplicable a una gran variedad de muestras, además de su fácil manipulación [2,15].

El principio del método consiste en la descomposición de sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, mediante calentamiento en solución fuertemente ácida ( $H_2SO_4$ ), en presencia de sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) que actúa como agente catalizador y una cantidad conocida de agente oxidante, Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), con Sulfato Mercúrico ( $HgSO_4$ ) para remover la interferencia de los cloruros. Durante esta reacción, el ion cromo  $Cr^{6+}$  es reducido al ion cromo  $Cr^{3+}$ , por acción de la materia orgánica y parte de la inorgánica presente en la matriz [25].

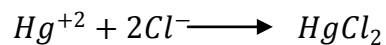
La presencia de una cantidad alta de cloruros en la muestra, interfiere en la determinación de la DQO de la siguiente forma:



De igual forma, los cloruros pueden reaccionar con el sulfato de plata, precipitando como cloruro de plata:



Con la adición del sulfato de mercurio, se evitan estos tipos de interferencia:



Después de la digestión, el remanente de Dicromato de Potasio sin reducir ( $Cr^{6+}$ ), se cuantifica por medio de una titulación con Sulfato Ferroso Amoniacal - FAS y ferroina como indicador formando el complejo naranja, o en mediante una curva de calibración para el caso de espectrofotometría. La materia oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente; es decir, la cantidad de oxígeno remanente en la muestra. Algunas muestras con alto contenido de DQO o alto contenido de Sólidos heterogéneos, pueden necesitar ser analizados por replicas para obtener un resultado más confiable [15].

#### 1.4 SULFATOS

Los sulfatos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden estar presentes en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles mg de  $SO_4^{2-}$ /L. El sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) se encuentra en casi todas las aguas naturales. La mayor parte de los compuestos sulfatados se originan a partir de la oxidación de las menas de sulfato y la existencia de residuos industriales [12].

Los sulfatos son sales solubles en agua a excepción de los de Pb, Ba y Sr, que se encuentran en todo tipo de aguas. En altas cantidades, los sulfatos pueden ser un problema para las aguas utilizadas para construcción, ya que estas pueden formar la sal de CANDLOT-MICHAELIS, conocida como el cáncer del cemento, la cual destruye el hormigón. En los suelos puede provenir de la oxidación de los otros

compuestos azufrados como sulfuros, sulfitos y tiosulfatos. Por otra parte, en aguas naturales con un importante contenido de sulfatos, insolubilizan los metales pesados minimizando su toxicidad [16].

Una alta concentración de sulfato en agua potable ejercen una acción purgante sobre el organismo humano, principalmente cuando se combina con calcio y magnesio, los dos componentes más comunes de la dureza del agua, formando el sulfato de sodio y el sulfato de magnesio que en concentraciones superiores a 200 mg/L son perjudiciales [16]. En la legislación Colombiana, RES 2115/07, se estipula un máximo de 250 mg/L para agua potable [19].

En los tratamientos de aguas, se utilizan bacterias sulfatorreductoras, las cuales dan origen a la formación del ácido sulfhídrico, el cual produce mal olor al agua y disminuye el pH aumentando su poder corrosivo [22].

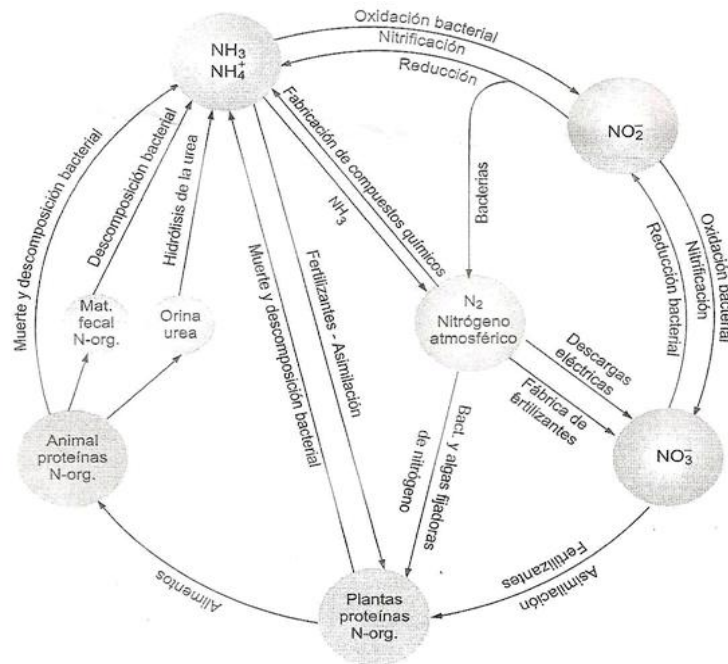
En el laboratorio, la determinación de sulfatos en aguas, se realiza por medio de una precipitación del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), en medio ácido (ácido acético), con sal de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ), formándose una suspensión de Sulfato de Bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Luego se mide la absorbancia de la suspensión en un espectrofotómetro a 420 nm y se determina la concentración de sulfatos por medio de comparación de la lectura de la muestra con una curva patrón. Esta técnica cumple la ley de Beer en el rango de 10 a 40 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  [14].

Las interferencias que se pueden presentar en el método turbidimétrico, son el color y grandes cantidades de materia suspendida, que generan turbiedad en la muestra. La materia suspendida se puede eliminar por filtración. Si ambas interferencias son pequeñas en comparación con la concentración de sulfatos se corren blancos de muestra a los cuales no se les agrega cloruro de bario con el fin de hacer corrección de absorbancia por el aporte de color y turbiedad [14].

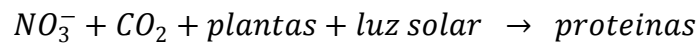
## 1.5 NITRATOS

Los nitratos son compuestos derivados del nitrógeno, el cual presenta diversos estados, debido a los cambios de estados de valencia alrededor del ciclo del nitrógeno (figura 2). Durante las tormentas eléctricas, grandes cantidades de nitrógeno atmosférico son oxidadas a pentóxido de nitrógeno ( $N_2O_5$ ), el cual se une con el agua para dar  $HNO_3$  y este llega a la tierra convirtiéndose en nitrato [22].

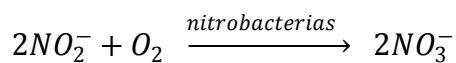
Figura 2 Ciclo del nitrógeno [22].



Los nitratos sirven para fertilizar las plantas y son convertidos en proteínas las cuales son muy importantes para todos los procesos biológicos de los seres vivos.



Otra forma de obtención de nitratos en la naturaleza, es la oxidación de nitritos a nitratos.



Este proceso se conoce como nitrificación el cual se usa como primera etapa en el tratamiento de aguas residuales que requiere remoción biológica de nitrógeno. En condiciones anaeróbicas, los nitratos son reducidos a nitritos y estos a gas nitrógeno por bacterias en el proceso de desnitrificación [22].

El nitrato generalmente aparece sólo como trazas en aguas superficiales, pero puede estar a niveles altos en aguas subterráneas. Los nitratos en aguas proceden de la disolución de rocas y minerales, de la descomposición de material vegetal y animal, efluentes industriales y del lixiviado de tierras de cultivo por el uso de fertilizantes nitrogenados, estos últimos son los causantes de la contaminación de pozos y aguas subterráneas en áreas rurales. Aunque en aguas residuales su concentración es baja, puede aumentar en efluentes de sistemas depuradores, convirtiéndose en un factor limitante del crecimiento en sistemas acuáticos con abundancia de fosforo [4,16].

Para el ser humano se convierte en un problema al ingerirlo cuando llega a las bacterias del estomago y estas los convierten en nitritos, los cuales oxidan el hierro en la hemoglobina de los glóbulos rojos y de este modo producir metemoglobina la cual a diferencia de la hemoglobina no puede suministra oxígeno al cuerpo, lo que en niveles altos en las personas produce debilidad, pulso rápido, respiración acelerada y en los casos más graves hasta la muerte. Esta enfermedad es conocida como la enfermedad de los bebés azules [7,9].

Para prevenir tal contaminación se ha impuesto un límite máximo de 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L en aguas destinadas para consumo humano y doméstico y que para su potabilización se requiere solamente tratamiento convencional, según DEC 1594/84 de Colombiana [17] y de 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L para agua potable.

La determinación de nitratos en aguas, se llevará a cabo por espectrofotometría ultravioleta (UV). Este método, es utilizado para muestras que contienen baja

cantidad de materia orgánica, aguas naturales y aguas potables. La medida de absorbancia en el rango UV se mide a 220 nm y se cuantifica por medio de curva de calibración cumpliendo con la ley de Beer en el rango de 0 a 7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L.

La principal interferencia para el análisis por UV de nitratos, es la concentración de materia orgánica disuelta, por lo que las muestras se deben filtrar y leer a 275 nm, longitud de onda donde el ión NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no absorbe; de este modo se corrige la absorbancia aportada por la materia orgánica disuelta. Otro tipo de interferencia se da por la concentración de hidróxido o carbonatos de calcio, la cual es mitigada con la adición de HCl 1 N [13].

## **1.6 COMPETENCIA EN LOS LABORATORIOS NTC-ISO/IEC 17025**

La competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, es un factor importante para garantizar la confiabilidad de los resultados de los laboratorios. La norma internacional ISO/IEC 17025, especifica los requisitos que los laboratorios deben cumplir, para garantizar la confiabilidad de sus resultados.

Dentro de la escogencia de los métodos de análisis o calibración, los laboratorios pueden aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos, que se encuentren publicados en normas internacionales, libros o revistas técnicas especializadas, publicados por organizaciones técnicas reconocidas o especificados por el fabricante del equipo. Estos métodos deben ser validados para su aplicación en los laboratorios [3,20].

### **1.6.1 VALIDACIÓN DE MÉTODOS**

La validación de métodos de ensayo, es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones del método, así como, la identificación de atributos que pueden modificar esas características [2].

En este proceso, la determinación de los parámetros de desempeño o figuras de mérito, se debe realizar usando equipos dentro de unas especificaciones de trabajo y calibración adecuados. Igualmente, el ejecutor de la validación debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo y debe poseer suficiente conocimiento del mismo, con el fin de garantizar la capacidad de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza el estudio [5].

Dentro de las figuras de mérito más importantes a determinar, encontramos la exactitud, error, límite de cuantificación, límite de detección, precisión, recuperación, desviación estándar e incertidumbre, entre otros.

#### **1.6.1.1 Exactitud**

La exactitud se define como la proximidad entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado para la misma. Este término se describe normalmente por medio de errores absolutos y relativos. El error absoluto es la diferencia entre la media de un número de mediciones y el valor teórico aceptado como correcto. El error relativo es la división del error absoluto y el valor teórico, multiplicado por cien [5,23].

#### **1.6.1.2 Errores**

Durante las diferentes mediciones en los ensayos, pueden presentarse desviaciones entre las diferentes medidas, estas desviaciones se pueden deber a los diferentes tipos de errores que se pueden presentar durante un proceso de medición. Estos errores pueden ser de dos tipos, aleatorios y sistemáticos. Los **aleatorios** son aquellos errores indeterminados, de los cuales no se conoce su naturaleza y que afectan la precisión de una medición. Los **sistemáticos**, son aquellos que pueden determinarse, y ocasionan que la media de una serie de datos difiera del valor aceptado (exactitud de las medidas); estos errores pueden ser debidos al instrumento, al comportamiento químico y físico no ideal de los

sistemas analíticos, y los debidos al personal que realiza el análisis ya sea por falta de precaución o de experiencia [24].

### 1.6.1.3 Precisión

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones determinadas. La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero esperado. La medida de la precisión generalmente, se expresa en términos de una desviación estándar de los resultados de la prueba. También puede expresarse en términos de la varianza y el coeficiente de variación [5,23].

### 1.6.1.4 Desviación estándar

Es una medida del grado de dispersión de los valores alrededor de una media, es decir, la precisión que existe en una distribución de valores. La desviación estándar de una población de n valores,  $\sigma$ , está dada por la siguiente expresión [5]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Generalmente, en los ensayos se analiza una muestra y no toda la población. En este caso la desviación estándar para la muestra, s, está dada por [5]:

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

### 1.6.1.5 Sensibilidad

Es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas concentraciones de un analito. Cuantitativamente, la sensibilidad de calibrado de un método se define como la pendiente de la curva de calibración, es decir, la relación de la señal del método con respecto a la concentración de analito [23].

#### **1.6.1.6 Recuperación**

La recuperación es la fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra adicionada), previa al análisis que es determinada efectivamente por el método; este parámetro se expresa en porcentaje de recuperación (%R), y se calcula de la siguiente forma:

$$\%R = \left[ \frac{CF - CU}{CA} \right] * 100$$

Donde CF es la concentración de analito medida en la muestra fortificada, CU es la concentración de analito medida en la muestra sin fortificar y CA es la concentración del analito adicionado en la muestra fortificada [5].

#### **1.6.1.7 Limite de detección y cuantificación del método**

El límite de detección del método (LDM) se define como, la menor concentración de analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo unas condiciones establecidas de análisis. El límite de cuantificación del método es la menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión y una exactitud determinada, bajo unas condiciones de ensayo establecidas [5,23].

#### **1.6.2 INCERTIDUMBRE**

La incertidumbre es un parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando. Esta dispersión de los resultados que pueden ser atribuidos al mensurando, se cuantifican con la incertidumbre [5,21].

La incertidumbre de la medición comprende en general muchos componentes. Algunos de ellos pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y pueden caracterizarse por medio de

desviaciones estándar experimentales. Los otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones estándar, son evaluados a partir de distribuciones de probabilidad supuestas basadas en la experiencia u otra información. Se entiende que el resultado de la medición es la mejor estimación del valor del mensurando y que todos los componentes de la incertidumbre, incluyendo aquéllos provenientes de efectos sistemáticos, contribuyen a la dispersión [5].

Dentro de las diferentes fuentes de incertidumbre que puede tener una medida, encontramos la incertidumbre debido a la pesada en una balanza, a la medición de un volumen, a un aforo, a la calibración de un equipo, entre otros.

#### **1.6.2.1 Clasificación de la incertidumbre**

Para poder cuantificar el valor de la incertidumbre, es necesario saber el tipo de incertidumbre que se nos puede presentar, ya sea tipo A o tipo B. La incertidumbre tipo A, es aquella que podemos hallar experimentalmente en el laboratorio, por medio de replicados en el laboratorio y proviene de los errores aleatorios [3].

La incertidumbre tipo B, es aquella que podemos obtener de la información de un certificado bien sea de calibración, de pureza de un reactivo, de la tolerancia del material volumétrico, de manuales de instrumentos, entre otros. Este tipo de incertidumbre está asociada a los errores sistemáticos [3,8].

Para el cálculo de la incertidumbre, existen diferentes formas, dependiendo de las funciones de distribución de las variables a analizar:

- **Distribución rectangular:** es la encontrada en los certificados de calidad y magnitudes descritas por rangos. Se calcula de la siguiente forma [8]:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- **Distribución triangular:** en este tipo de distribución, la información disponible acerca de  $x$ , es menos limitada que la de un rectángulo distribución. Una estimación se hace en forma de un rango máximo ( $\pm a$ ) descrita por una distribución simétrica. En este caso la incertidumbre se calcula [8]:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

- **Distribución normal:** se hace una estimación a partir de observaciones repetidas de un proceso variable. Este tipo de incertidumbre se da en forma de una desviación estándar  $s$ , desviación estándar relativa  $s/x$ , o como un coeficiente de variación CV% [8]:

$$u(x) = s ; \quad u(x) = x * (s/\bar{x}); \quad u(x) = \frac{CV\%}{100} * x$$

#### 1.6.2.2 Incertidumbre estándar ( $u(x_i)$ )

Es la incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar [5,8].

#### 1.6.2.3 Incertidumbre estándar relativa ( $u(x_i)/x_i$ )

Se obtiene dividiendo la incertidumbre estándar  $u(x_i)$ , entre el valor de  $x_i$ . De esta forma la incertidumbre estándar relativa no posee unidades de medida.

#### 1.6.2.4 Incertidumbre estándar expandida ( $u_c(y)$ )

Es la incertidumbre estándar del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de un cierto número de otras magnitudes y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo éstos, las

varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes ponderadas, de acuerdo a como varía el resultado de la medición con respecto a esas magnitudes [5,8].

#### **1.6.2.5 Incertidumbre expandida (U)**

Magnitud que define un intervalo alrededor del resultado de una medición, del que se espera, cubra una fracción grande de la distribución de los valores, que podrían atribuirse razonablemente al mensurando [5,8]. Para calcular la incertidumbre expandida se procede del siguiente modo:

$$U = k * u_c$$

Siendo k un factor numérico para expandir la incertidumbre combinada  $u_c$ .

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 PREVALIDACIÓN**

Esta etapa consiste en la obtención de información preliminar, importante para el desarrollo de la metodología de validación analítica, de cada uno de los métodos aplicados en el proyecto.

#### **2.1.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) – MÉTODO REFLUJO CERRADO/VOLUMÉTRICO (SM 5520-C)**

##### **2.1.1.1 Principio DQO**

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se descomponen mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), en presencia de Sulfato de Plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) que actúa como agente catalizador, con un exceso conocido de Dicromato de Potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) con Sulfato de Mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ), adicionado para remover la interferencia de los cloruros.

Después de la digestión, el remanente de Dicromato de Potasio sin reducir, es titulado con Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS). La materia oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente; es decir, la cantidad de oxígeno remanente en la muestra. Algunas muestras con alto contenido de DQO o alto contenido de Sólidos heterogéneos, pueden necesitar ser analizados por replicas para obtener un resultado más confiable.

Esta técnica tiene la ventaja de concentrar la muestra sin pérdidas de material volátil fácilmente digestible. El material orgánico volátil es digerido completamente gracias al reflujo cerrado.

### **2.1.1.2 Limitaciones e interferencias DQO**

El método es aplicable a muestras de aguas residuales domésticas e industriales que tengan valores de DQO entre 40 y 400 mg O<sub>2</sub>/ L. Para muestras altas es necesario realizar dilución. Para valores de DQO por debajo de 40 ppm, puede usarse dilución de dicromato o FAS menores a 0.1 M.

Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden superarse en buena parte, por acomplejamiento antes del proceso de reflujo con Sulfato de mercurio, que forma el haluro mercuríco correspondiente, poco soluble en medio acuoso.

### **2.1.1.3 Equipos y materiales DQO**

**Termoreactor HACH DRB-200**, de doble bloque con calentamiento independiente y capacidad para 15 tubos de 16x100 mm, calibrado y verificado por la empresa ANDIA Ltda.

**Titulador Automático Mettler Toledo DL 50 Graphix**, con buretas intercambiables Mettler Toledo DV1010, calibrado y verificado por la empresa Vansolix.

**Dispensette III Digital, Easy Calibration**, marca Mettler Toledo, verificado en el Laboratorio.

Los materiales utilizados fueron:

- Tubos de Boro Silicato para termoreactor HACH de 16x100 mm.
- Pipetas gravimétricas de 5 mL.
- Balones aforados de 50, 100 y 1000 mL.
- Vasos de precipitados de 25 mL.
- Agitador magnético.

#### 2.1.1.4 Reactivos DQO

- **Solución de digestión (Dicromato de Potasio 0.0167M):** en 500 mL de agua destilada, se agregó 4.903 g de dicromato de Potasio  $K_2Cr_2O_7$  grado analítico (previamente secado a  $150^\circ C$  durante dos horas), 167 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado y 33.3 g de  $HgSO_4$ . Después de disolver, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se aforó a 1000 mL en un balón volumétrico clase A.
- **Reactivo de Acido Sulfúrico/Sulfato de Plata ( $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$ ):** se agregó 10.12 g de Sulfato de Plata a 1000 mL de Acido Sulfúrico concentrado. Se dejó en reposo 2 días hasta su disolución total.
- **Solución indicadora de Ferroína:** se disolvió 1.458 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 0.6945 g de Sulfato de Hierro ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) en agua destilada y se aforó a 100 mL de agua destilada. Luego, se realizó una dilución 5 veces (1+4).
- **Solución patrón de Potasio Hidrogenoftalato (KHP), 500 mg  $O_2/L$ :** se adicionó 425 mg de KHP (previamente secado a  $110^\circ C$  por dos horas) en agua destilada y se aforó a 1000 mL. Esta solución se guardó en un frasco ámbar y en refrigeración. A partir de esta solución se realizaron las respectivas diluciones para preparar los patrones de 400, 200, 40 y 5 mg  $O_2/L$ .
- **Solución estándar de Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS), 0.1 M:** se disolvió 39.2 g de sulfato Ferroso Amoniacal ( $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$ ) en agua destilada y se agregó 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Se dejó enfriar y se aforó a 1000 mL. Esta solución se estandarizó diluyendo 5 mL de la solución estándar de Dicromato de Potasio en 10 mL de agua destilada y se tituló con solución de FAS en presencia de dos gotas de Ferroína como indicador. El valor de la concentración se calculó de acuerdo con la ecuación 1:

$$Molaridad\ FAS = \frac{Volumen\ de\ K_2Cr_2O_7 * 0.1}{Volumen\ FAS\ en\ titulación} \quad (Ecuación\ 1)$$

### 2.1.1.5 Procedimiento DQO

En un tubo para termoreactor, se adicionó 2.5 mL de muestra, 1.5 mL de solución de digestión 0.0167M y 3.5 mL de ácido sulfúrico/sulfato de plata. Posteriormente, se homogenizó el contenido del tubo, se tapó y llevó a digestión en el termoreactor a 150 °C durante dos horas.

Luego de terminada la digestión, se dejó enfriar el tubo a temperatura ambiente y se transfirió su contenido a un vaso de precipitado de 25 mL. Luego, se valoró por volumetría, el exceso de Dicromato de Potasio con FAS 0.1 M, en presencia de 2 gotas de ferroína, hasta un color naranja. Este procedimiento se realizó para el análisis de las muestras alta y baja, patrones de 40, 200 y 400 mg O<sub>2</sub>/L, y a los blancos de agua destilada.

Para el patrón de 5 mg O<sub>2</sub>/L, se realizó el mismo procedimiento, pero con solución de digestión y FAS diluidos 10 veces. La DQO de muestras y patrones se calculó, utilizando la ecuación 2:

$$DQO = \frac{(V_{FASB} - V_{FASM}) * M * 8000}{V_M} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

donde:

$V_{FASB}$  = volumen de FAS gastado en el blanco en mL.

$V_{FASM}$  = volumen de FAS gastado en la muestra en mL.

**M** = Molaridad del FAS calculada en la estandarización.

**8000** = Factor de conversión de moles de Oxígeno a miligramos de oxígeno.

## 2.1.2 SULFATOS MÉTODO TURBIDIMETRICO (SM 4500 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E)

### 2.1.2.1 Principio sulfatos

El método turbidimétrico para la determinación de Sulfatos, se basa en la precipitación del ion sulfato, por medio de la adición de cristales de cloruro de

bario ( $\text{BaCl}_2$ ), en medio ácido (ácido acético), formando una turbidez en la solución debida a la formación de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Luego se mide la absorbancia de la suspensión en el espectrofotómetro y se extrapola en una curva de calibración para la determinación de su concentración.

#### **2.1.2.2 Limitaciones e interferencias sulfatos**

En el método turbidimétrico puede interferir el color o grandes cantidades de materia suspendida presentes en la muestra. La materia suspendida se puede eliminar por filtración. Si ambas interferencias son pequeñas, en comparación con la concentración de sulfatos, se corren blancos de muestra a los cuales no se les agrega cloruro de bario, con el fin de hacer corrección de color y turbiedad.

#### **2.1.2.3 Equipos y materiales sulfatos**

Para el desarrollo del método se utilizó un **Espectrofotómetro HACH DR 5000**, calibrado y verificado por la empresa ANDIA Ltda.

Los materiales utilizados fueron:

- Celda de vidrio para la espectrofotómetro de 2.5 cm de distancia de incidencia del haz de luz.
- Cronómetro.
- Balones aforados de 1000 mL.
- Erlenmeyer de 250 y 500 mL.
- Probeta de 100 mL.
- Pipeta aforada de 20 mL.
- Agitador magnético.
- Cuchara espátula de cerámica.

#### **2.1.2.4 Reactivos sulfatos**

- **Solución buffer A:** se disolvió 30 g de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 5 g de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 1 g de nitrato de potasio

(KNO<sub>3</sub>) y 20 mL de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) 99% en 500 mL de agua destilada y se aforó a 1000 mL.

- **Estándar certificado de 1000 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L** marca PANREAC. A partir de este, se prepararon diluciones para la elaboración de la curva de calibración y el análisis estadístico.
- **Cloruro de bario** en cristales (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) de 20 a 30 mallas.

#### 2.1.2.5 Procedimiento sulfatos

Se tomó 100 mL de muestra, se transfirió a un erlenmeyer de 250ml y se adicionó 20 mL de solución buffer A. Luego colocó en agitación en el agitador magnético. Mientras se agitaba, se agregaron 0.5 g de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en cristales e inmediatamente se contabilizó 60 ± 2 s a velocidad constante. Después de la agitación, se dejó un tiempo de 5 ± 0.5 minutos para el desarrollo de la turbiedad e inmediatamente procedió a realizar la lectura de la absorbancia a 420 nm en el espectrofotómetro.

Para la elaboración de la curva de calibración se realizó el mismo procedimiento, para los patrones de 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L. la concentración de sulfatos en las muestras se determinó extrapolando en la curva de calibración de acuerdo con la ecuación 3:

$$A = mC_{SO_4} + b \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde,

**A**= absorbancia

**m**=pendiente

**C<sub>SO4</sub>**=concentración sulfatos

**b**=intercepto

### **2.1.3 NITRATOS (SM 4500 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> B)**

#### **2.1.3.1 Principio nitratos**

Esta técnica mide la absorbancia del nitrato a una longitud de onda de 220 nm, de una forma rápida. Debido a que la materia orgánica disuelta también absorbe a 220 nm, es necesaria una segunda medición a 275 nm, longitud a la cual solo absorbe la materia orgánica disuelta y no los nitratos, y se realiza una corrección en la absorbancia leída para el nitrato.

#### **2.1.3.2 Limitaciones e interferencias nitratos**

La presencia de surfactantes, materia orgánica disuelta y Cr<sup>6+</sup>, pueden interferir en el análisis. Muestras con alta turbiedad pueden presentar interferencia en la lectura de la absorbancia, para esto se filtra la muestra antes de su análisis.

#### **2.1.3.3 Equipos y materiales nitratos**

Para el desarrollo del método se utilizó un **Espectrofotómetro HACH DR 5000**, calibrado y verificado por la empresa ANDIA Ltda.

Los materiales utilizados fueron:

- Celda de vidrio para espectrofotómetro de 1 cm de distancia de incidencia del haz de luz.
- Balones aforados de 1000 mL.
- Pipeta aforada de 1 mL.
- Vasos de precipitado de 50 mL.
- Embudos de filtración.
- Papel filtro de 0.45 µm.
- Probetas de 50 mL.

#### 2.1.3.4 Reactivos nitratos

- **Solución estándar de nitratos** trazable con NIST de  $\text{NaNO}_3$  en agua, de 1000 mg/L  $\text{NO}_3^-$  CertiPUR, marca MERCK cód. 1.19811.0500. A partir de esta se prepararon patrones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, y 7 ppm, para elaborar la curva de calibración en función de mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ .
- **Acido clorhídrico (HCl) 1N**, Titripur de MERCK.

#### 2.1.3.5 Procedimiento nitratos

Se preparó una curva de calibración en el rango de 0 a 7 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ . Se tomó 50 mL de cada patrón y se le agregó 1 mL de HCl 1N, se mezcló bien y se leyó su absorbancia a una longitud de onda de 220 nm. Luego, se graficó absorbancia vs concentración para realizar la curva de calibración.

Para el análisis de las muestras, se tomó 50 mL de la muestra, limpia y filtrada, se le agregó 1 mL de HCl 1N y se mezcló bien. Después, se leyó su absorbancia a 220 nm y luego a 275 nm para sustraer el aporte de absorbancia correspondiente a la materia orgánica disuelta que puede estar presente en la muestra. La concentración de nitratos en la muestra se realizó extrapolando en la curva de calibración de acuerdo con la ecuación 4:

$$A = mC_{\text{NO}_3} + b \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde,

**A**= absorbancia

**m**=pendiente

**C<sub>NO3</sub>**=concentración nitratos

**b**=intercepto

## 2.2 VALIDACIÓN DE METODOS

En esta parte se describirán los pasos realizados para el cálculo de los parámetros de validación, para cada uno de los métodos de análisis objeto de este proyecto.

El diseño experimental para la validación de los métodos, se realizó de acuerdo con lo establecido en el manual de calidad del LAQAR-UPB-BGA.

### **2.2.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA DQO**

Se realizó durante 10 días, el análisis por lote de las siguientes muestras y soluciones de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.1.1.6. La concentración de las muestras y soluciones se escogió de acuerdo con los rangos de trabajo del método:

- **2 Blancos (B1, B2):** estos blanco se prepararon adicionando los reactivos a 2.5 mL de agua destilada y sometidos al mismo procedimiento analítico.
- **4 Patrones (P400, P200, P40, P5,0):** estos patrones fueron soluciones estándar de 400, 200, 40 y 5,0 mg O<sub>2</sub>/L respectivamente.
- **2 Muestras naturales (Ma, Mb):** estas muestras se obtuvieron de la Ptar de la UPB-Bucaramanga y corresponden a una muestra de rango alto (Ma) de aproximadamente 366 mg O<sub>2</sub>/L y otra de rango bajo (Mb) de aproximadamente 39.1 mg O<sub>2</sub>/L.
- **2 Muestras adicionadas (MAa, MAb):** se preparó una muestra adicionada alta (MAa) a partir de 100 mL de patrón de 400 mg O<sub>2</sub>/L y 150 mL de muestra alta de 366 mg O<sub>2</sub>/L, y una muestra adicionada baja (MAb) a partir de 50 mL de patrón de 200 mg O<sub>2</sub>/L y 100 mL de muestra baja de 46,3 mg O<sub>2</sub>/L y se llevó a 250 mL en un balón aforado.

#### **2.2.1.1 Intervalo de validación DQO**

De acuerdo con lo establecido en el Standard Methods, SM 5220 C, el rango de aplicabilidad del método está entre 40 y 400 mg O<sub>2</sub>/L. Para el caso del patrón de 5 mg O<sub>2</sub>/L, se realizó el análisis con FAS y solución de digestión de concentración 10 veces menor que la utilizada en el procedimiento habitual.

### 2.2.1.2 Limite de detección y cuantificación DQO

Para el cálculo del límite de detección del método (LDM), se estimaron dos valores para el LDM, 40 mg O<sub>2</sub>/L para el rango alto y 5 mg O<sub>2</sub>/L para el rango bajo, de acuerdo con los rangos de trabajo establecidos en el Standard Methods. De esta forma se analizaron 10 veces los patrones escogidos y con los datos obtenidos se calculó su desviación estándar. A partir de la tabla de distribución t (99%) se evaluó el LDM aplicando la ecuación 5:

$$LDM = C_{ES} + t_{n-1} * S_{ES} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Siendo **C<sub>ES</sub>**, la concentración estimada para el LDM, **S<sub>ES</sub>** la desviación estándar del análisis repetitivo de la concentración estimada para el LDM. Para el caso del límite de cuantificación (LCM), se asumió igual al LDM.

### 2.2.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA SULFATOS

Se realizó durante 10 días, el análisis por lote de las siguientes muestras y soluciones de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.1.2.6. La concentración de las muestras y soluciones se escogió de acuerdo con los rangos de trabajo del método:

- **1 Blanco (B1):** este blanco se preparó adicionando los reactivos a 100 mL de agua destilada.
- **2 Patrones (P40, P10):** estos patrones fueron soluciones estándar de 40 y 10 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L respectivamente.
- **2 Muestras naturales (Ma, Mb):** estas muestras se obtuvieron de la Ptar de la UPB-Bucaramanga y corresponden a una muestra de rango alto (Ma) de aproximadamente 33 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L y otra de rango bajo (Mb) de aproximadamente 13 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L.

- **2 Muestras adicionadas (MAa, MAb):** se preparó una muestra adicionada alta (MAa) a partir de 400 mL de patrón de 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L y 600 mL de muestra alta, y una muestra adicionada baja (MAb) a partir de 100 mL de patrón de 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L y 900 mL de muestra baja.

### 2.2.2.1 Intervalo de validación sulfatos

De acuerdo con lo establecido en el Standard Methods, SM 4500 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E, el rango de aplicabilidad del método está entre 10 y 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L.

### 2.2.2.2 Curva de calibración sulfatos

Para la elaboración de la curva de calibración, se prepararon patrones de 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L. Estos patrones se analizaron de acuerdo con el numeral 2.1.2.6, y se calculó la ecuación de la curva por mínimos cuadrados. Esta curva se realizó 3 veces, para calcular su desviación.

### 2.2.2.3 Linealidad sulfatos

Se realizó la prueba t de student a la curva de calibración, para corroborar la linealidad de la misma. Para esto se utilizó la ecuación 6:

$$t_{CAL} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde r es coeficiente de correlación y n el numero de pares utilizados para calcular r. El valor calculado de t es comparado con las tablas de distribución t, usando la prueba t de dos colas y (n-2) grados de libertad y un 95% de confianza. En este caso la hipótesis nula es que no existe correlación entre los datos de concentración y absorbancia, por lo que si el t<sub>CAL</sub> es mayor que el t tabulado, se rechaza la hipótesis nula y si existe entonces, correlación significativa entre la concentración y la absorbancia de los patrones.

#### **2.2.2.4 Limite de detección y cuantificación sulfatos**

Para el cálculo del límite de detección del método (LDM), se utilizaron los datos obtenidos para el patrón de 10 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, y se procedió de igual forma que en numeral 2.2.1.2.

#### **2.2.2.5 Sensibilidad del método sulfatos**

La sensibilidad del método se determinó a partir de la pendiente de la curva de mínimos cuadrados, calculada en la curva de calibración.

### **2.2.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA NITRATOS**

Se realizó durante 10 días, el análisis por lote de las siguientes muestras y soluciones de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.1.3.6. La concentración de las muestras y soluciones se escogió de acuerdo con los rangos de trabajo del método:

- **1 Blanco (B1):** este blanco se preparó adicionando 1 mL de HCl a 50 mL de agua destilada.
- **3 Patrones (P7, P3, P1):** estos patrones fueron soluciones estándar de 7, 3 y 1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L respectivamente.
- **2 Muestras naturales (Ma, Mb):** las muestras fueron tomadas de la PTAR de la UPB-Bucaramanga y de la Quebrada Mensuli y corresponden a una muestra de rango alto (Ma) de aproximadamente 5.30 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L y otra de rango bajo (Mb) de aproximadamente 1.74 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.
- **2 Muestras adicionadas (MAa, MAb):** se preparo una muestra adicionada alta (MAa) a partir de 250 mL de Ma y 250 mL de P7, y una muestra adicionada baja (MAb) a partir de 250 mL Mb y 250 mL de P3.

### **2.2.3.1 Intervalo de validación nitratos**

De acuerdo con lo establecido en el Standard Methods, SM 4500 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> B, y el rango de trabajo en el laboratorio, se estableció un rango de aplicabilidad del método entre 0 y 7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

### **2.2.3.2 Curva de calibración nitratos**

Para la elaboración de la curva de calibración, se prepararon patrones de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Estos patrones se analizaron de acuerdo con el numeral 2.1.3.6, y se estableció la ecuación de la curva por mínimos cuadrados. Esta curva de calibración se realizó 3 veces, para calcular su desviación.

### **2.2.3.3 Linealidad nitratos**

Se realizó la prueba t de student a la curva de calibración, para corroborar la linealidad de la misma, de igual forma que en el numeral 2.2.2.3.

### **2.2.3.4 Limite de detección y cuantificación nitratos**

Para el cálculo del límite de detección del método (LDM), se utilizaron los datos obtenidos para el patrón de 1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, y se procedió de acuerdo con lo descrito en el numeral 2.2.1.2.

### **2.2.3.5 Sensibilidad del método nitratos**

La sensibilidad del método se determinó a partir de la pendiente de la curva de mínimos cuadrados, calculada en la curva de calibración.

## **2.2.4 PRECISIÓN**

La precisión en cada método se estimó, en términos de la desviación estándar (S) y coeficiente de variación en porcentaje (CV%, ecuación 7), de los análisis realizados a las muestras y patrones.

$$CV\% = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Siendo **S** la desviación estándar de las mediciones y  $\bar{X}$  la media de las medidas.

### 2.2.5 EXACTITUD

Se calculó la exactitud para cada método como *Exactitud* = 100 – %*Error*, con los datos obtenidos de los análisis de los patrones. De igual forma se calculó el porcentaje de recuperación con los datos obtenidos de MAa y MAb y aplicando la ecuación 8:

$$\%R = \frac{C_{MA} - C_M}{C_A} * 100 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Siendo **C<sub>MA</sub>** concentración media de la muestra adicionada, **C<sub>M</sub>** la concentración de la muestra sin adición y **C<sub>A</sub>** concentración de la adición.

### 2.2.6 CARTAS CONTROL

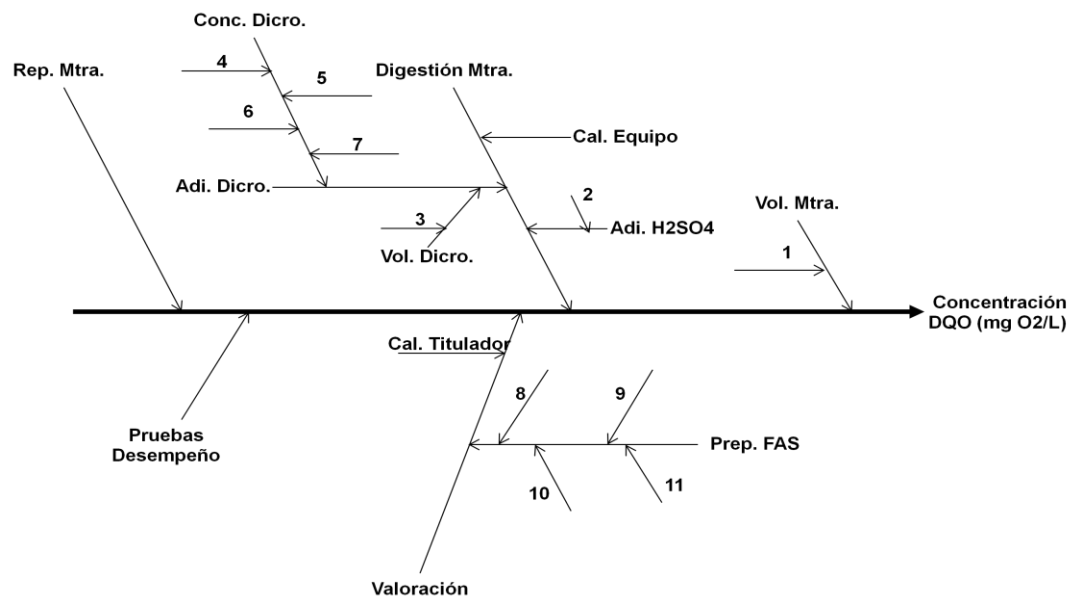
Se elaboraron cartas control con los datos obtenidos para los patrones, con el fin de llevar a cabo el control de calidad de cada método. Los límites de control se calcularon de la siguiente forma,  $\pm 2S$  para los límites de riesgo superior e inferior y  $\pm 3S$  para los límites de control del método, siendo **S** la desviación estándar de las medidas de los patrones en cada uno de los métodos. En DQO se realizaron cartas para P400 y P40, en Sulfatos para P10 y P40, y en Nitratos para P1 y P7.

### 2.2.7 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Se identificaron las fuentes individuales de incertidumbre, en cada uno de los pasos para la determinación de DQO, Sulfatos y Nitratos, tales como, preparación

de reactivos, dilución de patrones, cuantificación entre otros. Para esto se realizó un diagrama de causa y efecto para cada uno de los métodos:

**Figura 3 Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para DQO**



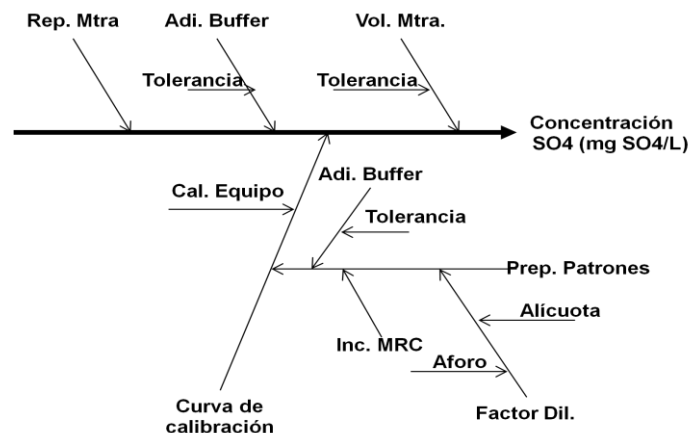
Descripción del diagrama:

<b>Vol. Mtra.:</b> Volumen de muestra para el análisis (Pipeta de 5 mL Gravimétrica)
1. Tolerancia de la Pipeta
<b>Digestión Mtra.:</b> Digestión de la muestra en el termoreactor
<b>-Cal. Equipo:</b> Calibración del termoreactor
<b>-Adi. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:</b> Adición ácido Sulfúrico/Sulfato de Plata (Dispensette III Digital)
2. Desviación del dispensette
<b>-Adi. Dicro.:</b> Adición reactivo de digestión
<b>+Vol. Dicro.:</b> Volumen de dicromato adicionado (Dispensette III Digital)
3. Desviación del dispensette
<b>+Conc. Dicro.:</b> Preparación del dicromato
4. Pureza del dicromato
5. Peso Molecular Dicromato
6. Pesaje del Dicromato: División de escala e incertidumbre Balanza
7. Disolución del dicromato en Balón de 1000 mL Aforado: tolerancia
<b>Pruebas de desempeño</b>
<b>Valoración:</b> Cuantificación por titulación con FAS
<b>-Cal. Titulador:</b> Calibración del titulador automático DL 50
<b>-Prep. Fas:</b> Proceso de preparación del FAS

14. Pureza del FAS
15. Peso Molecular FAS
16. Pesaje del FAS: División de escala e incertidumbre Balanza
17. Disolución del FAS en Balón de 1000 mL Aforado: tolerancia
<b>Rep. Mtra.:</b> Precisión del análisis de muestras.

En este diagrama debe tenerse en cuenta, que los materiales utilizados para medir volúmenes son trazables, es decir, sus volúmenes reales medidos entran en el intervalo de tolerancia dado por el fabricante, además, tanto su repetibilidad como variabilidad por efecto de la temperatura, se encuentran incluidas en el cálculo de precisión del método. Esta estrategia se aplicó también para los métodos de sulfatos y nitratos.

**Figura 4 Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para Sulfatos**

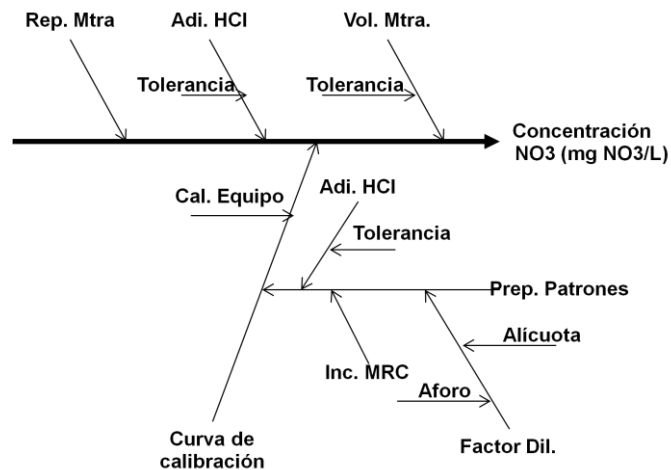


Descripción del diagrama:

<b>Vol. Mtra.:</b> Volumen de muestra para el análisis (Probeta de 100 mL)
Tolerancia de la probeta
<b>Adi. Buffer:</b> Volumen adicionado de Buffer (Pipeta de 20 mL Aforada)
Tolerancia de la pipeta
<b>Curva de Calibración</b>
- <b>Cal. Equipo:</b> Calibración del espectrofotómetro
- <b>Prep. Patrones:</b> Preparación de patrones para la curva
+ <b>Adi. Buffer:</b> Volumen adicionado de Buffer (Pipeta de 20 mL Aforada)
Tolerancia de la pipeta
+ <b>Factor Dil.:</b> Factor de dilución a partir del patrón de 1000 ppm

<p><b>Aforo:</b> Aforo de patrones en Balón Aforado de 1000 mL.</p> <p><b>Alícuota:</b> Medición de alícuotas de patrón de 1000ppm con pipetas aforadas: Efecto de la diferencia de temperatura de calibración y ambiental, tolerancia y repetibilidad del material volumétrico.</p> <p><b>Rep. Mtra.:</b> Precisión del análisis de muestras</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Figura 5 Diagrama de causa y efecto para la determinación de incertidumbre para Nitratos**



Descripción del diagrama:

<p><b>Vol. Mtra.:</b> Volumen de muestra para el análisis (Pipeta de 50 mL Aforada) Tolerancia de la pipeta</p>
<p><b>Adi. HCl:</b> Volumen adicionado de HCl 1N (Pipeta de 1 mL Aforada) Tolerancia de la pipeta</p>
<p><b>Curva de Calibración</b></p>
<p>- <b>Cal. Equipo:</b> Calibración del espectrofotómetro</p>
<p>- <b>Prep. Patrones:</b> Preparación de patrones para la curva</p>
<p>+ <b>Adi. HCl:</b> Volumen adicionado de HCl 1N (Pipeta de 1 mL Aforada) Tolerancia de la pipeta</p>
<p>+ <b>Factor Dil.:</b> Factor de dilución a partir del patrón de 1000 ppm</p>
<p><b>Aforo:</b> Aforo de patrones en Balón Aforado de 1000 mL.</p> <p><b>Alícuota:</b> Medición de alícuotas de patrón de 1000ppm con pipetas aforadas: Efecto de la diferencia de temperatura de calibración y ambiental, tolerancia y repetibilidad del material volumétrico.</p>
<p><b>Rep. Mtra.:</b> Precisión del análisis de muestras</p>

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 PREVALIDACIÓN

##### 3.1.1 Verificación de patrones

**Patrón de 500 mg O<sub>2</sub>/L (DQO-Reflujo cerrado):** se preparó a partir de Potasio Hidrogenoftalato (KHP) marca Merck del 99.5% de pureza No: 1.04874.0250.

**Estándar certificado de 1000 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/L (Sulfatos):** se usó un patrón certificado de 1000 ± 2 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/L No: 786329.1210 marca PANREAC, de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua.

**Estándar certificado de 1000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (Nitratos):** se utilizó un patrón de nitratos Certipur de 999 ± 5 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, marca MERCK No: 1.19811.0500 trazable con NIST de NaNO<sub>3</sub> en agua.

##### 3.1.2 Verificación de equipos

**Termoreactor HACH DRB-200,** calibrado y verificado por la empresa ANDIA Ltda, garantizando las condiciones optimas para su funcionamiento.

**Titulador Automático Mettler Toledo DL 50 Graphix,** calibrado y verificado por la empresa Vansolix, garantizando las condiciones optimas para su funcionamiento.

**Espectrofotómetro HACH DR 5000,** calibrado y verificado por la empresa CEIINC Ltda, garantizando las condiciones optimas para su funcionamiento.

**Balanza analítica SARTORIUS BP211D,** calibrada y verificada por la empresa METROLABOR Ltda, garantizando las condiciones optimas para su funcionamiento.

### 3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA DQO

Se realizó el análisis de DQO a las soluciones de trabajo durante 10 días, obteniéndose los siguientes resultados en mg O<sub>2</sub>/L:

**TABLA 1 Análisis de muestras y patrones DQO**

No de Datos	P400	P200	P40	Mb	Ma	MAa	MAb	P5,0
1	405	195	38.2	57,28*	353	362	55.8	5.76
2	414	210	38.2	40.6	367	366	60.9	5.82
3	399	210	52.3*	49.6	385	366	61.5	5.38
4	391	205	47.8	45.8	367	371	62.2	4.99
5	415	190	44.2	52.2	358	365	43,2*	4.61
6	396	196	39.0	44.5	353	354	42,3*	4.80
7	397	199	51.8*	44.5	381	351	63.7	5.12
8	389	207	41.6	41.9	380	348	53.4	4.80
9	396	200	37.1	47.0	355	362	65.0	5.38
10	405	201	43.5	44.5	366	352	60.4	5.80
<b>Promedio</b>	<b>401</b>	<b>201</b>	<b>41.2</b>	<b>45.6</b>	<b>366</b>	<b>360</b>	<b>60.4</b>	<b>5.25</b>
<b>DESVEST</b>	<b>9.07</b>	<b>6.50</b>	<b>3.74</b>	<b>3.59</b>	<b>12.05</b>	<b>7.86</b>	<b>3.88</b>	<b>0.45</b>
<b>CV%</b>	<b>2.26</b>	<b>3.23</b>	<b>9.07</b>	<b>7.87</b>	<b>3.29</b>	<b>2.19</b>	<b>6.43</b>	<b>8.59</b>
<b>Talto</b>	<b>1.59</b>	<b>1.31</b>	<b>1.77</b>	<b>1.82</b>	<b>1.52</b>	<b>1.46</b>	<b>1.19</b>	<b>1.28</b>
<b>Tbajo</b>	<b>1.33</b>	<b>1.71</b>	<b>1.10</b>	<b>1.39</b>	<b>1.13</b>	<b>1.49</b>	<b>1.78</b>	<b>1.42</b>
<b>T teórico 95%</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.03</b>	<b>2.11</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.03</b>	<b>2.18</b>
<b>% Error</b>	<b>0.14</b>	<b>0.60</b>	<b>3.00</b>	----	----	----	----	<b>4.93</b>
<b>Exactitud</b>	<b>99.86</b>	<b>99.40</b>	<b>97.00</b>	----	----	----	----	<b>95.07</b>
<b>% de recuperación</b>	----	----	----	----	----	<b>87.20</b>	<b>105.39</b>	----

**\*DATOS RECHAZADOS**

Las soluciones y muestras se analizaron de acuerdo con lo establecido en la metodología. Los resultados del análisis de los blanco, no se reportaron, debido a que su valor solo se utilizó para el cálculo de las concentraciones.

Dentro del análisis estadístico de datos, se realizó la prueba t para el rechazo de datos muy dispersos, la cual consistió en calcular un valor de t experimental, para el valor máximo de las mediciones (Talto) y otro para el valor mínimo de las mediciones (Tbajo). El valor t experimental se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$T_{exp} = \frac{\text{Valor max/min} - \text{Promedio}}{\text{Desviacion estandar}} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Como resultado de la prueba t, no se rechazaron datos de los análisis realizados. Adicional a esto, se utilizó como segundo criterio para el rechazo de datos, la comparación con el %CV establecido en el laboratorio, el cual es del 10%. De acuerdo con este criterio, fue necesario rechazar dos datos de P40, un dato de Mb y dos datos de MAb.

### **3.2.1 Intervalo de validación DQO**

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de validación, se confirma lo establecido en el Standard Methods, SM 5220 C, donde el rango de aplicabilidad del método está entre 40 y 400 mg O<sub>2</sub>/L sin dilución de reactivos y hasta 5 mg O<sub>2</sub>/L, con dilución de reactivos.

### **3.2.2 Limite de detección y cuantificación DQO**

El límite de detección y cuantificación del método, se calculo en dos rangos, uno correspondiente al análisis de DQO sin dilución de reactivos (LDM1), y otro para el análisis de DQO con dilución de reactivos (LDM2). Estos valores se calcularon a partir del análisis de resultados obtenidos en la tabla para los patrones de 40 mg O<sub>2</sub>/L (sin dilución) y 5 mg O<sub>2</sub>/L (con dilución), aplicando la ecuación 5.

$$LDM1 = 40 + 3 * 3.74 ; LDM = 51.21 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$LDM2 = 5 + 2.82 * 0.45 ; LDM = 6.27 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

### **3.2.3 Precisión DQO**

La precisión del método se estimó en términos de CV%, de acuerdo con la ecuación 7, para cada una de las muestras y patrones analizados durante los 10 días. En la tabla 1 se consignan los resultados obtenidos del para cada uno de ellos.

Dentro de los resultados adquiridos, se observa que los valores de CV% para P400, P200, Ma y MAa, son inferiores al 5%, en cambio, los resultados para P40, P5,0, Mb y MAb, se encontraron entre 5-10%. Lo anterior indica que para muestras con concentraciones altas, el método presenta alta precisión en los resultados, en cambio, los análisis realizados a muestras de concentraciones bajas, pueden ser cuantificadas, pero, presentaran una mayor variabilidad en sus resultados. Sin embargo, todos los análisis de precisión para las muestras analizadas, son aceptables de acuerdo con lo establecido por el laboratorio, donde se permiten CV% hasta del 10%.

#### **3.2.4 Exactitud DQO**

Los resultados de exactitud de patrones y muestras adicionadas se muestran en la parte inferior de la tabla 1. La exactitud de los patrones analizados, se calculó de acuerdo con lo establecido en la metodología, observándose una alta exactitud en todo el rango de medida, con valores superiores al 90%, de conformidad con lo establecido por el laboratorio.

En el caso de las muestras adicionadas, se calculó la exactitud como %R, de acuerdo con la ecuación 8. El porcentaje de recuperación de la MAa fue del 87.20%, mientras que para la MAb fue del 105.39%. Estos valores se aceptan, ya que para el laboratorio el %R debe oscilar entre el 80 y el 120%.

#### **3.2.5 Cartas control DQO**

Se elaboraron cartas control con los datos obtenidos en la tabla 1, para los patrones P400 y P40. Estas se muestran a continuación en las figuras 6 y 7.

FIGURA 6 Carta control P400 DQO

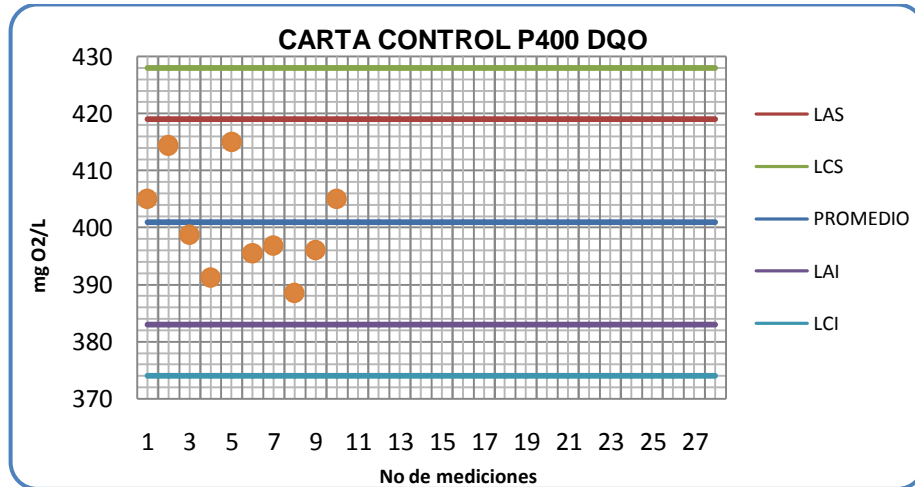
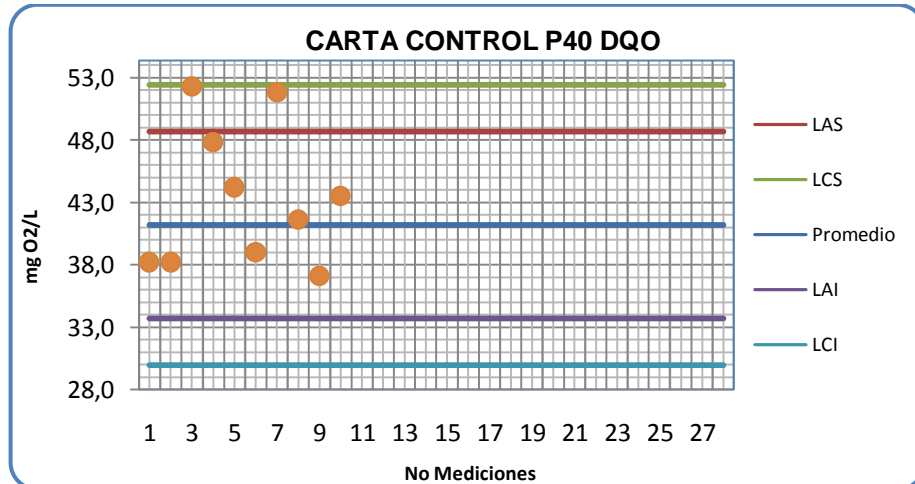


FIGURA 7 Carta control P40 DQO



Como se observa en las cartas control, no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos. En la carta control de P40, se presentan dos valores por encima del límite admisible superior, que corresponde a los datos rechazados por la prueba t y la comparación con el CV%.

### 3.2.6 Cálculo de la incertidumbre DQO

A continuación, se detalla cada uno de los cálculos realizados, para calcular la incertidumbre del método DQO Reflujo cerrado/volumétrico, de acuerdo con las fuentes de incertidumbre descritas en la metodología.

#### 3.2.6.1 Incertidumbre del volumen de muestra

Se determinó la incertidumbre aportada debido a la toma de 2.5 mL de muestra para el análisis, tomada con una pipeta gravimétrica de 5 mL, con una tolerancia de  $\pm 0.05$  mL. Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda de la siguiente forma:

$$u_1 = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.02887 \text{ mL}$$

Dividiendo por 2.5 mL, obtenemos la **incertidumbre estándar relativa**  $u_{1r} = 0.01155$ .

#### 3.2.6.2 Incertidumbre de la digestión de la muestra

En esta parte se tienen en cuenta los aportes a la incertidumbre debidos a la calibración del termoreactor donde se efectúa la digestión, la adición de un volumen de la solución catalizadora y la adición de la solución de digestión.

##### 3.2.6.2.1 Incertidumbre del termoreactor

Para el termoreactor se encontró una tolerancia de  $\pm 2^\circ\text{C}$  a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda de la siguiente forma:

$$u_2 = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.15470 \text{ }^\circ\text{C}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{2r} = 0.00770$ .

### 3.2.6.2.2 Incertidumbre de la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La adición de 3.5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se llevo a cabo con un Dispensette III Digital, con una desviación estándar de 0.0045 mL, la cual se asume como la incertidumbre estándar.

$$u_3 = 0.0045 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{3r} = 0.00129$

### 3.2.6.2.3 Incertidumbre de la adición del reactivo de digestión

Para la incertidumbre de la adición del reactivo de digestión (Dicromato de Potasio), se tienen en cuenta las contribuciones de la adición del volumen de la solución y la concentración de la misma.

#### **Incertidumbre del volumen del reactivo de digestión**

La adición de 1.5 mL de reactivo de digestión, se llevo a cabo con un Dispensette III Digital, con una desviación estándar de 0.0015 mL, la cual se asume como la incertidumbre estándar:

$$u_4 = 0.0015 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{4r} = 0.0010$

#### **Incertidumbre de la concentración del reactivo de digestión**

En este caso se tienen los aportes debidos a la pureza, el peso molecular, proceso de pesaje y disolución del reactivo.

- La pureza del reactivo es del 99.9% y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda:

$$u_5 = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{5r} = 0.00058$

- Para el peso molecular (PM), se obtienen las incertidumbres estándar de las tablas de la IUPAC.

**TABLA 2 Incertidumbres estándar IUPAC para PM Dicromato**

ELEMENTO	PESO ATOMICO	INCERTIDUMBRE ESTANDAR
<b>K</b>	39,0983	0,0000577
<b>Cr</b>	51,9961	0,00034641
<b>O</b>	15,9994	0,00017321

De la tabla 2 se obtiene un PM= 294.18 g/mol, y una incertidumbre estándar combinada:

$$u_{c6} = \sqrt{(2 * 0.0000577)^2 + (2 * 0.0003464)^2 + (7 * 0.00017321)^2} = 0.0014011 \text{ g/mol}$$

Con **incertidumbre estándar combinada relativa**  $u_{cr6} = 4.76283E - 06$

- Para el caso del pesaje del dicromato, se tiene el aporte a la incertidumbre debido a la división de escala y a la calibración de la balanza.

En el caso de la división de escala, la balanza muestra hasta 5 decimales. Asumiendo distribución rectangular, la incertidumbre estándar es:

$$u_7 = \frac{0.00001}{\sqrt{3}} = 5.77350E - 06 \text{ g}$$

En el caso de la incertidumbre de la balanza, el certificado de calibración emitido por Metrolabor presenta el siguiente valor de incertidumbre:  $U=1.03923E-05 + 2.64957E-06 * mw$  (g), donde mw, es cualquier valor experimental de pesada en gramos. Para la preparación del dicromato  $mw=4.903$  g. Reemplazando mw obtenemos:

$$u_8 = \frac{1.03923E - 05 + 2.64957E - 06 * 4.903}{\sqrt{3}} = 1.35003E - 05 \text{ g}$$

Combinando  $u_7$  y  $u_8$ , y dividiendo entre 4.90 g, obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa debida al pesaje del dicromato**  $u_{cr9} = 2.99470E - 06$

- En la disolución del reactivo, tenemos una tolerancia del balón aforado de 1000 mL de  $\pm 0.4$  mL. Asumiendo una distribución rectangular:

$$u_{10} = \frac{0.4}{\sqrt{3}} = 0.23094 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{10r} = 0.00023$

Combinando  $u_{10r}$ ,  $u_{cr9}$ ,  $u_{cr6}$  y  $u_{5r}$  obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa debida a la concentración del dicromato**.

$$u_{11} = \sqrt{(0.00023)^2 + (2.99470E - 06)^2 + (4.76283e - 06)^2 + (0.00058)^2} = 0.00062$$

De igual forma combinando  $u_{11}$  y  $u_{4r}$  obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa debida a la adición del dicromato**.

$$u_{12} = \sqrt{(0.00062)^2 + (0.00100)^2} = 0.00118$$

Ahora combinando  $u_{12}$ ,  $u_{3r}$  y  $u_{2r}$  obtenemos finalmente la **incertidumbre estándar combinada relativa debida a la digestión de la muestra**.

$$u_{13} = \sqrt{(0.00118)^2 + (0.00129)^2 + (0.00770)^2} = 0.00789$$

### 3.2.6.3 Incertidumbre de pruebas de desempeño

Con las pruebas de desempeño se mide incertidumbre estándar del método debida a la reproducibilidad del mismo. En este caso se cuenta con los resultados del 2011, para una muestra alta y una baja. Con la desviación estándar obtenida en la prueba, se calculó la incertidumbre estándar relativa.

#### Incertidumbre estándar relativa pruebas de desempeño rango alto

$$u_{14r1} = 0.05491$$

#### Incertidumbre estándar relativa pruebas de desempeño rango bajo

$$u_{14r2} = 0.11616$$

### 3.2.6.4 Incertidumbre de valoración

Para la valoración de la concentración de DQO, se tienen en cuenta los aportes de la calibración del titulador automático y de la preparación del FAS.

#### 3.2.6.4.1 Incertidumbre de calibración del titulador

El titulador automático presenta una tolerancia de  $\pm 0.003$  mL. Asumiendo distribución rectangular se tiene una incertidumbre estándar dada por:

$$u_{15} = \frac{0.003 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.00173 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{15r} = 0.00160$

#### 3.2.6.4.2 Incertidumbre de preparación del FAS

Para la preparación del FAS, se tienen los mismos aportes que para la preparación del dicromato.

### Incertidumbre de la pureza del FAS

Para una pureza del 98.75%, la incertidumbre estándar queda así:

$$u_{16} = \frac{0.0125}{\sqrt{3}} = 0.00722$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{16r} = 0.00722$

### Incertidumbre del PM del FAS

Para el peso molecular (PM), se obtienen las incertidumbres estándar de las tablas de la IUPAC, para cada uno de los elementos que conforma el dicromato de potasio.

**TABLA 3 Incertidumbres estándar IUPAC para PM FAS**

ELEMENTO	PESO ATOMICO	INCERTIDUMBRE ESTANDAR
Fe	55.84500	0.00115
H*20	20.15880	0.00081
N*2	28.01348	8.08290E-05
O*14	223.99160	0.00242
S*2	64.13000	0.00577
<b>SUMA</b>	<b>392.13888</b>	<b>0.00642</b>

De la tabla 3 se obtiene el peso molecular del FAS, PM=392.13888 g/mol con una incertidumbre combinada de 0.00642 g/mol y una **incertidumbre estándar combinada relativa**  $u_{cr17} = 1.63698E - 05$

### Incertidumbre del proceso de pesaje del FAS

Para la división de escala, se asume el mismo valor de  $u_7 = 5.77350E-06$  g.

En el caso de la incertidumbre de la balanza, se procede de igual forma que para hallar  $u_8$ , con un valor mw=39.2 g de FAS:

$$u_{18} = \frac{1.03923E - 05 + 2.64957E - 06 * 39.2 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 6.59654E - 05 \text{ g}$$

Combinando  $u_7$  y  $u_{18}$  obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa para el pesaje del dicromato**  $u_{cr18} = 1.68922E - 06$

### **Incertidumbre de la disolución del FAS**

En la disolución del reactivo, se utilizó un balón aforado de 1000 mL de las mismas características que el utilizado en la disolución del dicromato, por lo que se asume la misma incertidumbre  $u_{10r}=0.00023$ .

Combinando  $u_{10r}$ ,  $u_{cr18}$ ,  $u_{cr17}$  y  $u_{16r}$  obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa debida a la preparación del FAS**.

$$u_{19} = \sqrt{(0.00722)^2 + (1.63698E - 05)^2 + (1.68922E - 06)^2 + (0.00023)^2} = 0.00722$$

Combinando  $u_{19}$  con  $u_{15r}$ , obtenemos la **incertidumbre estándar combinada relativa para el proceso de valoración**.

$$u_{20} = \sqrt{(0.00722)^2 + (0.00160)^2} = 0.00740$$

### **3.2.6.5 Incertidumbre de repetibilidad**

Durante el proceso de validación, se obtuvieron valores de desviación estándar para las repetibilidades de las muestras. Con estos valores de desviación estándar se calculó la incertidumbre estándar relativa, debida a la repetibilidad de la muestra de rango alto (366 mg O<sub>2</sub>/L) y bajo (45.6 mg O<sub>2</sub>/L).

#### **Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango alto**

$$u_{21r1} = \frac{12.05 \text{ mg/L}}{366 \text{ mg/L}} = 0.03289$$

### Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango bajo

$$u_{21r2} = \frac{3.59 \text{ mg/L}}{45.6 \text{ mg/L}} = 0.07867$$

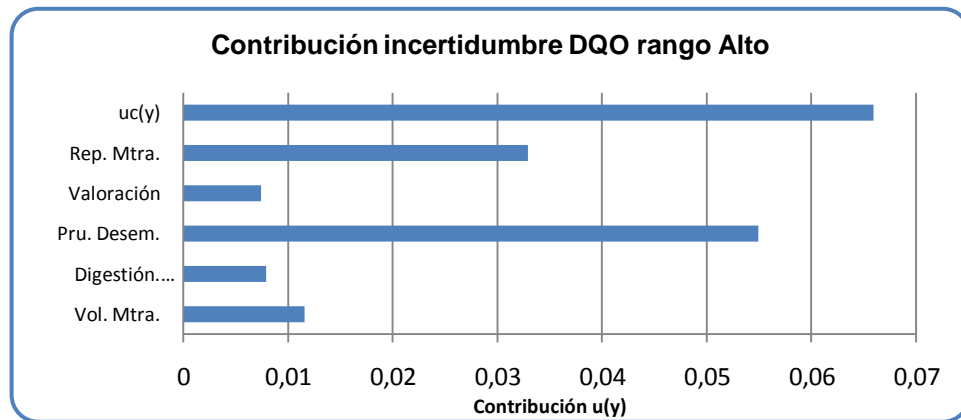
#### 3.2.6.6 Incertidumbre combinada del método

En esta parte se combinan las incertidumbres debidas a cada una de las fuentes, volumen de muestras, digestión, pruebas de desempeño, valoración y repetibilidad, para cada uno de los rangos de medida.

### Incertidumbre combinada del método Rango alto

$$u_{cDQOA} = \sqrt{(0.01155)^2 + (0.00789)^2 + (0.05491)^2 + (0.00740)^2 + (0.03289)^2} = 0.06593$$

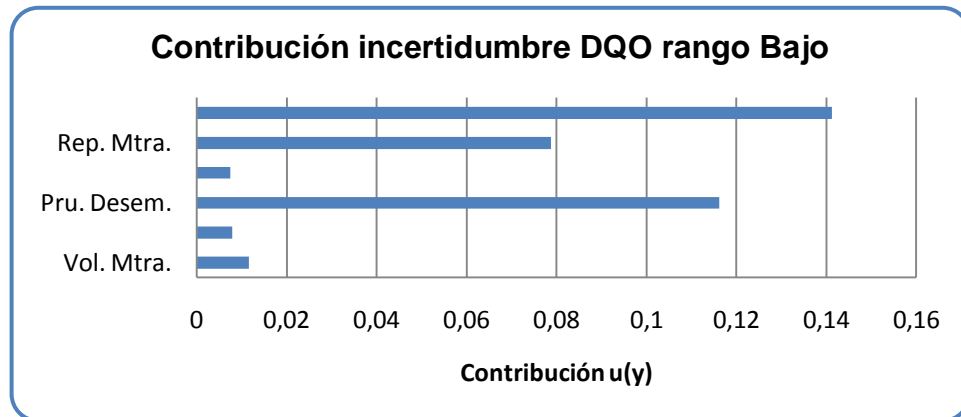
FIGURA 8 Contribuciones de incertidumbre de DQO rango ALTO



### Incertidumbre combinada del método Rango bajo

$$u_{cDQOB} = \sqrt{(0.01155)^2 + (0.00789)^2 + (0.11616)^2 + (0.00740)^2 + (0.07867)^2} = 0.14119$$

**FIGURA 9 Contribuciones de incertidumbre de DQO rango BAJO**



Como se observa en las figuras 8 y 9, la mayor contribución a la incertidumbre de la medida de DQO, es debida a la repetibilidad de la muestra y de las pruebas de desempeño.

### 3.2.6.7 Incertidumbre expandida del método

Se obtienen multiplicando la incertidumbre combinada por un factor  $k=2$ .

$$U_{DQO1} = 2 * 0.06593 = 0.13187 \text{ (220-400 mg O}_2\text{/L)}$$

$$U_{DQO2} = 2 * 0.14119 = 0.28237 \text{ (40-219 mg O}_2\text{/L)}$$

De esta forma, el resultado de medida se reporta de la siguiente forma:

$$DQO_1 = C \pm (C * 0.13187) \text{ mg } \frac{\text{O}_2}{\text{L}} \text{ (220-400 mg O}_2\text{/L)}$$

$$DQO_2 = C \pm (C * 0.28237) \text{ mg } \frac{\text{O}_2}{\text{L}} \text{ (40-219 mg O}_2\text{/L)}$$

Siendo C la concentración de DQO hallada experimentalmente, para cada uno de los rangos de medida.

### 3.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA SULFATOS

Se realizó el análisis de Sulfatos a las soluciones de trabajo durante 10 días, obteniéndose los siguientes resultados en mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L:

**TABLA 4 Análisis de muestras y patrones SULFATOS**

No de datos	P10	P40	Mb	Ma	MAb	MAa
1	10.42	37.96	13.13	32.48	15.55	34.73
2	10.22	39.37	13.64	33.50	14.79	34.56
3	10.84	38.11	12.95	32.65	16.12	34.23
4	9.28	38.95	13.44	32.73	16.12	34.59
5	10.41	39.16	13.56	33.29	16.02	35.51
6	9.66	38.96	12.78	32.87	16.17	34.55
7	10.43	39.85	12.77	32.65	16.20	34.78
8	11.33	39.73	13.44	32.57	15.87	34.57
9	10.44	39.88	13.21	32.98	16.07	33.87
10	10.30	38.97	13.37	33.13	15.78	34.33
<b>Promedio</b>	<b>10.33</b>	<b>39.09</b>	<b>13.23</b>	<b>32.89</b>	<b>15.87</b>	<b>34.57</b>
<b>DESVEST</b>	<b>0.56</b>	<b>0.67</b>	<b>0.31</b>	<b>0.33</b>	<b>0.43</b>	<b>0.42</b>
<b>CV%</b>	<b>5.46</b>	<b>1.70</b>	<b>2.37</b>	<b>1.02</b>	<b>2.71</b>	<b>1.23</b>
<b>Talto</b>	<b>1.77</b>	<b>1.18</b>	<b>1.31</b>	<b>1.84</b>	<b>0.77</b>	<b>2.21</b>
<b>Tbajo</b>	<b>1.87</b>	<b>1.70</b>	<b>1.46</b>	<b>1.21</b>	<b>2.51</b>	<b>1.66</b>
<b>T teórico 95%</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>
<b>% Error</b>	<b>3.33</b>	<b>2.26</b>	---	---	---	----
<b>Exactitud</b>	<b>96.67</b>	<b>97.74</b>	---	---	---	---
<b>% de recuperación</b>	---	---	---	---	<b>99.07</b>	<b>92.76</b>

Las soluciones y muestras se analizaron de acuerdo con lo establecido en la metodología. Los resultados del análisis de los blanco, no se reportaron, debido a que solo se utilizaron para ajustar a cero el equipo. Dentro del análisis estadístico de datos, no fue necesario rechazar ningún dato.

#### 3.3.1 Intervalo de validación sulfatos

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de validación, se confirma lo establecido en el Standard Methods, SM 4500 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E, donde el rango de aplicabilidad del método está entre 10 y 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L. Para valores por encima de este intervalo es necesario realizar dilución.

### 3.3.2 Curva de calibración sulfatos

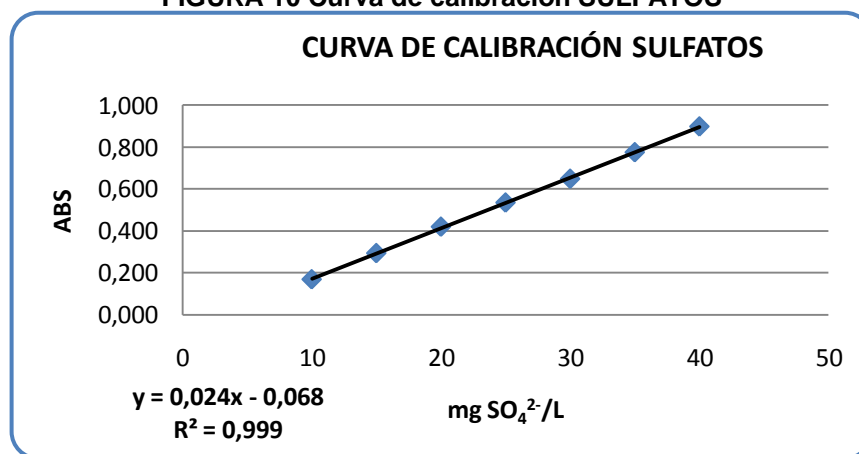
Para la elaboración de la curva de calibración, se midieron 3 veces cada uno de los patrones de la curva de calibración obteniéndose los siguientes resultados:

**TABLA 5 Datos curva de calibración SULFATOS**

CONCENTRACIÓN (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	ABS 1	ABS 2	ABS3	ABS PROM
10	0.167	0.172	0.169	0.169
15	0.302	0.295	0.285	0.294
20	0.415	0.422	0.422	0.420
25	0.533	0.527	0.544	0.535
30	0.646	0.649	0.649	0.648
35	0.780	0.779	0.764	0.774
40	0.898	0.896	0.897	0.897

Con los resultados obtenidos de absorbancia promedio y las concentraciones de los patrones se elaboró la curva de calibración para Sulfatos (figura 10).

**FIGURA 10 Curva de calibración SULFATOS**



De la figura 10 se obtiene la ecuación de la curva  $y=0.024x-0.068$  con  $r=0.999$ .

### 3.3.3 Linealidad sulfatos

Se realizó la prueba t de student a la curva de calibración, para corroborar la linealidad de la misma, aplicando la ecuación 6, siendo  $n=7$  y  $r=0.9998$ , obteniéndose como resultado un  $t_{CAL}=111.79$ . Comparando el valor de  $t_{CAL}$  con el valor  $t_{TAB}=2.57$  tomado de la tabla de distribución t, al 95% de confianza, tenemos

que  $t_{CAL} > t_{TAB}$ , por lo que se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que si existe correlación entre los valores de concentración y absorbancia de la curva de calibración.

### 3.3.4 Limite de detección y cuantificación sulfatos

El límite de detección y cuantificación del método, se calculó a partir de los valores reportados para el patrón más bajo de la curva de calibración (10 mg  $SO_4^{2-}/L$ ), consignados en la tabla 4. Aplicando la ecuación 5, se obtiene el siguiente valor para LDM:

$$LDM = 10 + 2.82 * 0.56 ; LDM = 11.59 \text{ mg } SO_4^{2-}/L$$

### 3.3.5 Sensibilidad del método sulfatos

La sensibilidad del método se determinó a partir de la pendiente de la curva de mínimos cuadrados, dando como resultado 0.024 ABS/mg  $SO_4^{2-}/L$ . Esta sensibilidad representa el cambio de absorbancia debido a un cambio en la concentración.

### 3.3.6 Precisión del método sulfatos

La precisión del método se estimó en términos de CV%, de acuerdo con la ecuación 7, para cada una de las muestras y patrones analizados durante los 10 días. En la tabla 4 se consignan los resultados obtenidos del para cada uno de ellos.

Dentro de los resultados adquiridos, se observa que los valores de CV% para todas las muestras y patrones, excepto P10, son inferiores al 5%. Para P10 se obtuvo un CV% del 5.46%. Lo anterior indica que para muestras con concentraciones cercanas al LDM presentaran una menor precisión en sus resultados, comparado con valores de concentración en el resto del rango de trabajo del método. Los análisis de precisión para las muestras analizadas, son

aceptables de acuerdo con lo establecido por el laboratorio, donde se permiten CV% hasta del 10%.

### 3.3.7 Exactitud sulfatos

Los resultados de exactitud de patrones y muestras adicionadas se muestran en la parte inferior de la tabla 4. La exactitud de los patrones analizados, se calculó de acuerdo con lo establecido en la metodología, observándose una alta exactitud en todo el rango de medida, con valores superiores al 95%, de conformidad con lo establecido por el laboratorio.

Para el caso de las muestras adicionadas, se calculó la exactitud como %R, de acuerdo con la ecuación 8. El porcentaje de recuperación de la MAa fue del 92.76%, mientras que para la MAb fue del 99.07%. Estos valores se aceptan, ya que para el laboratorio el %R debe oscilar entre el 80 y el 120%.

### 3.3.8 Cartas control sulfatos

Se elaboraron cartas control con los datos obtenidos en la tabla 4, para los patrones P40 y P10. Estas se muestran a continuación en las figuras 11 y 12.

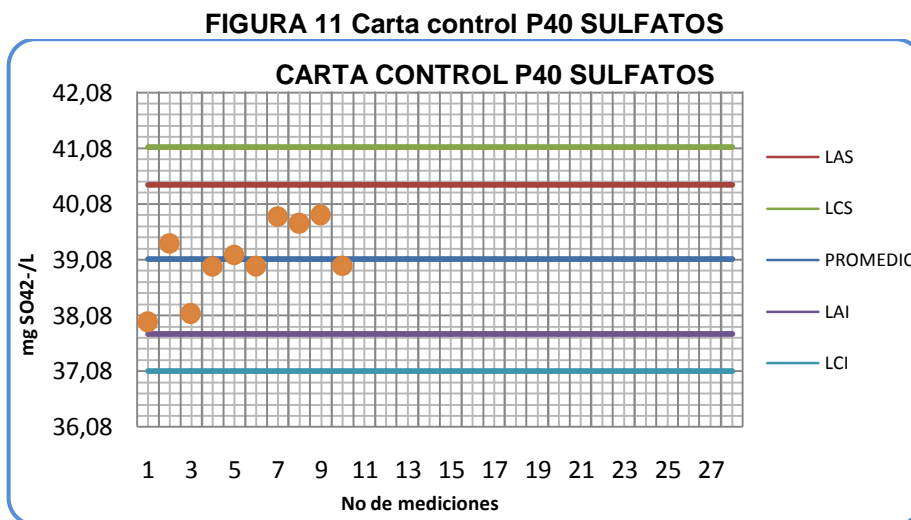
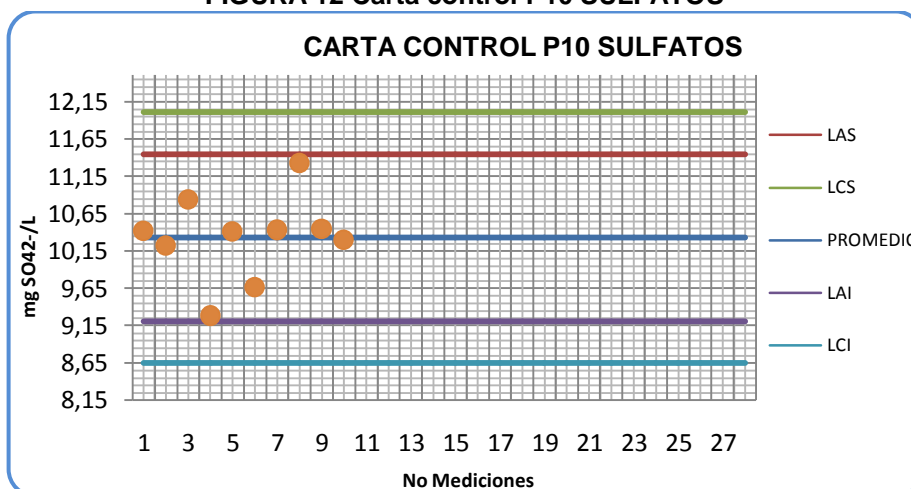


FIGURA 12 Carta control P10 SULFATOS



Como se observa en las cartas control, no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos.

### 3.3.9 Cálculo de la incertidumbre sulfatos

A continuación, se detalla cada uno de los cálculos realizados, para calcular la incertidumbre del método de Sulfatos, de acuerdo con las fuentes de incertidumbre descritas en la metodología.

#### 3.3.9.1 Incertidumbre del volumen de muestra

Se determinó la incertidumbre debida a la toma de 100 mL de muestra, con una probeta de 100 mL, con una tolerancia de  $\pm 0.5$  mL. Asumiendo distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda de la siguiente forma:

$$u_1 = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.28868 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{1r} = 0.00289$

### 3.3.9.2 Incertidumbre de la adición de la buffer

Se determinó la incertidumbre aportada debido a la adición de 20 mL de la solución buffer, para un volumen de muestra final de 120 mL, con una pipeta aforada 20 mL, con una tolerancia de  $\pm 0.03$  mL. Asumiendo distribución rectangular:

$$u_2 = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.01732 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{2r} = 0.00014$

### 3.3.9.3 Incertidumbre de la curva de calibración

La incertidumbre estándar debida a la curva de calibración, se calculó de acuerdo con lo establecido en la guía de la Eurachem. De esta forma se asumen implícitas o despreciables las incertidumbres, debidas a la preparación de los patrones, teniendo en cuenta solo la desviación de la señal del equipo.

De acuerdo con la curva de calibración calculada en numeral 3.3.2, obtenemos de la ecuación de la curva  $m=0.0241$  y  $b=-0.0683$ , donde  $m$  es la pendiente y  $b$  el intercepto con el origen. Con estos datos, se procedió a calcular la incertidumbre estándar debida a la curva de calibración, aplicando la siguiente ecuación:

$$u(Co) = \frac{s}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(Co - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

Siendo:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (mC_o + b)]^2}{n-2}} \quad \text{(Ecuación 3.3);} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

Donde:

$u(Co)$ : incertidumbre de la medida  $Co$ , por la curva de calibración

$S$ : desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$A_j$ : las  $j$  lecturas observadas

$C_i$ : las  $i$  concentraciones usadas para la calibración

p: número de veces que se elaboro la curva de calibración

n: numero de medidas para la calibración

Co: concentración en estudio

$\bar{C}$ : valor medio de las concentraciones utilizadas para la calibración

S<sub>xx</sub>: suma de los cuadrados de los residuales de las concentraciones

Con los datos de la tabla 5 se calculó S y S<sub>xx</sub>, obteniendo que S=0.00646Abs y S<sub>xx</sub>=700 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L. Reemplazando estos valores en u(Co) tenemos que la incertidumbre estándar debida a la curva de concentración está dada por:

$$u(Co) = \frac{0.00646}{0.0241} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{21} + \frac{(Co - 25)^2}{700}}$$

Para el valor de Co, se toman los valores de las muestras estudiadas, con el fin de calcular un rango alto y un rango bajo para la incertidumbre.

Para el rango alto Co=32.89 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L  $u(Co) = 0.18387$  mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{3r1} = 0.00559$

Para el rango bajo Co=13.23 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L  $u(Co) = 0.20409$  mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{3r2} = 0.01543$

#### **3.3.9.4 Incertidumbre de la repetibilidad**

En esta parte se calculó la desviación estándar relativa, debida a la repetibilidad de las muestras alta y baja, y se procedió de igual forma que en el numeral 3.2.6.5.

### Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango alto

$$u_{4r1} = \frac{0.33487 \text{ mg/L}}{32.89 \text{ mg/L}} = 0.01018$$

### Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango bajo

$$u_{4r2} = \frac{0.31406 \text{ mg/L}}{13.23 \text{ mg/L}} = 0.02374$$

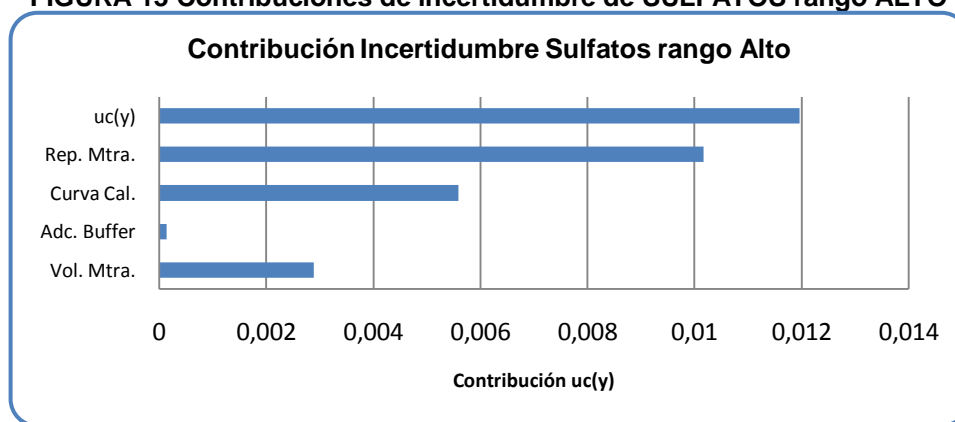
### 3.3.9.5 Incertidumbre combinada del método

Se realizó el cálculo de la incertidumbre combinada del método de sulfatos, teniendo en cuenta los dos rangos de concentración que presenta el método.

### Incertidumbre combinada del método Rango alto

$$u_{cSO_4^2-1} = \sqrt{(0.00289)^2 + (0.00014)^2 + (0.00559)^2 + (0.01018)^2} = 0.01197$$

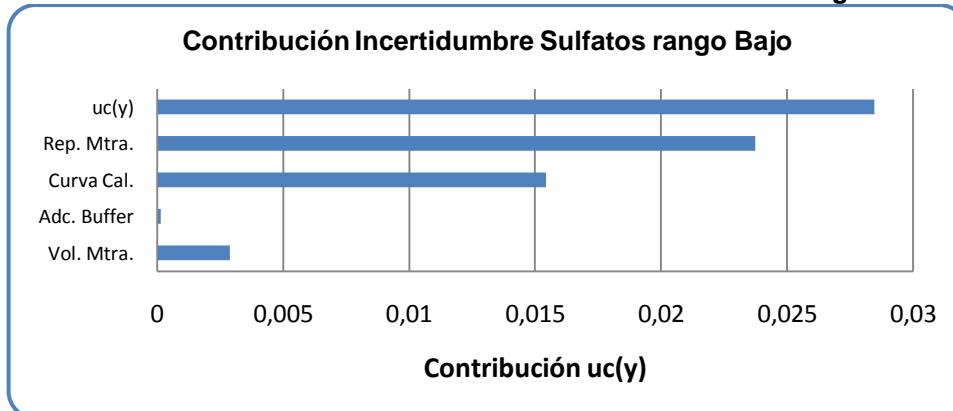
FIGURA 13 Contribuciones de incertidumbre de SULFATOS rango ALTO



### Incertidumbre combinada del método Rango bajo

$$u_{cSO_4^2-2} = \sqrt{(0.00289)^2 + (0.00014)^2 + (0.01543)^2 + (0.02374)^2} = 0.02846$$

**FIGURA 14 Contribuciones de incertidumbre de SULFATOS rango BAJO**



Como se observa en las figuras 13 y 14 la mayor contribución a la incertidumbre de la medida de Sulfatos, es debida a la repetibilidad de la muestra y a la curva de calibración.

### 3.3.9.6 Incertidumbre expandida del método

Se obtienen multiplicando la incertidumbre combinada del método por un factor  $k=2$ .

$$U_{SO_4^{2-}1} = 2 * 0.01197 = 0.02394 \text{ (25-40 mg SO}_4^{2-}/\text{L)}$$

$$U_{SO_4^{2-}2} = 2 * 0.02846 = 0.05692 \text{ (10-24 mg SO}_4^{2-}/\text{L)}$$

De esta forma, el resultado de medida se reporta de la siguiente forma:

$$SO_4^{2-}1 = C \pm (C * 0.02394) \text{ mg } \frac{SO_4^{2-}}{L} \text{ (25-40 mg SO}_4^{2-}/\text{L)}$$

$$SO_4^{2-}2 = C \pm (C * 0.05692) \text{ mg } \frac{SO_4^{2-}}{L} \text{ (10-24 mg SO}_4^{2-}/\text{L)}$$

Siendo C la concentración de Sulfatos hallada experimentalmente, para cada uno de los rangos de medida.

### 3.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA NITRATOS

Se realizó el análisis de Nitratos a las soluciones de trabajo durante 10 días, obteniéndose los siguientes resultados en mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L:

**TABLA 6 Análisis de muestras y patrones NITRATOS**

No de datos	P1	P3	P7	Ma	Mb	MAa	MAb
1	1.00	3.04	7.01	5.28	1.72	6.14	2.35
2	1.03	3.07	7.03	5.32	1.74	6.17	2.41
3	1.01	3.11	7.04	5.39	1.79	6.15	2.31
4	0.98	3.07	6.91	5.32	1.72	6.06	2.39
5	1.01	3.07	7.03	5.32	1.78	6.17	2.41
6	1.00	2.87*	6.97	5.24	1.76	6.25	2.28
7	1.05	3.02	6.95	5.26	1.72	6.14	2.37
8	1.00	3.13	6.97	5.24	1.70	6.10	2.35
9	1.05	3.07	7.03	5.32	1.74	6.14	2.31
10	0.98	3.04	6.97	5.26	1.72	6.08	2.35
<b>Promedio</b>	<b>1.01</b>	<b>3.07</b>	<b>6.99</b>	<b>5.30</b>	<b>1.74</b>	<b>6.14</b>	<b>2.35</b>
<b>DESVEST</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>
<b>CV%</b>	<b>2.71</b>	<b>1.16</b>	<b>0.59</b>	<b>0.87</b>	<b>1.67</b>	<b>0.86</b>	<b>1.80</b>
<b>Talto</b>	<b>1.49</b>	<b>1.68</b>	<b>1.30</b>	<b>2.09</b>	<b>1.92</b>	<b>2.03</b>	<b>1.27</b>
<b>Tbajo</b>	<b>1.22</b>	<b>1.45</b>	<b>1.84</b>	<b>1.13</b>	<b>1.28</b>	<b>1.47</b>	<b>1.80</b>
<b>T teórico 95%</b>	<b>2.18</b>	<b>2.11</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>	<b>2.18</b>
<b>% Error</b>	<b>1.11</b>	<b>2.34</b>	<b>0.13</b>	----	----	----	----
<b>Exactitud</b>	<b>98.89</b>	<b>97.66</b>	<b>99.87</b>	----	----	----	----
<b>% de recuperación</b>	----	----	----	----	----	<b>99.69</b>	<b>99.50</b>

**\*DATOS RECHAZADOS**

Las soluciones y muestras se analizaron de acuerdo con lo establecido en la metodología. Los resultados del análisis de los blanco, no se reportaron, debido a que solo se utilizaron para ajustar a cero el equipo. Dentro del análisis estadístico de datos, fue necesario rechazar un dato de P3.

#### 3.4.1 Intervalo de validación nitratos

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de validación, se confirma lo establecido en la prevalidación del método, donde se establece un rango de trabajo entre 0 y 7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Para valores por encima de este intervalo es necesario realizar dilución.

### 3.4.2 Curva de calibración nitratos

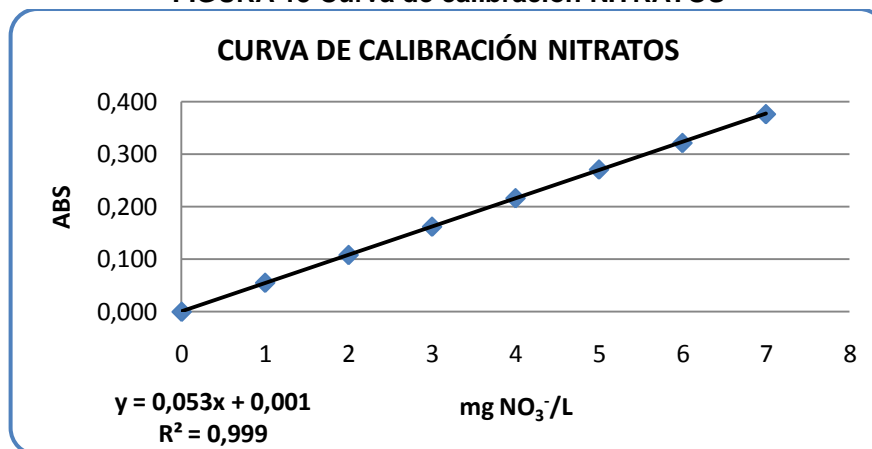
Para la elaboración de la curva de calibración, se midieron 3 veces cada uno de los patrones de la curva de calibración obteniéndose los siguientes resultados:

**TABLA 7 Datos curva de calibración NITRATOS**

CONCENTRACIÓN (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	ABS 1	ABS 2	ABS3	ABS PROM
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.053	0.056	0.054	0.054
2	0.107	0.110	0.108	0.108
3	0.162	0.164	0.165	0.164
4	0.215	0.218	0.217	0.217
5	0.269	0.274	0.271	0.271
6	0.324	0.325	0.322	0.324
7	0.377	0.379	0.375	0.377

Con los resultados obtenidos de absorbancia promedio y las concentraciones de los patrones se elaboro la curva de calibración para Nitratos (figura 15).

**FIGURA 15 Curva de calibración NITRATOS**



Los valores de absorbancia de muestras y patrones fue extrapolada en la curva de calibración para hallar su concentración en mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Para el reporte de resultados en mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, se aplica la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg N-NO}_3^-}{L} = \frac{\text{mg NO}_3^-}{L} * \frac{14 \text{ mg N}}{62 \text{ mg NO}_3^-} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Para el caso de esta validación, se reportaran todos los resultados en mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, por efecto del estándar con el cual se prepararon los patrones de la curva calibración, el cual es de 1000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

### **3.4.3 Linealidad nitratos**

Se realizó la prueba t de student a la curva de calibración, para corroborar la linealidad de la misma, aplicando la ecuación 6, siendo n=8 y r=0.9999, obteniéndose que t<sub>CAL</sub>=173.19. Comparando el valor de t<sub>CAL</sub> con el valor t<sub>TAB</sub>=2.45 tomado de la tabla de distribución t, al 95% de confianza, tenemos que t<sub>CAL</sub>> t<sub>TAB</sub>, por lo que se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que existe correlación significativa entre los valores de concentración y absorbancia, de la curva de calibración.

### **3.4.4 Limite de detección y cuantificación nitratos**

El límite de detección y cuantificación del método, se calculo a partir de los valores reportados para el patrón más bajo de la curva de calibración (1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L), consignados en la tabla 6. Aplicando la ecuación 5, se obtiene el siguiente valor para LDM:

$$LDM = 1 + 2.82 * 0.03 ; LDM = 1.08 \text{ mg NO}_3^-/L$$

### **3.4.5 Sensibilidad del método nitratos**

La sensibilidad del método se determino a partir de la pendiente de la curva de mínimos cuadrados, dando como resultado 0.0538 ABS/mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Esta sensibilidad representa el cambio de absorbancia debido a un cambio en la concentración.

### **3.4.6 Precisión del método nitratos**

La precisión del método se estimó en términos de CV%, de acuerdo con la ecuación 7, para cada una de las muestras y patrones analizados durante los 10

días. En la tabla 6 se consignan los resultados obtenidos del para cada uno de ellos.

Dentro de los resultados adquiridos, se observa que los valores de CV% para todas las muestras y patrones, son inferiores al 5%, mostrando una alta precisión en todo el rango de medida. Los análisis de precisión para las muestras analizadas, son aceptables de acuerdo con lo establecido por el laboratorio, donde se permiten CV% hasta del 10%.

#### **3.4.7 Exactitud nitratos**

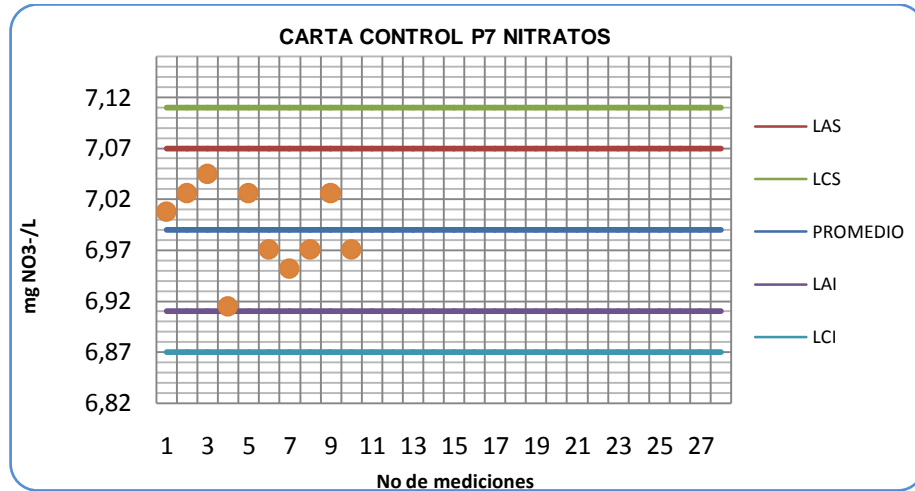
Los resultados de exactitud de patrones y muestras adicionadas se muestran en la parte inferior de la tabla 6. La exactitud de los patrones analizados, se calculo de acuerdo con lo establecido en la metodología, observándose una alta exactitud en todo el rango de medida, con valores superiores al 95%, de conformidad con lo establecido por el laboratorio.

Para el caso de las muestras adicionadas, se calculó la exactitud como %R, de acuerdo con la ecuación 8. El porcentaje de recuperación de la MAa fue del 99.69%, mientras que para la MAb fue del 99.50%. Estos valores se aceptan, ya que para el laboratorio el %R debe oscilar entre el 80 y el 120%.

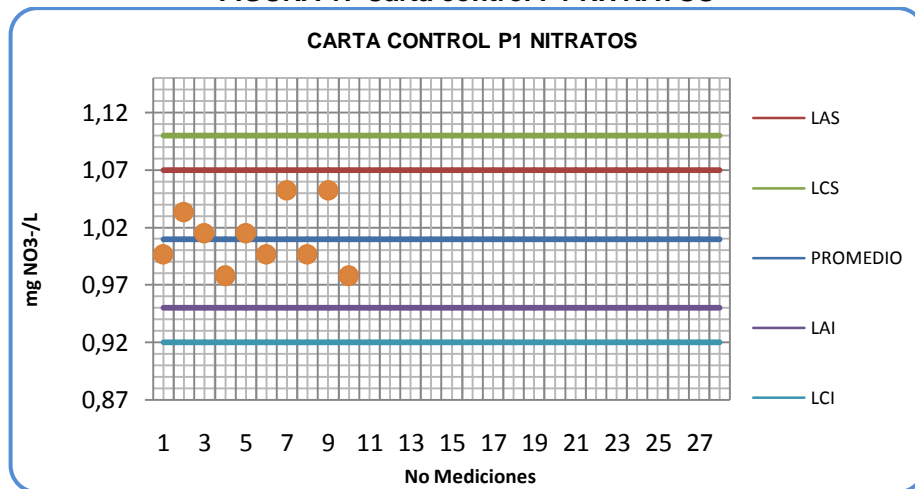
#### **3.4.8 Cartas control nitratos**

Se elaboraron cartas control con los datos obtenidos en la tabla 6, para los patrones P7 y P1. Estas se muestran a continuación en las figuras 16 y 17.

**FIGURA 16 Carta control P7 NITRATOS**



**FIGURA 17 Carta control P1 NITRATOS**



Como se observa en las cartas control, no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos.

### 3.4.9 Cálculo de la incertidumbre nitratos

A continuación, se detalla cada uno de los cálculos realizados, para calcular la incertidumbre del método de Nitratos, de acuerdo con las fuentes de incertidumbre descritas en la metodología.

### 3.4.9.1 Incertidumbre del volumen de muestra

Para este caso se utilizó una pipeta de 50 mL con una tolerancia de  $\pm 0.05$  mL. Asumiendo distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda de la siguiente forma:

$$u_1 = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.02887 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa  $u_{1r} = 0.00058$**

### 3.4.9.2 Incertidumbre de la adición de HCl 0.1N

Se determinó la incertidumbre aportada debido a la adición de un 1 mL de HCl 0.1N, para un volumen de muestra final de 51 mL, con una pipeta aforada de 1 mL, con una tolerancia de  $\pm 0.008$  mL. Asumiendo distribución rectangular, la incertidumbre estándar queda de la siguiente forma:

$$u_2 = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.00462 \text{ mL}$$

Con una **incertidumbre estándar relativa  $u_{2r} = 0.00009$**

### 3.4.9.3 Incertidumbre de la curva de calibración

Esta incertidumbre se calcula de igual forma que en el numeral 3.3.9.3. De acuerdo con la curva de calibración calculada en numeral 3.4.2, obtenemos que  $m=0.0538$  y  $b=-0.001$ . Con estos datos y con los datos de la tabla 5 se calculó  $S$  y  $S_{xx}$ , obteniendo que  $S=0.00238\text{Abs}$  y  $S_{xx}=28 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ . Reemplazando estos valores en  $u(Co)$  tenemos que la incertidumbre estándar debida a la curva de calibración está dada por:

$$u(Co) = \frac{0.00238}{0.0538} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{21} + \frac{(Co - 4)^2}{28}}$$

Para el valor de Co, se toman los valores de las muestras estudiadas, con el fin de calcular un rango alto y un rango bajo para la incertidumbre.

Para el rango alto  $Co=5.30 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ ,  $u(Co) = 0.02933 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{3r1} = 0.00553$

Para el rango bajo  $Co=1.74 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ ,  $u(Co) = 0.03314 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$

Con una **incertidumbre estándar relativa**  $u_{3r2} = 0.01905$

#### **3.4.9.4 Incertidumbre de la repetibilidad**

En esta parte se calculó la desviación estándar relativa, debida a la repetibilidad de las muestras alta y baja, y se procedió de igual forma que en el numeral 3.2.6.5.

##### **Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango alto**

$$u_{4r1} = \frac{0.04611 \text{ mg/L}}{5.30 \text{ mg/L}} = 0.00871$$

##### **Incertidumbre estándar relativa de repetibilidad rango bajo**

$$u_{4r2} = \frac{0.02901 \text{ mg/L}}{1.74 \text{ mg/L}} = 0.01669$$

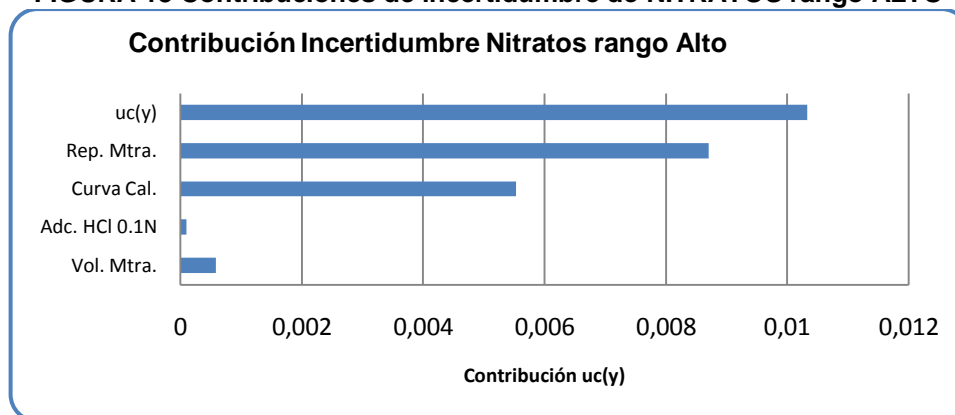
#### **3.4.9.5 Incertidumbre combinada del método**

Se realizó el cálculo de la incertidumbre combinada del método de sulfatos, teniendo en cuenta los dos rangos de concentración que presenta el método.

## Incertidumbre combinada del método Rango alto

$$u_{cNO_3^-}1 = \sqrt{(0.00058)^2 + (0.00009)^2 + (0.00553)^2 + (0.00871)^2} = 0.01033$$

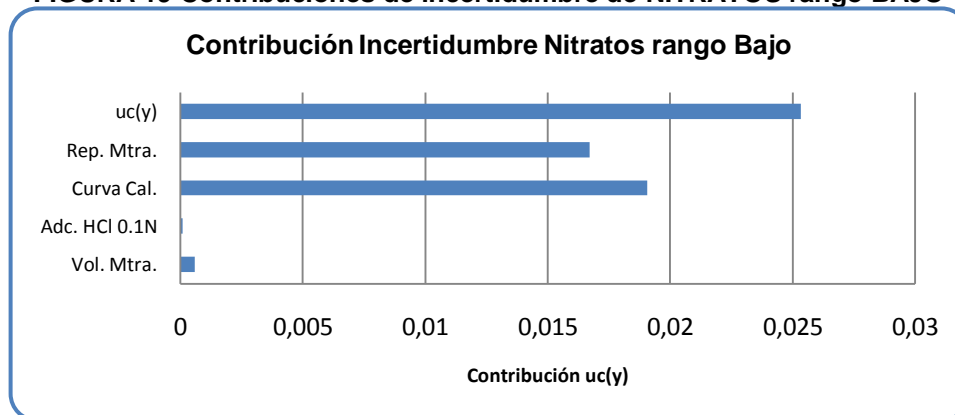
FIGURA 18 Contribuciones de incertidumbre de NITRATOS rango ALTO



## Incertidumbre combinada del método Rango bajo

$$u_{cNO_3^-}2 = \sqrt{(0.00058)^2 + (0.00009)^2 + (0.01905)^2 + (0.01132)^2} = 0.02533$$

FIGURA 19 Contribuciones de incertidumbre de NITRATOS rango BAJO



Como se observa en las figuras 18 y 19 la mayor contribución a la incertidumbre de la medida de Nitratos, es debida a la repetibilidad de la muestra y a la curva de calibración.

### 3.4.9.6 Incertidumbre expandida del método

Se obtienen multiplicando la incertidumbre combinada del método por un factor  $k=2$ .

$$U_{NO_3^-1} = 2 * 0.01033 = 0.02066 \text{ (4-7 mg NO}_3^-/\text{L)}$$

$$U_{NO_3^-2} = 2 * 0.02533 = 0.05065 \text{ (1-4 mg NO}_3^-/\text{L)}$$

De esta forma, el resultado de medida se reporta de la siguiente forma:

$$NO_3^-_1 = C \pm (C * 0.02066) \text{ mg} \frac{NO_3^-}{L} \text{ (4-7 mg NO}_3^-/\text{L)}$$

$$NO_3^-_2 = C \pm (C * 0.05065) \text{ mg} \frac{NO_3^-}{L} \text{ (1-4 mg NO}_3^-/\text{L)}$$

Siendo C la concentración de Nitratos hallada experimentalmente, para cada uno de los rangos de medida.

## CONCLUSIONES

- La validación de los métodos de análisis de DQO, Sulfatos y Nitratos, permitió evaluar y cuantificar experimentalmente las diferentes figuras de merito, tales como, limite de detección, linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad e incertidumbre, además de las cartas control para la revisión de la calidad de los resultados.
- Los limites de detección y cuantificación de los métodos evaluados, se consideran aceptables, teniendo en cuenta los límites mínimos de contaminación permitidos por la legislación.
- La evaluación de la linealidad en los métodos fotométricos, demostró correlación entra la señal dada por equipo y las concentraciones de las muestras, permitiendo trabajar dentro del rango establecido de concentración.
- La precisión de los métodos, evaluada como CV%, fueron menores del 10%, cumpliendo con el límite establecido en el manual de calidad del laboratorio, para la aceptación de la validación de métodos.
- La exactitud de los métodos se estimó en porcentaje de exactitud para patrones y porcentajes de recuperación para muestras. En el caso de los patrones, se obtuvieron %exactitud cercanos al 100%. En las muestras se obtuvieron %recuperación entre el 80-110%. Estos valores cumple con los criterios de exactitud definidos para la implementación de métodos en el laboratorio.
- La incertidumbre de los métodos, muestra que la mayor fuente de incertidumbre es la asociada a la repetibilidad y reproducibilidad. En el caso de

los métodos fotométricos, la curva de calibración también influye considerablemente en el valor de la incertidumbre.

- Al comparar los resultados de incertidumbre en los métodos fotométricos, se observa que los valores para cada rango, son muy similares. Esto se debe a que la mayor fuente de incertidumbre, en estos métodos, es a causa de la desviación de la curva de calibración, la cual se elaboro con el mismo equipo para los dos métodos.
- La incertidumbre de los métodos fotométricos, es menor que la incertidumbre del método volumétrico, ya que la cuantificación por volumetría, presenta más fuentes de incertidumbre. Igualmente, el uso de equipos especializados, reducen notablemente las desviaciones entre las medidas.
- Al comparar las diferentes figuras de merito calculadas para DQO reflujo cerrado, con las ya establecidas en el laboratorio para DQO reflujo abierto, se observa que el primero presenta mejores condiciones analíticas respecto a su precisión, exactitud, recuperación e incertidumbre.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en la validación de los métodos, se puede concluir que los métodos DQO reflujo cerrado/volumétrico SM 5220 C, Sulfatos método turbidimetrico SM 4500  $\text{SO}_4^{2-}$  E y Nitratos SM 4500  $\text{NO}_3^-$  B, pueden ser aplicados por el Laboratorio de Análisis Químico de Aguas Residuales de la Universidad Pontificia Bolivariana seccional Bucaramanga.

## BIBLIOGRAFIA

[1] Agua para Todos, Agua para la Vida, Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (versión española del UN WWDR), UNESCO/Mundi-Prensa Libros, 2003.

[2] Aguilera I., Rodríguez S., Pérez R., Buzón J., Camacho M., Validación de la Determinación de la DQO en la Unidad Analítica del CEBl. Revista Cubana de Química. Vol. XV, N° 2, 2003.

[3] ARDILA, JORGE. Validación Interna de los Métodos Analíticos para la Cuantificación de Hierro Total, Hierro no Hemo e Implementación del Método para la Determinación de Hierro Hemo en Alimentos. Bucaramanga, 2009. Trabajo de grado (Químico). UIS, Escuela de Química.

[4] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine.

[5] CENAM. "Método analíticos adecuados a su propósito: Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados." Segunda edición, PUBLICACIÓN TÉCNICA CNM-MRD-PT-030, México, 2005.

[6] DOMÉNECH, X., PERAL, J. "Química Ambiental de sistemas terrestres". Barcelona, Ed. Reverté, 2006.

[7] Dozier Monty, et al; "PROBLEMAS DEL AGUA POTABLE: LOS NITRATOS". Agri LIFE EXTENSION, Texas AyM System, 2005, B-6184S, 4-06.

- [8] EUROCHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry. 3ed. S.L.R. ELLISON (LGC, UK) 2001.
- [9] GREER, F. R.; SHANON, M.; MD Committee on Nutrition and the Committee on Environmental Health. Infant Methemoglobinemia: The Role of dietary Nitrate in food and water. En. Pediatrics. Vol. 116, 2005. Pag. 784-786.
- [10] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, IDEAM. Lista de Laboratorios Ambientales Acreditados. Fecha actualización: 2 de enero de 2012.
- [11] JENKINS D., SNOEYINK V., “Química del agua”. Limusa, Noriega editores, México, 2004.
- [12] LENNTECH, Water Treatment Solutions. Sulfatos. En: <http://www.lennotech.es/sulfatos.htm>.
- [13] Lenore S. Clesceri, WEF, Chair. Arnold E. Greenberg, APHA. Andrew D, Eaton, AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. 2005. SM 4500 NO<sub>3</sub>- – B, págs.: 4-120, 4-121.
- [14] Lenore S. Clesceri, WEF, Chair. Arnold E. Greenberg, APHA. Andrew D, Eaton, AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. 2005. SM 4500 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – E, págs.: 4-186, 4-188.
- [15] Lenore S. Clesceri, WEF, Chair. Arnold E. Greenberg, APHA. Andrew D, Eaton, AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. 2005 SM 5220-C pág.: 5-14, 5-16.
- [16] Marín Galvín, R. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos.

Tratamiento y Control de calidad de aguas. Universidad de Córdoba. Ed. Serv. Pub., España, 2003 pág.: 1-3.

[17] Ministerio de Agricultura, DECRETO 1594 DEL 26 DE JUNIO DE 1984, sobre uso del agua y residuos líquidos.

[18] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, DECRETO 3930 DEL 25 DE OCTUBRE DE 2010.

[19] Ministerio de la Protección Social. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, RESOLUCIÓN 2115 DEL 22 DE JUNIO DE 2007. Bogotá, Colombia.

[20] NTC-ISO/IEC 17025. Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración, 2005, Bogotá, pp. 13-23.

[21] Perruchet C., Priel M., “Estimación de la incertidumbre. Medidas y Ensayos”. España: AENOR ediciones. 2001.

[22] Romero Rojas, J., “Calidad del Agua”. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, Edición 2, 2005.

[23] SKOOG, Douglas, et al. Principios de Análisis Instrumental. Ed 5. España: Mc Graw-Hill. 2001.

[24] SKOOG, Douglas, et al. Química Analítica. Ed 7. México: Mc Graw-Hill. 2001.

[25] Villamizar, M. Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis del agua, en el laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM). 2008, Universidad Industrial de Santander, pág. 23.