

**VALIDACIÓN INTERNA DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS: DEMANDA  
QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)  
UTILIZADOS EN EL LABORATORIO AMBIENTAL DE SISTEMAS  
HIDRÁULICOS Y SANITARIOS LTDA (SIHSA) PARA EL ANÁLISIS DE  
AGUAS RESIDUALES.**

**JAVIER MORENO MENDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
NOVIEMBRE 2006**

**VALIDACIÓN INTERNA DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS: DEMANDA  
QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)  
UTILIZADOS EN EL LABORATORIO AMBIENTAL DE SISTEMAS  
HIDRÁULICOS Y SANITARIOS LTDA (SIHSA) PARA EL ANÁLISIS DE  
AGUAS RESIDUALES.**

**JAVIER MORENO MENDEZ**

**Tesis de Grado para optar al Título de Químico**

**Directora**

**LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO**

**Msc. Química UIS.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**NOVIEMBRE 2006**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION.	1
1. MARCO TEORICO	4
1.1. GENERALIDADES DEL AGUA	4
1.1.1 El Agua	4
1.1.2 Estructura Molecular del agua.	4
1.1.3 Propiedades físicas del agua.	5
1.1.3.1 Acción Disolvente	5
1.1.3.2 Fuerza de Cohesión	5
1.1.3.3 Fuerza de adhesión	6
1.1.3.4 Calor de Vaporización	6
1.1.4 Propiedades químicas del agua.	6
1.1.5 Agua Residual	6
1.1.5.1 Tratamiento Agua Residual.	7
1.1.5.2 Situación Actual o Tratamientos	7
1.1.5.3 Origen de las Agua Residual	8
1.1.5.3.1 Agua Residual Domesticas	8
1.1.5.3.2 Agua Lluvias	8
1.1.5.3.3 Agua Residual Industrial	8
1.1.5.3.4 Agua Residual de Agricultura	8
1.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	9
1.2.1 Método de reflujo cerrado- titulométrico-standard methods 5220 C	12
1.3.SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	13
1.3.1 Sólidos suspendidos totales secados 103- 105 °C S.M 2540 D	13
1.4.VALIDACIÓN.	13
1.4.1 ¿Que es la validación de métodos?	14
1.4.2¿ Por que es necesario validar los métodos de análisis?	14
1.4.3 Tipos de validación.	14
1.4.3.1 Validación Prospectiva	14
1.4.3.2 Validación Concurrente	15

1.4.3.3 Validación Retrospectiva	15
1.4.3.4 Validación interna o revalidación	15
1.4.3.5 Transferencia de Validación	15
1.5 CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DE UN MÉTODO ANALITICO	16
1.5.1 Características de Fiabilidad	16
13 1.5.2 Características de Aplicabilidad	17
1.5.3 Características de Idoneidad	17
1.6 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE CALIDAD DE LOS METODOS ANALITICOS	17
1.6.1 Limite de Detección del método	17
1.6.2 Exactitud	18
1.6.3 Sensibilidad del Método	18
1.6.4 Linealidad (curva de calibración)	18
1.6.5 Precisión	18
1.6.5.1 Coeficiente de Variación	18
1.6.5.2 Repetibilidad	19
1.6.5.3 Reproducibilidad	19
1.6.6 Recuperación	19
1.6.7 Limite de Cuantificación	19
1.7 INCERTIDUMBRE	19
1.7.1 Incertidumbre Tipo A	19
1.7.2 Incertidumbre Tipo B	19
1.8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR FUENTES INDIVIDUALES.	20
1.8.1 Incertidumbre estándar	20
1.8.2 Incertidumbre estándar combinada	20
1.8.3 Incertidumbre expandida	20
1.8.4 Identificación de las Fuentes de Incertidumbre.	20
1.8.5 Cuantificación de la Incertidumbre con Base en las Fuentes	21

Individuales.	
1.8.5.1 Estimación preliminar de la incertidumbre estándar “u” de cada fuente individual	21
1.8.5.2 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada “Uc”	23
1.8.5.3 Cálculo de la incertidumbre expandida “U”	25
1.8.5.4 Expresión e informe de la Incertidumbre	25
1.9. NORMA ISO 17025	25
1.10 ANALISIS DE VARIANZA	26
2. METODOLOGIA	27
2.1 PREVALIDACION	27
2.1.1 Calibración de la Balanza	27
2.1.2 Verificación de la Balanza	27
2.1.3 Verificación del Material Volumétrico	28
2.1.3.1 Verificación de aparatos volumétricos ajustados por contenido “IN” (Matraces aforados, probetas graduadas).	28
2.1.3.2 Verificación de aparatos volumétricos ajustados por vertido “EX” (pipetas aforadas y pipetas graduadas)	29
2.1.3.3 Cálculo del volumen del aparato de medida a 20°C	30
2.1.4 Linealidad	30
2.1.4.1 Curva de Calibración	31
2.1.4.2 Curva de Calibración (DQO)	31
2.1.4.3 Curva de Calibración(SST)	31
2.1.4.4 Intervalo de Validación	31
2.1.5 Sensibilidad	31
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	32
2.2.1 Técnica y procedimientos	34
2.2.1.1 Demanda Química de Oxígeno	34
2.2.1.1.1 Principio	34
2.2.1.1.2 Equipos y Materiales	34
2.2.1.1.3 procedimiento	35
2.2.1.2 Sólidos Suspendidos Totales	35

2.2.1.2.1 Principio	35
2.2.1.2.2 Equipos y Materiales	36
2.2.1.2.3 Procedimiento sólidos suspendidos totales	36
2.2.1.2.3.1 Preparación del filtro o disco de fibra de vidrio.	36
2.2.1.2.3.2 Procesamiento de la muestra	37
2.2.2 Determinación de la incertidumbre por fuentes individuales.	38
2.2.2.1 Identificación de las fuentes individuales para estimación de la incertidumbre en la demanda química de oxígeno (Método de reflujo cerrado-titulación volumétrica).	38
2.2.2.2 Identificación de la fuentes individuales para la determinación de la incertidumbre de los sólidos suspendidos totales.	39
3.ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	40
3.1. PREVALIDACION	40
3.1.1 Calibración de la Balanza	40
3.1.2 Verificación de la Balanza	40
3.1.3 Verificación del Material de Vidrio	41
3.1.3.1 Resultados de la verificación del material de vidrio	41
3.1.3 Curvas de Calibración	42
3.1.3.1 Curva de Calibración de (DQO)	42
3.1.3.2 Curva de calibración para (SST)	43
3.1.4 Linealidad	45
3.1.4.1 Linealidad de la (DQO)	46
3.1.4.2 Linealidad de (SST)	46
3.2 Validación.	47
3.2.1 Validación de la DQO.	47
3.2.1.1 Rango experimental de Trabajo	48
3.2.1.2 Límite de Detección	48
3.2.1.2.1 Límite de Detección de la (DQO)	48
3.2.1.3 Límite de Cuantificación	49
3.2.1.3.1 Límite de Cuantificación de la (DQO)	49
3.2.1.4 Precisión	49

3.2.1.5 Coeficiente de Variación	50
3.2.1.6 Exactitud	50
3.2.1.7 Análisis de la varianza	52
3.2.1.8 Cartas de Control (DQO).	53
3.2.2. Validación de los Sólidos Suspendidos Totales (SST)	52
3.2.2.1 Rango experimental de Trabajo	55
3.2.2.2 Limite de Detección	55
3.2.2.2.1 Limite de Detección de los (SST).	55
3.2.2.3 Limite de cuantificación (SST)	56
3.2.2.4 Precisión	56
3.2.2.5 Coeficiente de variación (SST)	56
3.2.2.6 Exactitud	57
3.2.2.7 Carta de control de los sólidos suspendidos totales	58
3.3 CALCULO DE LA INCERTIDUBRE.	60
3.3.1 Cálculo de la incertidumbre (DQO)	60
3.3.1.1 Cálculo de las incertidumbre estándar relativas de las fuentes individuales para la demanda química de oxígeno	60
3.3.1.2 Cálculo de la incertidumbre combinada total	63
3.3.1.3 Cálculo de la incertidumbre expandida del método	64
3.3.1.4 Cálculo de la incertidumbre expandida en la medición (en la concentración del analito)	64
3.3.1.5 Expresión del resultado final	64
3.3.2 Cálculo la incertidumbre (SST)	65
3.3.2.1 cálculo de las incertidumbre estándar relativas de las fuentes individuales para la sólidos suspendidos totales.	65
3.3.2.2 Cálculo de la incertidumbre combinada total	66
3.3.2.3 Cálculo de la incertidumbre expandida del método	66
3.3.2.4 Cálculo de la incertidumbre expandida en la medición (en la concentración del analito)	67
3.3.2.5 Expresión del resultado final	67

4. CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFIA	70
ANEXOS	

## LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo A.	Factor Z en función de la gama de temperaturas de 15°C a 30°C y de presiones atmosféricas de 980 a 1040 hPa, respecto a los vidrios AR-Glas y DURAN.	74
Anexo B.	Factor Z en función de la gama de temperaturas de 15°C a 30°C y de presiones atmosféricas de 980 a 1040 hPa, respecto a materiales de plástico PP y PMP.	75
Anexo C.	Valores de la distribución t de student para un 99 % de confianza	76
Anexo D.	Valores de la distribución t de student para un 95 % de confianza	76
Anexo E.	Diagrama de Flujo de la Demanda Química de Oxígeno	77
Anexo F.	Diagrama de Flujo de los Sólidos Suspendidos Totales	78

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Soluciones de trabajo para la validación de las técnicas analíticas.	32
Tabla 2. Fuentes individuales para el calculo de la incertidumbre de la DQO	38
Tabla 3. Fuentes individuales para el calcula de la incertidumbre de los SST	38
Tabla 4. Verificación de la balanza	39
Tabla 5. Verificación del material de vidrio.	41
Tabla 6. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de la DQO.	41
Tabla 7. Datos para construir la curva de calibración de (SST)	43
Tabla 8. Resultados de la validación de (DQO)	46
Tabla 9. La gran media corregida (DQO)GMC=U	47
Tabla 10. Límite de detección de la DQO.	47
Tabla 11. Prueba para verificar si las desviaciones estándar son aceptables	48
Tabla 12. Coeficiente de Variación	49
Tabla 13. Adicionados	49
Tabla 14. Anova .	51
Tabla 14. Anova .	51
Tabla 15. Análisis de varianza :fuentes de variabilidad (DQO)	52
Tabla 16. Carta de control de la (DQO)	52
Tabla 17. Resultados de la validación de (SST)	53
Tabla 18. La gran media corregida (SST) GMC=U	54
Tabla 19. Límite de detección de la SST.	54
Tabla 20. Prueba para verificar si las desviaciones estándar son aceptables	55
Tabla 21. Coeficiente de variación (SST)	55
Tabla 22. Adicionados (SST)	56
Tabla 23. Análisis de varianza fuentes de variabilidad	57
Tabla 24. Datos carta de control (SST)	57
Tabla 25. Cálculo de la incertidumbre estándar relativa para la pesada del dicromato.	59
Tabla 26. Cálculo de la incertidumbre estándar relativa de la estandarización del FAS	60
Tabla 27. Cálculo de la incertidumbre estándar relativa de la titulacion de blancos y muestras	61
Tabla 28. Cálculo de la incertidumbre estándar relativa para la pesada inicial y final	64
Tabla 29. Cálculo de la incertidumbre estándar relativa en la medición del volumen de la muestra	64

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Verificación de la balanza	40
Figura 2. Curva de calibración para el análisis de (DQD)	42
Figura 3. Curva de calibración para el análisis de (SST)	44
Figura 4. Carta de control (DQD)	53
Figura 5. Carta de control (SST)	58

## RESUMEN

### TITULO:

**VALIDACIÓN INTERNA DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST) UTILIZADOS EN EL LABORATORIO AMBIENTAL DE SISTEMAS HIDRÁULICOS Y SANITARIOS LTDA (SIHSA) PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES.**

### AUTOR :

JAVIER MORENO MENDEZ.\*\*

### PALABRAS CLAVES:

VALIDACIÓN, ANALISIS QUÍMICO, INCERTIDUMBRE

### DESCRIPCIÓN

La reglamentación de las tasas retributivas por la utilización del agua como receptor de vertimientos puntuales, exigen el aseguramiento de la calidad en los análisis realizados para agua residuales.

La norma NTC-ISO-IEC 17025 2001, en el requisito 5.4.2 "Selección de métodos", establece como un requerimiento que el laboratorio debe confirmar que puede operar adecuadamente los métodos normalizados antes de iniciar los ensayos, para lograr esta confirmación se utiliza como mecanismo la validación interna, la cual permite verificar dentro del laboratorio que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados confiables y acordes con el uso propuesto.

El laboratorio ambiental de "SIHSA LTDA" cuenta con un software avalado por el instituto nacional de salud (validar 1.1) el cual sigue el siguiente diseño experimental en el que se emplearon dos blancos de reactivos (Bk1 + Bk2), dos estándares de concentración conocida ( 0.9C y 0.09C), dos muestras de agua residuales ( M1 y M2), dos muestras adicionadas (M1+A1 y M2 +A2), estos lotes se examinaron durante seis días.

Las técnicas utilizadas para el análisis de los parámetros de aguas residuales ya mencionados, tuvieron una recuperación satisfactoria, por lo tanto la metodología implementada es aceptable y los resultados emitidos son confiables.

---

\*Tesis de Grado

\*\*Facultad de Ciencias, Programa de Química, Directora: Luz Yolanda Vargas F.

## SUMMARY

### **I TITLE:**

**INTERNAL VALIDATION OF THE ANALYTIC METHODS OF: CHEMICAL DEMAND OF OXYGEN (COD) AND TOTAL SUSPENDED SOLIDS (TSS) USED FOR THE ANALYSIS OF WASTEWATERS IN THE ENVIRONMENTAL LABORATORY OF "SISTEMAS HIDRAULICOS Y SANITARIOS LTDA (SIHSA)"**

### **AUTHOR:**

JAVIER MORENO MENDEZ. \*

### **KEYWORDS:**

VALIDATION ,CHEMICAL ANALYSIS, UNCERTAINTY

### **DESCRIPTION**

The actual regulation of the recompensing rates for the use of the water source as bulk receiver of discharge point. Demands the quality insurance in the analyses carried out for wastewater. The Standard NTC-ISO-IEC 17025 2001, in the requirement 5.4.2 "Methods selection ", establish that the laboratories should record it's can operate the standard methods appropriately before beginning the tests, to achieve this target was used as mechanism the internal validation, which allows to verify inside the laboratory the a method previously validated in another environment it drives to reliable results and agree with the proposed use.

The environmental laboratory of "SIHSA LTDA" it count on a software endorsed by the Colombia National Institute of Health ( Validar version 1.1) which follows the experimental design with two blanks of reagents were used (Bk1 + Bk2), two standards of well-known concentration (0.9C and 0.09C), two wastewaters of (M1 and M2), and two added samples (M1+A1 and M2 +A2), these lots were examined during six days.

The techniques already used for the analysis of the parameters of residual waters mentioned, they had a satisfactory recovery, therefore the implemented methodology is acceptable and the emitted results are reliable.

---

\*Undergraduate.

\*\*Faculty of Sciencie, Program de Chemical, Director: Luz Yolanda Vargas F.

## INTRODUCCION

En el análisis químico existen diversos métodos analíticos y validar un método analítico se ha convertido en un paso fundamental dentro del sistema de aseguramiento de la calidad de los laboratorios.

Muchos analistas consideran que un método estándar o de referencia, que ha sido validado por un organismo que posee una cierta reputación, puede aplicarse en cualquier laboratorio, estas consideraciones son erróneas.

La razón es fácil de entender. Dado que existe cierto paralelismo entre el laboratorio de análisis y cocina, se hace una semejanza entre un procedimiento analítico y un buen libro de cocina.

Existen muy buenas recetas que han sido previamente probadas y que se describen con lujo de detalles ¿basta con ello para obtener un buen plato en nuestra cocina? todos sabemos que no.

Ocurre lo mismo con los métodos previamente validados, sin duda, con ello podemos alcanzar buenos resultados pero hace falta demostrar que funciona en nuestro ámbito de trabajo. Por tanto, un método siempre debe validarse cuando es necesario verificar que sus parámetros de calidad se adecuan al problema analítico particular que debemos resolver en el laboratorio.

La validación de los métodos analíticos sirve para demostrar que un método analítico está siendo correctamente aplicado y que no genera valores completamente ciertos, sino que están sujetos a algún grado de error por el proceso de análisis, que debe ser conocido, cuantificado y tenido en cuenta al momento de reportar el dato para que el usuario final tenga mayores herramientas para emitir los juicios a que haya lugar según la aplicación que se le dé a esta información.

La validación interna de un método es el proceso de verificar, dentro de un laboratorio, que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados fiables.

Para conseguir la idoneidad en un resultado analítico es imprescindible la utilización de un método confiable. Para asegurar y comprobar la confiabilidad de los métodos analíticos, se deben someter a un procedimiento de validación ya sea de carácter prospectivo, retrospectivo o de validación interna en el laboratorio en donde se van a utilizar. <sup>[13]</sup>

La validación constituye un requisito indispensable para las buenas practicas del laboratorio, conforme lo establecen diferentes agencias regulatorias y la estimación de la incertidumbre debe formar parte de estos procesos de validación.

En el laboratorio Ambiental de “SIHSA LTDA” se propuso la validación interna (verificación) de los métodos analíticos de la DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST) el cual incluye los parámetros de calidad fundamentales para que un método analítico una vez implementado pueda generar resultados con un grado adecuado de confianza para el laboratorio y sus clientes.

El trabajo se realizó como parte del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO/IEC/NTC 17025 que el laboratorio está en proceso de implementar y cumplir para ser reconocido por su competencia técnica para ejecutar análisis ambientales con confiabilidad y de acuerdo a estándares internacionales. En el proceso de validación de cada una de las metodologías se determinaron los valores para los parámetros quimiométricos que determinan el rendimiento del método, como son: rango lineal, intervalo de trabajo, Limite de detección, limite de cuantificación, sensibilidad, precisión, repetibilidad y de reproducibilidad, exactitud, incertidumbre y recuperación de adiciones conocidas,

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1 GENERALIDADES DEL AGUA

#### 1.1.1 El Agua

El agua es un componente de la naturaleza que ha estado presente en la Tierra desde hace más de 3.000 millones de años, ocupando tres cuartas partes de la superficie del planeta. Alrededor del 98%, corresponde a agua salada que se encuentra en mares y océanos, el agua dulce que poseemos en un 69% corresponde a agua atrapada en glaciares y nieves, un 30% está constituida por aguas subterráneas y una cantidad no superior al 0,7% se encuentra en forma de ríos y lagos.

El agua es una molécula simple, puede ser considerada como el líquido de la vida. Es la sustancia más abundante en la biosfera, dónde la encontramos en sus tres estados y es además el componente mayoritario de los seres vivos, pues entre el 65 y el 95% del peso de la mayor parte de las formas vivas es agua.

**1.1.2. Estructura Molecular del Agua.** La molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno (H) unidos a un átomo de oxígeno (O) por medio de dos enlaces covalentes. La disposición tetraédrica de los orbitales  $sp^3$  del oxígeno determina un ángulo entre los enlaces H-O-H aproximadamente de  $104.5^\circ$ , además el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno y atrae con más fuerza a los electrones de cada enlace.

El resultado es que la molécula de agua aunque tiene una carga total neutra (igual número de protones que de electrones), presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar,

alrededor del oxígeno se concentra una densidad de carga negativa, mientras que los núcleos de hidrógeno quedan desnudos, desprovistos parcialmente de sus electrones y manifiestan, por tanto, una densidad de carga positiva; por eso en la práctica la molécula de agua se comporta como un dipolo.

Así se establecen interacciones dipolo-dipolo entre las propias moléculas de agua, formándose enlaces o puentes de hidrógeno, la carga parcial negativa del oxígeno de una molécula ejerce atracción electrostática sobre las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno de otras moléculas adyacentes.

Aunque son uniones débiles, el hecho de que alrededor de cada molécula de agua se dispongan otras cuatro moléculas unidas por puentes de hidrógeno permite que se forme en el agua (líquida o sólida) una estructura de tipo reticular, responsable en gran parte de su comportamiento y de sus propiedades fisicoquímicas.<sup>[5,9]</sup>

### **1.1.3 Propiedades Físicas del Agua**

**1.1.3.1 Acción Disolvente.** El agua es el líquido que más sustancias disuelve, por eso se dice que es el disolvente universal. Esta propiedad, tal vez la más importante para la vida, se debe a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias que pueden presentar grupos polares o con carga iónica (alcoholes, azúcares con grupos R-OH, aminoácidos y proteínas con grupos que presentan cargas + y -), lo que da lugar a disoluciones moleculares. También las moléculas de agua pueden disolver a sustancias salinas que se disocian formando disoluciones iónicas. En el caso de las disoluciones iónicas los iones de las sales son atraídos por los dipolos del agua, quedando "atrapados" y recubiertos de moléculas de agua en forma de iones hidratados o solvatados.

**1.1.3.2 Fuerza de Cohesión.** Los puentes de hidrógeno mantienen las moléculas de agua fuertemente unidas, formando una estructura compacta que

la convierte en un líquido casi incomprensible. Al no poder comprimirse puede funcionar en algunos animales como un esqueleto hidrostático.

**1.1.3.3 Fuerza de Adhesión.** Esta fuerza está también en relación con los puentes de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de agua y otras moléculas polares y es responsable, junto con la cohesión del llamado fenómeno de la capilaridad.

**1.1.3.4 Calor de Vaporización.** Sirve el mismo razonamiento, también los puentes de hidrógeno son los responsables de esta propiedad. Para evaporar el agua, primero hay que romper los puentes y posteriormente dotar a las moléculas de agua de la suficiente energía cinética para pasar de la fase líquida a la gaseosa.

**1.1.4 Propiedades Químicas del Agua.** Las reacciones químicas que se presentan en el agua, son fundamentalmente, de tres tipos: reacciones de oxidación-reducción, de ácido-base y de complejación. Estos procesos son los que, en último término, definen la composición química de las aguas. El agua no es un agente oxidante fuerte, aunque puede acentuar la acción oxidante de otros agentes, especialmente la del oxígeno. Es menos eficiente como agente reductor que como oxidante. Una de las pocas sustancias que reduce rápidamente es el flúor.

El agua reacciona también con diversas sustancias para formar compuestos sólidos en que la molécula de agua está intacta, pero se convierte en parte de la estructura del sólido. Estos compuestos se llaman hidratos<sup>[5]</sup>.

### **1.1.5 Agua Residual**

Toda comunidad genera residuos, tanto sólido como líquidos la fracción líquida agua residual es esencialmente el agua que se desprende de la comunidad una vez ha sido contaminada durante los diferentes usos para los cuales ha

sido empleada. Desde el punto de vista de las fuentes de generación se define el agua residual como la combinación de los residuos líquidos, o aguas portadoras de residuos. Procedentes tanto de residencias como de instituciones publicas , establecimientos industriales y comerciales a los que puede agregarse, eventualmente, aguas subterráneas, superficiales y pluviales [2,21].

**1.1.5.1 Tratamiento de Aguas Residuales.** Las aguas residuales recogidas en comunidades y municipios deben ser conducidas, en última estancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno, la compleja pregunta acerca de que contaminantes contenidos en el agua residual y a que nivel deben ser eliminados de cara a la protección del entorno, requiere una respuesta específica en cada caso concreto. Para establecer dicha respuesta es preciso analizar las condiciones y necesidades locales en cada caso, y aplicar tanto los conocimientos científicos como la experiencia previa de ingeniería, respetando la legislación y las normas reguladoras de calidad de agua existente [22].

**1.1.5.2 Situación Actual o Tratamientos.** Se conoce como operaciones unitarias aquellos métodos de tratamiento en los que predominan los fenómenos físicos, mientras que aquellos métodos en los que la eliminación de los contaminantes se realiza en base a procesos químicos o biológicos se conoce como procesos unitarios. En la actualidad las operaciones y procesos unitarios se agrupan entre si para constituir los así llamados tratamientos primarios, secundarios y terciarios ( o tratamiento avanzado).

El tratamiento primario contempla el uso de las operaciones físicas tales como la sedimentación y el desbaste para la eliminación de sólidos sedimentables y flotantes presentes en aguas residuales. El tratamiento secundario procesos biológicos y químicos que se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. En el tratamiento terciario se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias con el fin de eliminar otros

componentes tales como el nitrógeno y el fósforo cuya reducción con tratamiento secundario no es significativa<sup>[25]</sup>.

**1.1.5.3 Origen de las Aguas Residuales.** El origen, cantidad y composición de las aguas residuales (AR) es muy diverso, pero en general podemos decir que estas se clasifican en:

**1.1.5.3.1 Aguas Residuales Domesticas (ARD).** Las ARD son las provenientes de las actividades domésticas de la vida diaria como lavado de ropa, baño, preparación de alimentos, limpieza, etc. Estos desechos presentan un alto contenido de materia orgánica, detergentes y grasas, su composición varia según los hábitos de la población que los genera<sup>[22]</sup>.

**1.1.5.3.2 Aguas Lluvias (ALL).** Las (ALL) son las originadas por el escurrimiento superficial de las lluvias (escorrentía) que fluyen desde los techos, calles jardines y demás superficies del terreno. Los primeros flujos de ALL son generalmente muy contaminados debido al arrastre de basura y demás materiales acumulados en la superficie. La naturaleza de esta agua varia según su procedencia: Zonas urbanas, rurales, semi-rurales y aun dentro de estas zonas se presentan enormes variaciones según el tipo de actividad o uso del suelo que se tenga.

**1.1.5.3.3 Agua Residual Industrial (ARI).** Las ARI son los provenientes de los diferentes procesos industriales. Su composición varia según el tipo de proceso industrial y aún, para un mismo proceso industrial, se presenta características diferentes en industrias diferentes. Los RLI pueden ser alcalinos o ácidos tóxicos coloreados, etc.; su composición refleja el tipo de materias primas utilizado dentro del proceso industrial.

**1.1.5.3.4 Aguas Residuales de la Agricultura (ARA).** son las que provienen de la escorrentía superficial de las zonas agrícolas. Se caracterizan por la

presencia de pesticidas, sales y un alto contenido de sólidos en suspensión. La descarga de esta agua es recibida directamente por los ríos o por los alcantarillados<sup>[2,25]</sup>.

## **1.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)**

La demanda química de oxígeno es un parámetro analítico de polución que mide el material orgánico contenido en una muestra líquida mediante oxidación química. La determinación de la DQO es una medida de la cantidad de oxígeno consumido por la porción de materia orgánica existente en la muestra y oxidable por un agente químico oxidante fuerte. Específicamente representa el contenido orgánico total de las muestras, oxidable por el dicromato en solución ácida. El ensayo tiene la ventaja de ser más rápido que el de la DBO y no está sujeto a tantas variables como las que puede presentarse en el ensayo biológico. Todos los compuestos orgánicos, con unas pocas excepciones, pueden ser oxidados a CO<sub>2</sub> y agua mediante la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas.

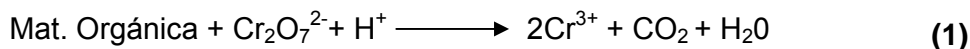
La oxidación de la mayoría de las formas de materia orgánica se efectúa mediante ebullición de las muestras con una mezcla de ácido sulfúrico y un exceso de dicromato de potasio estándar. La mezcla formada por la muestra más cantidades conocidas de dicromato de potasio y ácido sulfúrico es sometida a calentamiento a 150 °C por dos horas; durante el período de calentamiento el material orgánico oxidable reduce una cantidad equivalente de dicromato, el dicromato remanente se determina mediante titulación con sulfato ferroso amoniacal estándar. La cantidad de dicromato reducida ( cantidad inicial – cantidad remanente = cantidad reducida) es una medida de la materia orgánica oxidada.<sup>[7,28,30,32,34]</sup>

Para el análisis deben controlarse adecuadamente los siguientes factores:

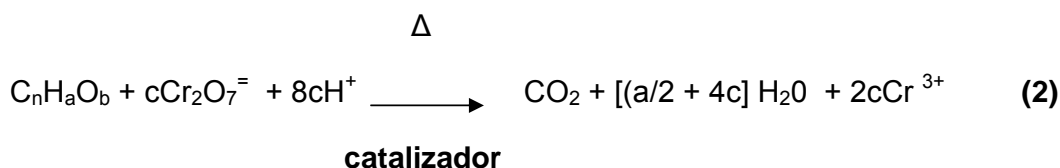
- ❖ Debe establecerse correctamente antes de cada ensayo, la concentración del dicromato de potasio y del sulfato ferroso amoniacal.
- ❖ El volumen de la muestra debe medirse exactamente, así como el volumen de ácido sulfúrico y de la solución de dicromato.
- ❖ Debe mantenerse un tiempo de calentamiento suficiente para permitir la oxidación completa de la muestra, generalmente son dos horas.

El dicromato de potasio es el agente oxidante usado hoy en día en el procedimiento estándar para determinar la DQO, por ser él más práctico y por que produce resultados reproducibles y es capaz de oxidar una gran variedad de sustancias orgánicas casi completamente a CO<sub>2</sub> y agua. Sin embargo, debe anotarse que no todos los compuestos orgánicos son oxidables por dicromato. Compuestos como los hidrocarburos aromáticos y la piridina; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, no son oxidados bajo ninguna circunstancia. [32]

Otros compuestos orgánicos, tales como los alcoholes y aminoácidos, no son oxidados a menos que exista un catalizador; los iones plata cumplen efectivamente esta función y por eso se adiciona Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador. Las reacciones pueden presentarse como sigue:



O también,



donde:  $c = (2n/3) + (a/6) - (b/3)$

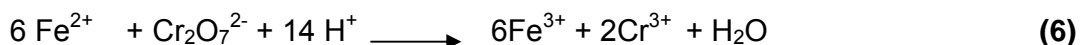
el ion dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  es el agente oxidante porque en solución ácida consume electrones y el cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente:



Como existen dos átomos de cromo en el dicromato, hay una ganancia de 6 electrones por molécula de dicromato de potasio. El equivalente gramo del dicromato de potasio es:

$$\text{Eq - gr} = \frac{\text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = 49.037 \text{ g} \quad (5)$$

Después de la digestión de la materia orgánica con dicromato se determina la concentración de dicromato residual mediante sulfato ferroso amoniacal, el cual suministra los iones ferroso reductores,  $\text{Fe}^{++}$ . La oxidación procede según la siguiente reacción:



el ion ferroso divalente es oxidado por el dicromato el ion dicromato a hierro ferrico trivalente y el equivalente gramo del sulfato ferroso amoniacal,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , es

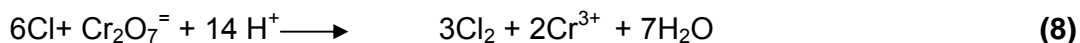
$$\text{Eq - g} = \frac{\text{mol Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1} = 392 \text{ g} \quad (7)$$

El punto final de la titulación ferrosa del dicromato se determina usando ferroina como indicador.

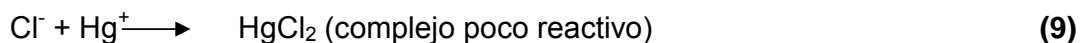
La ferroina contiene 1,10 fenantrolina, la cual forma un complejo de color rojo con el ion ferroso. A medida que el dicromato, color naranja, es reducido a  $\text{Cr}^{3+}$ , color verde, los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  forma un complejo con el indicador de

ferroína para producir un color carmelita rojizo el viraje final es muy claro, de un color azul verdoso a rojo carmelitoso.

En la determinación de la DQO interfieren los cloruros, los nitritos y otros iones inorgánicos como hierro ferroso, manganeso manganeso, sulfitos y sulfuros, susceptibles de la oxidación por dicromato en las condiciones de ensayo; el amoníaco no está incluido en la DQO. En general, en aguas residuales los cloruros constituyen la interferencia más importante pues introducen un error por exceso en el valor de la DQO [32].



El sulfato mercúrico, el cual se le agrega a la muestra antes de adicionar los otros reactivos, evita interferencia causada por los cloruros así:



### 1.2.1 Método Reflujo Cerrado-Titulométrico standard methods 5220 C

El método del reflujo cerrado es un método económico, debido a que se reducen los reactivos de sales metálicas y los residuos peligrosos se generan en menores cantidades, siendo más fácil su almacenamiento y eliminación.

Se requiere una buena homogeneización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener datos reproducibles.

Este método es aplicable a muestras que contienen DQO entre 20 y 400 mg O<sub>2</sub>/L. Para valores mayores de 400 es necesario diluir la muestra.

Alternativamente se pueden usar mayores concentraciones de Dicromato de Potasio para determinar valores de DQO superiores a 400 mg O<sub>2</sub>/L.

Valores de DQO menores de 100 mg/L se pueden determinar usando una solución de Dicromato más diluida y solución titulante más diluida (FAS) [7,32].

### **1.3. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)**

**1.3.1 Sólidos Suspendidos Totales secados a 103-105°C.** Todos los análisis cuantitativos, independientemente de la técnica que utilicen para la medida final, exigen el uso de la balanza analítica.

En las llamadas técnicas gravimétricas la cantidad de una sustancia buscada se determina mediante el peso de la propia sustancia pura, o de algún compuesto químico que la contiene o equivale químicamente a ella.

Las aguas crudas naturales contienen tres tipos de sólidos no sedimentables: suspendidos, coloidales y disueltos. Los sólidos suspendidos son transportados gracias a la acción de arrastre y soporte del movimiento del agua; los más pequeños (menos de 0.01 mm) no sedimentan rápidamente y se consideran sólidos no sedimentables, y los más grandes (mayores de 0.01 mm) son generalmente sedimentables. <sup>[27,34]</sup>

Los sólidos coloidales consisten en limo fino, bacterias, partículas causantes de color, virus, etc., los cuales no sedimentan sino después de periodos razonables, y su efecto global se traduce en el color y la turbiedad de aguas sedimentadas sin coagulación. Los sólidos disueltos, materia orgánica e inorgánica, son invisibles por separado, no son sedimentables y globalmente causan diferentes problemas de olor, sabor, color y salud, a menos que sean precipitados y removidos mediante métodos físicos y químicos.

### **1.4. VALIDACIÓN**

La validación es un proceso netamente experimental, es decir, se efectúa mediante estudios de laboratorio. Involucra el desarrollo de un protocolo que incluye la estimación de las medidas de estimación y exactitud aplicables a cualquier método analítico esté o no normalizado.

El proceso de validación es el establecimiento de evidencias documentadas que da un alto grado de aseguramiento de que un método analítico específico

producirá un resultado con características de calidad predeterminadas permanentemente<sup>[9,15]</sup>.

#### **1.4.1 ¿Qué es la validación de métodos?**

Es el proceso que se sigue para definir un requisito analítico y confirmar que el método considerado tiene capacidades de rendimiento consistentes con las requeridas por la aplicación. La validación de métodos ha tendido a concentrarse en el proceso de evaluar los parámetros de rendimiento. Los parámetros de rendimiento se establecen de acuerdo a la categoría a la que pertenecen el método y siguiendo los requisitos exigidos por distintos organismos internacionales que incluyen: Intervalo de trabajo, Linealidad, Sensibilidad, Límite de detección, Límite de cuantificación, Exactitud, Precisión (Repetibilidad, Reproducibilidad), Robustez, Incertidumbre, etc<sup>[9,13,24,25]</sup>.

#### **1.4.2 ¿Por que es necesario validar los métodos de análisis?**

El análisis se considera hoy en día un proceso mediante el cual obtenemos información. La validación de metodologías analíticas, junto con otras actividades, englobadas en la gran área de aseguramiento de la calidad, permite conseguir la calidad, otorgando la confianza necesaria a la vez que confiere un grado de comparabilidad entre los resultados de los análisis químicos<sup>[9,13]</sup>.

#### **1.4.3 Tipos de validación**

**1.4.3.1 Validación Prospectiva:** Es el establecimiento de evidencias documentada para demostrar que una metodología nueva cumplirá con su propósito, basados en informaciones obtenidas antes de la implementación de la misma.

**1.4.3.2 Validación Concurrente:** Es el establecimiento de evidencias documentadas para demostrar que un método cumple con su propósito, basados en informaciones obtenidas durante la implementación del mismo, se debe realizar un monitoreo en análisis de las variables que demuestren que la metodología analítica este bajo control.

**1.4.3.3 Validación Retrospectiva:** Consiste en el establecimiento de evidencias documentadas para métodos utilizados a diario no validos anteriormente y de los cuales se dispone de suficiente documentación para demostrar la bondad del método.

**1.4.3.4 Validación Interna o Revalidación:** Es el proceso de verificar, dentro del laboratorio, que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados fiables, o es la repetición total o parcial de una validación, se lleva a cabo cuando hay:

- ❖ cambio o reemplazo en una pieza crítica en un sistema o equipo que pueda afectar la bondad del método ya validado.
- ❖ cambio en instalaciones.
- ❖ cambio en alguna metodología analítica llevada a cabo en el laboratorio.
- ❖ Si se va a iniciar el uso en forma rutinaria de un método analítico ya validado por otros entes.

**1.4.3.5 Transferencia de Validación:** Es la confrontación de resultados de pruebas de adecuación y análisis en paralelo por lo menos de dos muestras homogéneas obtenidas por el equipo de validación y el grupo que aplicara la técnica<sup>[17,24,29]</sup>.

## 1.5 CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DE UN MÉTODO ANALÍTICO

Las características de calidad de los métodos analíticos (o características de desempeño) deben definirse y usarse experimentalmente de forma que cualquier analista pueda interpretarlas correctamente.

Generalmente, las características de funcionamiento de un método analítico comprenden todos los datos y resultados experimentales que demuestren su capacidad para el uso al que se destina. Se consideran los siguientes grupos de características de funcionamiento<sup>[3,15]</sup>:

**1.5.1 Características de Fiabilidad:** Son las que demuestran la capacidad de un método analítico para mantener a lo largo del tiempo los criterios fundamentales de validación.

Las características de fiabilidad comprenden los cinco criterios fundamentales de validación, no necesariamente aplicables en todos los casos y de los que se derivan en la práctica todos los parámetros de validación.

- ❖ Proporcionalidad entre concentración del analito y respuesta del instrumento: Concepto relacionado con los parámetros de linealidad, intervalo o rango y sensibilidad.
- ❖ Dispersión de una serie de resultados alrededor del valor medio o central, es decir, el “+/-” de un procedimiento analítico. Concepto relacionado con los parámetros: de precisión, repetibilidad, reproducibilidad y robustez.
- ❖ Diferencia entre el valor hallado en el análisis y el valor verdadero. Concepto relacionado con los parámetros: exactitud y recuperación.
- ❖ Cantidad mínima de analito requerida para obtener un resultado significativo. Concepto relacionado con los parámetros de sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación.

- ❖ Capacidad de un método para determinar el analito sin interferencias de impurezas, productos de degradación, excipientes y otras sustancias presentes en la muestra. Concepto relacionado con los parámetros selectividad y especificidad.

**1.5.2 Características de Aplicabilidad:** Son las que deciden si el procedimiento analítico es fácil o difícilmente realizable en la práctica. los parámetros de aplicabilidad se evalúan en la fase de desarrollo del método analítico: tiempo, costo, tamaño de la muestra, calificación del personal, tipo de equipo e instrumentación, condiciones de seguridad, etc.

**1.5.3 Características de Idoneidad:** Son el conjunto de parámetros que garantizan que el sistema responde, en el momento del análisis a los requisitos fijados en la validación del método.

Los parámetros de idoneidad no son de validación y deben considerarse dentro de las Buenas Prácticas de Laboratorio.

Normalmente el término idoneidad se aplica al conjunto de parámetros relacionados con la verificación del buen funcionamiento de los instrumentos analíticos. Los instrumentos se califican, los métodos se validan y la idoneidad verifica el buen funcionamiento del sistema (instrumento y método) en el momento de su uso.<sup>[15,16,35,36]</sup>

## **1.6. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS**

**1.6.1 Límite de Detección del Método (LDM):** Concentración de analito que cuando se procesa a través del método analítico completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco<sup>[17]</sup>..

El límite de detección es un número, expresado en unidades de concentración (o cantidad) que describe el más bajo nivel de concentración (o cantidad) de una sustancia que puede determinarse como estadísticamente diferente del blanco<sup>[15]</sup>.

**1.6.2 Exactitud:** Es el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real o aceptado; normalmente se expresa en términos de error relativo y se le conoce como porcentaje de inexactitud. El porcentaje de exactitud se calcula como la diferencia entre 100 y el porcentaje de inexactitud<sup>[14]</sup>.

**1.6.3 Sensibilidad del Método:** Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el promedio para las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar.

**1.6.4 Linealidad (Curva de calibración):** Proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento<sup>[20]</sup>.

**1.6.5 Precisión:** Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Usualmente se expresa en términos de la DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s). Otra forma de expresar la precisión es la Desviación Estándar Relativa o COEFICIENTE DE VARIACIÓN (CV).

**1.6.5.1 Coeficiente de Variación:** Es una medida de precisión e indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas<sup>[20]</sup>.

**1.6.5.2 Repetibilidad:** Es una medida de precisión de datos (o mediciones) obtenidas por un solo operador, que usa la misma técnica y los mismos aparatos y materiales de análisis. Está expresada por el Rango de Confianza al 95%, basado en la “desviación estándar” del método, en relación con los grados de libertad.

**1.6.5.3 Reproducibilidad:** Proximidad entre los resultados de mediciones de un mismo mesurando, realizadas bajo distintas condiciones de medición.

**1.6.6 Recuperación:** Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra<sup>[3,13,14,15]</sup>..

**1.6.7 Limite de Cuantificación:** Es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operaciones establecidas.<sup>[3,13,14,15,36]</sup>

## **1.7 INCERTIDUMBRE**

Parámetro que caracteriza el intervalo de valores dentro del cual se espera que se encuentre el valor de la cantidad que se mide, es decir, es un parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.<sup>[6,12]</sup>

**1.7.1 Incertidumbre Tipo A:** Componentes de la incertidumbre total de una medida que pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas de series de resultados que pueden caracterizarse por desviaciones estándar.

**1.7.2 Incertidumbre Tipo B:** Componentes de la incertidumbre total de una medida que pueden caracterizarse también por desviaciones estándar, pero se

evalúan a partir de distribuciones de probabilidad supuestas, basadas en la experiencia o en otro tipo de información<sup>[6,12,18]</sup>.

## **1.8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR FUENTES INDIVIDUALES**

**1.8.1 Incertidumbre estándar:** Es la incertidumbre de cada fuente individual a la incertidumbre total expresada como una desviación estándar.

**1.8.2 Incertidumbre estándar combinada:** Es el valor de la incertidumbre calculada para un grupo de fuentes individuales relacionadas aplicando la ley de propagación de incertidumbres.

**1.8.3 Incertidumbre expandida:** Intervalo dentro del cual se cree que está el valor del mesurando para un cierto nivel de confianza. Se calcula a partir de los valores obtenidos para todas las fuentes individuales de incertidumbre.  
[6,18,23,37]

### **1.8.4 Identificación de las Fuentes de Incertidumbre**

Con base en la secuencia de actividades de la metodología analítica utilizada, se identifican y enumeran en forma específica las fuentes posibles que contribuyen a la incertidumbre en los resultados, las cuales pueden ser aleatorias o sistemáticas.

Las fuentes aleatorias pueden ser las siguientes y normalmente se puede expresar a través de desviaciones estándar:

- ❖ Comportamiento interno no controlado de los equipos de medición.
- ❖ Cambios de voltaje interno no controlados.
- ❖ Efectos desconocidos de las condiciones ambientales sobre la muestra.
- ❖ Hábitos no intencionales de los analistas ni relacionados con ignorancia.
- ❖ Comportamiento químico interno de la muestra.

Como fuentes sistemáticas se pueden identificar las siguientes:

- ❖ Calibración de equipos.
- ❖ Error máximo de medición.
- ❖ Escala de medición.
- ❖ Efectos de cálculo.
- ❖ Tolerancias de pesos y material volumétrico.
- ❖ Pureza de reactivos.
- ❖ Valores asignados a estándares y materiales de referencia.
- ❖ Extracción incompleta del mesurando o pre-concentración del mesurando.
- ❖ Con base en la metodología analítica utilizada, agrupar las fuentes de incertidumbre de acuerdo a las etapas analíticas para facilitar los cálculos posteriores. <sup>[6,12,18,23,37]</sup>.

### **1.8.5 Cuantificación de la Incertidumbre con Base en las Fuentes Individuales.**

#### **1.8.5.1 Estimación preliminar de la incertidumbre estándar “u” de cada fuente individual.**

Recolectar toda la información y datos disponibles a partir de la lista de fuentes de incertidumbre definida para cada metodología analítica. El objetivo es establecer que datos están disponibles. Se debe ubicar datos de la literatura, especificaciones de equipos, certificados. En ocasiones es necesario llevar a cabo experimentos para obtener información.

Igualmente disponer de datos del programa de control de calidad e información de fabricantes, por ejemplo tolerancias de material de vidrio.

Para estimar las incertidumbres individuales se pueden utilizar varios mecanismos:

- ❖ Cuantificación experimental
- ❖ Empleo de materiales de referencia
- ❖ Estimaciones basadas en resultados o en datos previos
- ❖ Estimaciones basadas en el criterio del químico analítico
- ❖ Información reportada en la literatura relacionada con los métodos analíticos utilizados

Expresar cada componente de la incertidumbre como una desviación estándar, denominada incertidumbre estándar.

Las formas de convertir componentes de una incertidumbre a desviaciones estándar de manera general son:

- ❖ Cuando un componente de la incertidumbre sea evaluado experimentalmente a partir de la dispersión de medidas repetidas, la incertidumbre estándar es la desviación estándar de la media.

Cuando un estimativo de la incertidumbre se derive de resultados anteriores, la incertidumbre estándar se obtiene según los lineamientos siguientes:

- ❖ Cuando se expresa un intervalo de confianza, en la forma  $\pm a$  con un nivel de confianza de  $p\%$ , la desviación estándar se obtiene, dividiendo el valor de  $a$  por el valor de probabilidad de la distribución normal, según el nivel de confianza.
- ❖ Si se dan límites de  $\pm a$ , sin niveles de confianza y se presentan razones para suponer una distribución con valores extremos, normalmente se asumen distribuciones rectangulares, con desviaciones estándar calculadas como  $a / (3)^{1/2}$ .

- ❖ Si se dan límites de +/- a sin niveles de confianza y se presentan razones para suponer que no se presenta una distribución con valores extremos, se asume una distribución triangular, con desviación estándar  $a / (6)^{1/2}$ .

### 1.8.5.2 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada “Uc”

Determinar directamente las incertidumbres combinadas de las fuentes que contribuyen a la incertidumbre total del resultado. Por cada agrupación de fuentes de incertidumbre se puede calcular una incertidumbre combinada.

Para realizar el cálculo se requiere establecer la propagación de las incertidumbres, es decir utilizar la relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $U_c(y)$  de un valor Y, la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , de los cuales depende, ésta relación general es:

$$U_c(y(x_1, x_2, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} \dots c_i u(x_i)^2} \quad (10)$$

En donde

$y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  : Función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots, x_n$

$c_i$  : coeficiente de sensibilidad evaluado como:

$$c_i = \delta y / \delta x_i$$

$u(y, x_i)$ , es la incertidumbre en y a partir de  $x_i$ .

El coeficiente de sensibilidad describe como varia el valor de Y con los cambios de los parámetros  $x_1, x_2, \dots$ , etc.

A excepción de los casos generales descritos más abajo (Cuando el resultado se obtiene a través de operaciones matemáticas simples), el procedimiento para la obtención de la incertidumbre estándar combinada requiere entonces la generación de ecuaciones generales bastante complejas. Los casos generales son: [6,12,18]

❖ **Sumas y Restas:** La incertidumbre combinada es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres estándar.

$$y = a + b + c$$

$$U_c(y(a, b, c)) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2 + u(c)^2} \quad (11)$$

$u(a)$  ,  $u(b)$ .. Incertidumbre estándar

❖ **Productos y Cocientes:** La incertidumbre combinada es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres estándares relativas

$$y = a b c \quad y = \frac{a}{bc}$$

$$\frac{u_c(y(a,b,c))}{y} = \sqrt{\left|\frac{u(a)}{a}\right|^2 + \left|\frac{u(b)}{b}\right|^2 + \left|\frac{u(c)}{c}\right|^2} \quad (12)$$

$$\underline{u(a)} : (\text{Incertidumbre estándar relativa}) \quad (13)$$

❖ **Exponentes:** La incertidumbre combinada es el producto entre exponente y la incertidumbre estándar relativa de la base de la potencia

$$Y = a^n \quad n = \text{cte.}$$

$$\frac{U(y)}{y} = n \frac{u(a)}{a} \quad (14)$$

### 1.8.5.3 Cálculo de la incertidumbre expandida “U”

La incertidumbre expandida se requiere para expresar el intervalo en el cual se espera encontrar una gran fracción de la distribución de valores que razonablemente se podrían atribuir al mesurando.

El factor de cobertura K, depende del nivel de confianza requerido. Para este procedimiento se utiliza un factor K igual a 2 para un nivel de confianza del 95%.

Calcular la incertidumbre expandida U así:

$$U = KU_c(y) \quad \text{donde } K : \text{Factor de cobertura.} \quad (15)$$

### 1.8.5.4 Expresión e informe de la incertidumbre

En resultados de rutina es suficiente presentar solamente el valor de la incertidumbre expandida. El resultado debe ir junto con la incertidumbre expandida U, como se indica a continuación: <sup>[6,12,18]</sup>

Resultado = X ± U (unidades)	(16)
------------------------------	------

## 1.9. NORMA ISO/IEC 17025

En el año 1990 se realizó la última revisión de la Guía ISO/IEC 25, con la cual se logró un gran avance en los sistemas de calidad en laboratorios que deseaban ser reconocidas su capacidad y competencia. Posteriormente se recopiló la experiencia con la Guía ISO/IEC 25 e ISO 9000 y se conformó la norma ISO/IEC 17025, la cual propone una serie de requisitos de sistema de gestión y técnicos, que un laboratorio de ensayo y calibración debe cumplir para demostrar su idoneidad técnica para satisfacer las necesidades de los clientes.

Los laboratorios ambientales de Colombia que deseen acreditarse ante el IDEAM, deben implementar su sistema de calidad, así como elaborar su manual de calidad, bajo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025, ya que son varias las equivalencias de esta norma con la ISO 9000 y las dos se conciben bajo una misma filosofía.<sup>[9,24]</sup>

### **1.10. ANALISIS DE VARIANZA (ANOVA).**

La estadística proporciona herramientas básicas para aplicar en metrología y evaluar la calidad de los resultados obtenidos en laboratorios analíticos tanto en el ámbito de la investigación y desarrollo, como análisis de rutina, su contribución es decisiva. La validación de los métodos analíticos, la trazabilidad, la incertidumbre y el aseguramiento de la calidad de los resultados, aspectos contemplados en la norma ISO/IEC 17025:2001, requieren el uso de un gran número cálculos estadísticos.<sup>[20,35]</sup>

El análisis de la varianza conocido como ANOVA, es una técnica estadística muy poderosa que se utiliza para separar y estimar las diferentes fuentes de la variación que influyen en el resultado, algunas causas de estas variaciones se deben principalmente al error aleatorio y al efecto controlado o efecto fijo, el cual como su nombre lo indica es controlado por el experimentador de acuerdo a su interés, es así que su análisis se puede realizar variando uno o más factores. (entendiéndose factor como cualquier aspecto de las condiciones experimentales que influyen en el resultado obtenido en un experimento) en caso de variar dos factores se estaría hablando de un ANOVA de dos factores sea cual fuere el caso, esta herramienta estadística se puede utilizar para separar la variación debida al error aleatorio de cualquier otra variación provocada al cambiar el factor de control y de esta manera probar si una alteración del factor de control ocasiona diferencias significativas entre los valores medios obtenidos.<sup>[10,11,20,35]</sup>

## 2.METODOLOGÍA

### 2.1. PREVALIDACION

Antes de realizar la validación interna de las técnicas analíticas de (DQO) y (SST) en el laboratorio ambiental de SISTEMAS HIDRÁULICOS Y SANITARIOS LTDA “SIHSA” se realizaron las siguientes actividades.

**2.1.1 Calibración de la Balanza.** Cabe destacar que la balanza analítica es uno de los equipos más importantes del laboratorio, por cuanto es utilizada en casi la totalidad de análisis que se llevan a cabo, por lo cual se debe asegurar su trazabilidad a un patrón internacional. Para lograrlo se debe asegurar que sea calibrada y realizar periódicamente mantenimientos preventivos por una empresa que tenga reconocimiento de la Superintendencia de Industria y Comercio para realizar esta clase de trabajos, que demuestre la trazabilidad de las pesas que utiliza mediante el correspondiente certificado.

Para la calibración de la balanza electrónica SARTORIUS, modelo Bp 210S. El laboratorio contrató los servicios de la empresa **VANSOLIX S.A.**

**VANSOLIX S.A.** es una empresa acreditada por la superintendencia de industria y comercio para realizar calibraciones de masas y balanzas.

**2.1.2 Verificación de la balanza.** Esta actividad se realiza periódicamente con una pesa de 10 g de propiedad de laboratorio ambiental de “SIHSA” y calibrada por el laboratorio de metrología detecto de Colombia Ltda. Masas y balanzas.

La verificación se realiza para establecer el estado de la calibración de la balanza para asegurar la idoneidad de los resultados que genera.

**2.1.3 Verificación del Material Volumétrico:** En el manejo del material volumétrico se debe tener en cuenta las especificaciones, la limpieza y la calibración. Es necesario tener la seguridad de que los volúmenes tomados son lo suficientemente exactos para la confiabilidad de los resultados y por esta razón el material debe verificarse periódicamente, operación que se realiza generalmente pesando la cantidad de agua pura contenida o vertida a una determinada temperatura y calculando el volumen correspondiente.

La verificación consiste en este caso en determinar la masa de un líquido de densidad conocida contenido o vertido por el material volumétrico. Aunque parezca un proceso directo se deben considerar numerosas variables como son:

- ❖ **Temperatura:** El volumen ocupado por una determinada masa de líquido varía con la temperatura y también porque el vidrio tiene la tendencia de contraerse o dilatarse con estos cambios.

**El efecto del desplazamiento del aire sobre los resultados de la pesada inicial:** Cuando la densidad del objeto pesado difiere considerablemente de la densidad de las pesas, se introduce un error denominado error del empuje del aire que se produce por la diferencia entre las fuerzas ejercidas por el medio aire sobre el objeto y las pesas<sup>[1]</sup>.

#### **2.1.3.1 Verificación de aparatos volumétricos ajustados por contenido “IN” (Matraces aforados, probetas graduadas).**

- ❖ Determinar la temperatura de control (líquido de ensayo: agua destilada).
- ❖ Colocar el aparato de medida sin carga sobre la balanza y tarar.
- ❖ Llenar el aparato de medida con líquido del ensayo hasta sobrepasar la marca anular en aproximadamente. La pared de vidrio por encima del

menisco no se debe humectar, en caso contrario limpiarla con un paño que no suelte pelusa.

- ❖ Ajustar el menisco exactamente sobre la marca anular mediante vaciado del líquido. Como resultado, el punto más bajo del menisco debe encontrarse a la misma altura que el borde superior de la marca cuando la lectura esté exenta de paralaje.
- ❖ Determinar el peso de la carga ( $W_2$ ).
- ❖ Repetir este procedimiento mínimo 3 veces.

### **2.1.3.2 Verificación de aparatos volumétricos ajustados por vertido “EX” (pipetas aforadas y pipetas graduadas)**

- ❖ Determinar la temperatura de control (líquido de ensayo: agua destilada).
- ❖ Colocar el aparato de medida sin carga sobre la balanza y tarar.
- ❖ Sujetar la pipeta en un soporte en posición vertical.
- ❖ Llenar la pipeta mediante un “equipo de succión” hasta sobrepasar la marca anular del volumen nominal en aproximadamente 5 mL.
- ❖ Limpiar el exterior de la punta de la pipeta con un paño que no suelte pelusa.
- ❖ Ajustar el aparato de medida exactamente mediante vaciado del líquido. Como resultado, el punto más bajo del menisco debe encontrarse a la misma altura que el borde superior de la marca cuando la lectura esté exenta de paralaje.
- ❖ Después de colocar la punta de la pipeta tocando la pared inclinada del recipiente y dejar salir el líquido en el recipiente de pesar. En cuanto el menisco permanezca quieto en la punta de la pipeta, empieza el tiempo de espera.
- ❖ Después del tiempo de espera de 15 segundos, escurrir la punta en la pared interior del recipiente. Si permanece una gota en la punta, escurrirla en la pared interior del recipiente de pesar.

- ❖ Determinar el peso de la carga (  $W_2$  ).
- ❖ Repetir este procedimiento mínimo 3 veces.

### 2.1.3.3 Cálculo del volumen del aparato de medida a 20°C

Para cada tipo de aparato volumétrico realizar tres series de pesadas para obtener 3 valores del volumen del aparato de medida a 20°C. La desviación estándar de los valores obtenidos no debe ser mayor que un cuarto del valor de la tolerancia del aparato de medida correspondiente. Si se sobrepasa este valor se debe revisar el procedimiento de verificación y volver a ejecutarlo.

Para cada serie de pesadas realizadas dentro del control gravimétrico para cada aparato de medida, calcular el volumen corregido a 20°C con base en la siguiente fórmula:

$$V_{20} = (W_2) * Z \quad (17)$$

Donde:  $V_{20}$  (mL) Volumen del aparato de medida a 20°C

$W_2$  (g) Valor obtenido del peso de la carga

El factor Z se establece con base en las directrices expresadas en el Anexo A y Anexo B, considerando los siguientes aspectos:

- ❖ Valor de la presión atmosférica media (expresada en hPa) del lugar donde se realiza la verificación.,
- ❖ Tipo de material del aparato de medida (vidrio o plástico).
- ❖ Tipo de vidrio o plástico.
- ❖ Temperatura de control en °C.

El material volumétrico se considera aprobado si el resultado promedio de  $V_{20}$  está situado dentro de los límites de la tolerancia del material.

**2.1.3 Linealidad.** Se determino a partir de las curvas de calibración.

**2.1.3.1 Curva de Calibración.** Para los métodos de análisis la demanda química de oxígeno ( DQO) y los sólido suspendidos totales(SST), se realizaron las respectivas curvas de calibración.

**2.1.3.2 Curva de Calibración DQO:** A partir de la solución patrón de Biftalato de potasio con una DQO igual a 500 mg O<sub>2</sub>/L, se prepararon estándares de las siguientes concentraciones 0;32; 50; 100;200;300;360 mg O<sub>2</sub>/L.

**2.1.3.3 Curva de Calibración SST:** Para la preparación de la curva de calibración de los sólidos suspendidos totales se utilizó CAOLIN USP.

El Caolín es un silicato de aluminio hidratado, de origen natural, que se encuentra en forma de polvo. Es prácticamente insoluble en agua y en ácidos minerales.

El caolín empleado para preparar los estándares debe ser previamente secado para eliminar la humedad que pudiera tener, y debe ser mantenido en un desecador.

Las concentraciones de la curva de calibración fueron: 0;10;100 ;1000 ;3000; 4000; 7000; 9000;13.500 mg/L

**2.1.3.4 Intervalo de Validación.** Los intervalos de validación fueron.

- ❖ **DQO:** Según la curva de calibración el intervalo de validación es de (0-400) mg/L O<sub>2</sub>.
- ❖ **SST:** Según la curva de calibración el intervalo de validación es de (0-10.000) mg/L.

**2.1.4 Sensibilidad.** Tanto para los Sólidos Suspendidos Totales como para la Demanda Química de Oxígeno se tomo la sensibilidad como la pendiente de la curva de calibración.

## 2.2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó una aplicación del Excel llamada Validar 1.1 es un programa elaborado y suministrado por el Instituto Nacional de Salud, que se basa en los parámetros estadísticos de acuerdo a ANOVA. Estos parámetros son utilizados para la interpretación y aplicación de los conceptos que definen la característica del método analítico que está siendo validado<sup>[15]</sup>.

El método experimental usado está basado en el procedimiento estadístico de Análisis de Varianza (ANOVA). Con este diseño se calcula simultáneamente el error sistemático (% de recuperación), límite de detección, límite de cuantificación y también determina si cumple con las metas de precisión en el laboratorio para el método que se está validando.

El validar 1.1 asume:  $S_t^2 = S_d^2 + S_e^2$ , se cumple para  $S_d^2 = 0$ , y,  $S_e^2 \geq 0$ , por lo tanto se puede ver que el error entre los lotes ( $S_e$ ) es mayor que el error dentro del lote ( $S_d$ ), para todos los niveles de concentración exceptuando el blanco.

Estadísticamente esto significa: Varianza dentro del lote < Varianza entre los lotes.

Para que se cumpla en el validar 1.1:  $S_t^2 = S_d^2 + S_e^2$ , en todos los niveles de concentración se debe cumplir:  $S_d^2 \geq 0$  y  $S_e^2$  sea un mínimo.

Con este requerimiento matemático se empieza a buscar un valor crítico (W): a una cola, a un nivel de confianza de 95% con un error tipo I de 0.05

El validar 1.1 calcula el número de replicas necesarias para detectar alguna diferencia predeterminada entre dos medias basadas en el estadístico de prueba F y se cumple:

$$F_{0.05} > \frac{S_t^2}{W^2} \quad (18)$$

El validar 1.1 asume  $F_{0.05} \cong 1$  para todos los niveles de concentración a excepción del blanco por lo tanto  $1 > \frac{S_t^2}{W^2}$  que es lo mismo que  $\frac{S_t^2}{W^2} < 1$

Despejando tenemos:  $S_t^2 < W^2$  es decir:  $S_t < W$

Esto implica que en la practica analítica todos los valores de **St** son menores que los valores fijados como meta (**W**). Si los valores de **St** no son mayores que el valor fijado como meta, entonces se ha obtenido la precisión requerida, designada como **W** y no se necesitan más cálculos.

Para cada método definido se prepararon 6 lotes de muestras conformados así:

(TABLA 1) dos blanco de reactivos (BK1 y BK2), dos estándares de concentración conocida (Ealto, Ebajo), los valores de E se pueden estimar con base en el valor máximo “C” de concentración del analito cubierto por el método y definido en la etapa preliminar de la validación así: Ealto = 0,9\*C; Ebajo = 0,09\*C, dos muestras de agua residuales (M1 y M2), dos muestras adicionadas (M1+ A1), (M2+A2), (donde A1y A2 son adiciones estándar de concentración conocida), estos lotes se corrieron 6 días, se obtuvieron 48 determinaciones por método y se sometieron a tratamiento estadístico<sup>[3,15]</sup>.

**TABLA 1. Soluciones de trabajo para la validación de las técnicas analíticas.**

SOLUCION N°	DESCRIPCIÓN
1 y 2	Determinaciones de testigos BK <sub>1</sub> y BK <sub>2</sub> blanco de reactivos
3	Solución estándar 0.9C mg/L
4	Solución estándar 0,09C
5	Muestra 1 de agua residual concentración baja
6	Muestra 2 de agua residual concentración alta
7	Muestra 1+ adición de estándar 1
8	Muestra 2+ adición de estándar 2

Es importante tener en cuenta que para la preparación de los adicionados, el volumen del estándar a adicionar no debe ser superior al 5% del total de la muestra preparada.

## **2.2.1 Técnicas y Procedimientos**

### **2.2.1.1 Demanda Química de Oxígeno**

**2.2.1.1.1 Principio:** La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

#### **2.2.1.1.2 Equipos y material.**

- ❖ Tubos de digestión: de 16 × 100 mm con tapa rosca y empaque de TFE lavados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20%.
- ❖ Termo reactor TR 420 MERCK: Operar a 150 ± 2°C.
- ❖ Vasos de 50 mL: lavados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20%.
- ❖ Reactivos

**Solución estándar de digestión de Dicromato de Potasio 0.1 N:** A aproximadamente 500 mL de agua destilada agregar 4.903 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, grado estándar primario, previamente secado a 150°C durante 2 horas, 167 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, y 33,3 g de HgSO<sub>4</sub>. Disolver, enfriar a temperatura ambiente y diluir a 1000 mL.

**Reactivo de ácido sulfúrico:** Agregar Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, grado reactivo o técnico, en cristales o en polvo, a una cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en proporción de 5,5 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aproximadamente 545 mL de ácido). Dejar en reposo de 1 a 2 días para que se disuelva el Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Sulfato ferroso de amonio (FAS) 0,05 N:** Disolver 19.6 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada; agregar 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL. Estandarizar esta solución diariamente con una solución estándar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

#### **2.2.1.1.3 Procedimiento**

Tratamiento de muestra: Tomar 2.5 mL de muestra en un tubo de digestión previamente lavado, agregar 1.5 mL de solución de digestión. Agregar cuidadosamente 3.5 mL de reactivo ácido sulfúrico por la pared del tubo de tal manera que se forme una capa de ácido debajo de la mezcla de muestra y solución digestora. Tapar herméticamente los tubos e invertirlos varias veces para mezclar completamente el contenido.

Digestión de la muestra: Colocar los tubos de digestión en el bloque de calentamiento a  $150^\circ\text{C}$ , y dejar en reflujo durante 2 horas usando la tapa de protección en el termo reactor. Enfriar a temperatura ambiente.

Titulación: Transferir a vasos de 50 mL y titular el exceso de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  con FAS utilizando 1 o 2 gotas de indicador de ferroina. Aunque la cantidad de ferroina no es crítica, usar el mismo volumen para todas las titulaciones. Tomar como punto final de la titulación el primer cambio nítido de color azul-verdoso a café-rojizo; el color azul-verdoso puede reaparecer. De la misma manera, realizar la digestión y titulación a un blanco que contenga los reactivos y un volumen de agua destilada.

#### **2.2.1.2 Sólidos suspendidos totales**

**2.2.1.2.1 Principio:** Los sólidos suspendidos se dividen en sedimentables y coloidales, consiste en filtrar la muestra a través de un filtro de fibra de vidrio, secar a  $103\text{-}105^\circ\text{C}$  y posteriormente pesar su contenido.

Tomar una alícuota de muestra que produzca entre 10 y 200 mg de residuo seco. Si se emplean más de diez minutos para completar la filtración, aumentar el tamaño del filtro o disminuir el volumen de muestra;

#### **2.2.1.2.2 Equipos y material**

- ❖ Horno digital (memmert ) calibrado a 104°C
- ❖ Balanza analítica de cuatro cifras decimales (sartorius) calibrada
- ❖ Bomba de vacío (millipore)
- ❖ Agitadores magnéticos y barras agitadoras recubiertas en Teflón
- ❖ Agua destilada
- ❖ Caolín coloidal USP ( United States Pharmacopoeia XIII)
- ❖ Botellas de Polipropileno
- ❖ Aparato completo para filtración, fabricado en acero inoxidable, para membranas o filtros de 47 mm de diámetro, capacidad de 250 mL, para ser utilizado para filtración al vacío, con recipiente receptor de filtrado.
- ❖ Filtros de fibra de vidrio Ref: watman gf/a GF6, diámetro 47 mm.
- ❖ Cápsulas porcelana.
- ❖ Pinzas metálicas para manejo de las cápsulas y de los filtros de fibra de vidrio
- ❖ Desecador
- ❖ Probetas de vidrio.
- ❖ Pipetas
- ❖ Frasco lavador.

#### **2.2.1.2.3 Procedimiento sólidos suspendidos totales**

##### **2.2.1.2.3.1 Preparación del filtro o disco de fibra de vidrio**

- ❖ Marque cada cápsula con un número, de forma consecutiva.
- ❖ Lave el disco con tres porciones sucesivas de 20 mL de agua destilada, medidos con probeta.

- ❖ Coloque el disco sobre el soporte, con el lado rugoso hacia arriba.
- ❖ Deje el vacío durante 1 minuto adicional para secar el disco.
- ❖ Cuidadosamente y con la ayuda de una pinzas, retire el disco y colóquelo dentro de la cápsula correspondiente.
- ❖ Seque el conjunto (cápsula + filtro) en el Horno por 1 hora.
- ❖ Lleve el conjunto a un desecador y deje enfriar hasta temperatura ambiente.
- ❖ Pese y registre el peso del conjunto. Repita el ciclo de secado, enfriado y pesado. Registre el nuevo peso.
- ❖ Mantenga el conjunto en un desecador hasta que se vaya a utilizar.
- ❖ La máxima variación aceptada en el peso del conjunto es de cinco unidades en la cuarta cifra decimal. Si se cumple con este requisito se puede decir que se ha alcanzado peso constante. En caso contrario se debe someter a un nuevo ciclo de secado hasta que se cumpla con el requisito anterior.

#### **2.2.1.2.3.2 Procesamiento de la muestra**

- ❖ Saque del desecador el conjunto correspondiente a la muestra que va a procesar.
- ❖ Instale el disco en el equipo de filtración. Haga vacío en el sistema y fije el disco con una pequeña cantidad de agua destilada.
- ❖ Agite vigorosamente la muestra.
- ❖ De la muestra recién agitada, tome rápidamente una alícuota medida con probeta
- ❖ Filtre el volumen de muestra.
- ❖ Transfiera al filtro todos los sólidos adheridos a las paredes de la probeta por enjuagues con pequeñas cantidades de agua destilada, cada vez.
- ❖ Deje el vacío por un minuto más para retirar el exceso de humedad del filtro.

- ❖ Retire cuidadosamente el disco con ayuda de una pinza. y colóquelo en la cápsula correspondiente.
- ❖ Seque el conjunto en el Horno a 103-105°C, durante 1 hora.
- ❖ Lleve el conjunto a un desecador y deje enfriar hasta temperatura ambiente.
- ❖ Pese y registre el peso del conjunto.
- ❖ Repita el ciclo de secado, enfriado y pesado.
- ❖ Registre el nuevo peso
- ❖ La máxima variación aceptada en el peso del conjunto es de cinco unidades en la cuarta cifra decimal.
- ❖ Si se cumple con este requisito se puede decir que se ha alcanzado peso constante.
- ❖ En caso contrario se debe someter a un nuevo ciclo de secado hasta que se cumpla con el requisito anterior.
- ❖ Tape firmemente los frascos que contienen el residual de cada muestra.
- ❖ Almacene nuevamente.

## **2.2.2 Determinación de la incertidumbre por fuentes individuales**

### **2.2.2.1 Identificación de las fuentes individuales para estimación de la incertidumbre en la demanda química de oxígeno (método de reflujo cerrado-titulación volumétrica)**

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre se debe revisar el procedimiento y preparación de reactivos y así determinar las posibles fuentes para cada técnica analítica.

**Tabla 2** Fuentes individuales para el calculo de la incertidumbre de la DQO

<b>Pesada del dicromato de potasio.</b>
❖ Error máximo en la medición entregado por la Balanza.
❖ Incertidumbre en la calibración de la balanza.
❖ División escala de al balanza.
❖ Dispersión de las mediciones de peso
<b>Estandarización del sulfato ferroso amoniacal volumen de FAS gastado en la estandarización</b>
❖ Tolerancia material volumétrico usado para titular (bureta).
❖ División D de la escala de medición (bureta)
❖ Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico utilizado para titular
❖ Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico utilizado en la titulación)
<b>Titulación del blancos y muestras</b>
❖ Tolerancia material volumétrico usado en la medición del blanco
❖ Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico utilizado para tomar la alícuota
❖ Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico para tomar la alícuota)

### 2.2.2.2 Identificación de las fuentes individuales para la determinación de la incertidumbre de los sólidos suspendidos totales

Las posibles fuentes de incertidumbre para los sólidos suspendidos son las siguientes:

**Tabla 3.** Fuentes individuales para el calcula de la incertidumbre de los SST

<b>Pesada inicial y pesada final</b>
❖ error máximo en la medición entregado por la Balanza.
❖ Incertidumbre en la calibración de la balanza.
❖ División escala de al balanza.
❖ Dispersión de las mediciones de peso
<b>Medición de los volúmenes de la muestra</b>
❖ Tolerancia material volumétrico usado para titular (bureta).
❖ División D de la escala de medición (bureta)
❖ Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico utilizado para titular
❖ Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico utilizado en la titulación)

### 3.ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

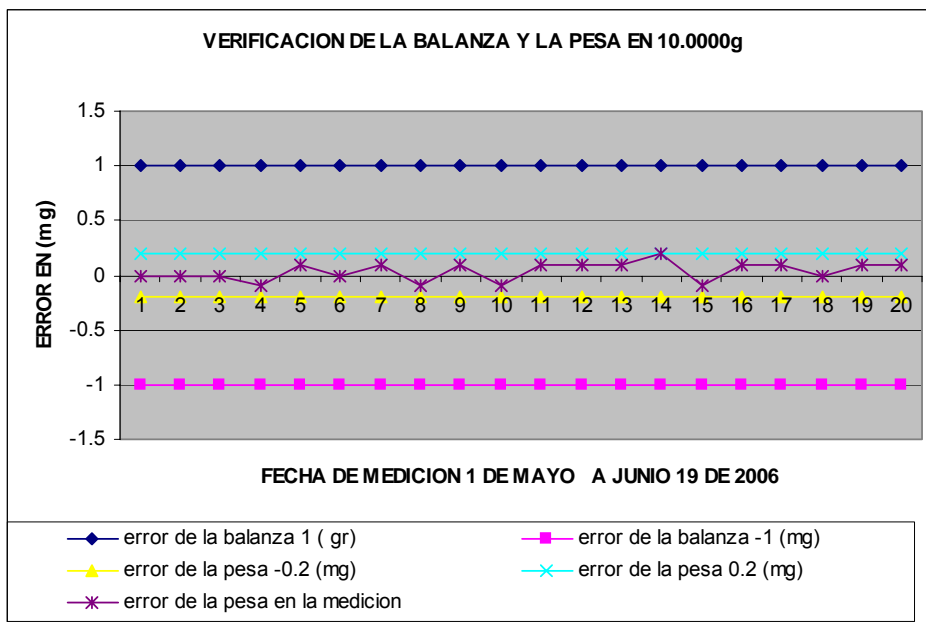
#### 3.1. PREVALIDACION

**3.1.1 Calibración de la Balanza.** La calibración de la balanza fue realizada por la empresa VANSOLIX que tiene un laboratorio acreditado por la superintendencia de industria y comercio, que genero un informe de calibración en el cual indica que el error en las mediciones de la balanza se encuentran dentro de los errores máximos aceptados por la norma técnica colombiana correspondiente “N.T.C. 2013”, el máximo error permitido es 1 (mg).

**3.1.2 Verificación de la Balanza.** Esta verificación se realiza antes de iniciar el pesaje de los reactivos o muestras . La balanza se verificaba con la pesa de 10 g cuyo error máximo permitido es +/- 0.2 mg, los resultados de la verificación se encuentran tabulados en la tabla 4 y en la figura 1 se demuestran que las mediciones de la balanza se encuentran dentro de los errores máximos permitidos.

**Tabla 4** Verificación de la balanza

Mediciones	1	2	3	4	5
Resultados	10.0000	10.0000	10.0000	9.9999	10.0001
Mediciones	11	12	13	14	15
Resultados	10.0001	10.0001	10.0001	10.0002	9.9999
Mediciones	6	7	8	9	10
Resultados	10.0000	10.0001	9.9999	10.0001	9.9999
Mediciones	16	17	18	19	20
Resultados	10.0001	10.0001	10.0000	10.0001	10.0001



**Figura 1** Verificación de la balanza.

**3.1.3 Verificación del Material de Vidrio.** Los resultados obtenidos en la verificación de material de vidrio utilizado para la validación interna de las técnicas de (DQO) Y (SST) están situados dentro de los límites de tolerancia de cada material verificado. El material de vidrio utilizado es clase B, marca BRAND, la presión atmosférica de Bucaramanga en hectopascales (906.59), temperatura 25°C, valor de Z= 1.00393 mL/g.

**3.1.3.1 Resultados de la verificación del material de vidrio.**

El material volumétrico de vidrio se verifico con el procedimiento mencionado en el numeral 2.1.3 estos resultados se encuentran tabulados en la tabla 5, todo el material volumétrico de vidrio verificado permite medir volúmenes dentro de sus tolerancias.

**Tabla 5** Verificación del material de vidrio.

Numero mediciones	bureta 25 ml	Probeta 100 ml	pipeta 2 ml
1	24.9764	99.3071	1.9975
2	24.9809	99.3171	2.0036
3	25.0174	99.3372	1.9966
4	25.0035	99.3393	2.0089
5	24.9744	99.3258	1.9987
6	24.9858	99.3602	2.0087
7	25.0171	99.3694	2.0088
8	24.9838	99.3095	2.0046
9	25.0037	99.3490	2.0053
10	24.9968	99.3796	1.9977
<b>S</b>	<b>0.0160</b>	<b>0.025</b>	<b>0.005</b>
<b>Tolerancia</b>	<b>+/- 0.05</b>	<b>+/-0.75</b>	<b>+/-0.015</b>

**3.1.3 Curvas de Calibración.** se prepararon y realizaron las siguientes curvas de calibración para cada una de las técnicas analíticas a validar.

**3.1.3.1 Curva de Calibración de (DQO)**

Para la curva de calibración de la (DQO) se prepararon los siguientes estándares 0, 32, 50,100,200,300 y 360. mg/L O<sub>2</sub>. pasando un blanco de reactivos la curva de calibración se construyo graficando ( concentración vs mL de FAS gastados),los resultados se encuentran tabulados en la tabla 6.

**Tabla 6** datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de la DQO.

Estándares en mg O <sub>2</sub> /l	Volumen del FAS (ml)
0	0
32	0.20
50	0.30
100	0.65
200	1.25
300	1.90
360	2.25

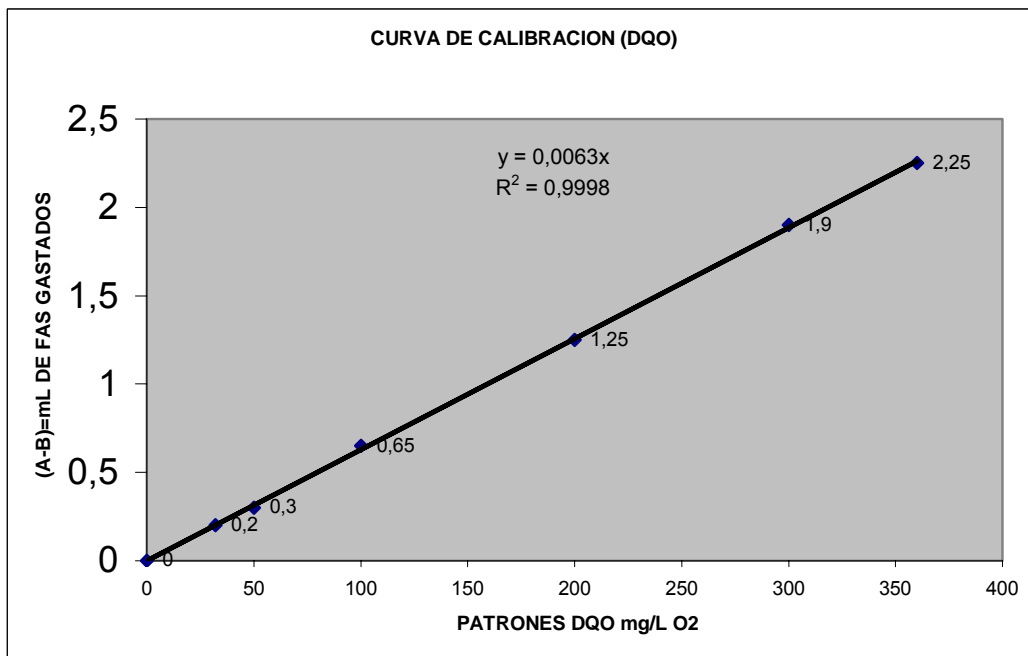
$$\text{DQO como mg O}_2/\text{L} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{mL de muestra}} \quad (19)$$

donde:

A: Volumen de FAS gastados para el blanco (2.7 ml)

B: Volumen de FAS gastados para la muestra

N: Normalidad del FAS (0.05 N)



**Figura 2.** Curva de calibración para el análisis de DQO

### 3.1.3.2 Curva de calibración para (SST)

Para la curva de calibración de la (SST) se prepararon los siguientes estándares 0,10,100,1000,3000,5000,7000,9000,13500 mg/L. pasando un blanco de reactivos la curva de calibración se construyó graficando (concentración vs residuo seco). los resultados se encuentra tabulados en la tabla 7.

**Tabla 7** Datos para construir la curva de calibración de (SST)

Estándares de (SST)mg/l	Residuo final mg
0	0
10	5.4
100	51
1000	100.8
3000	149.4
4000	199.6
7000	355.2
9000	458
13500	682

$$SST = \frac{(A - B) * 1000}{V} \quad (20)$$

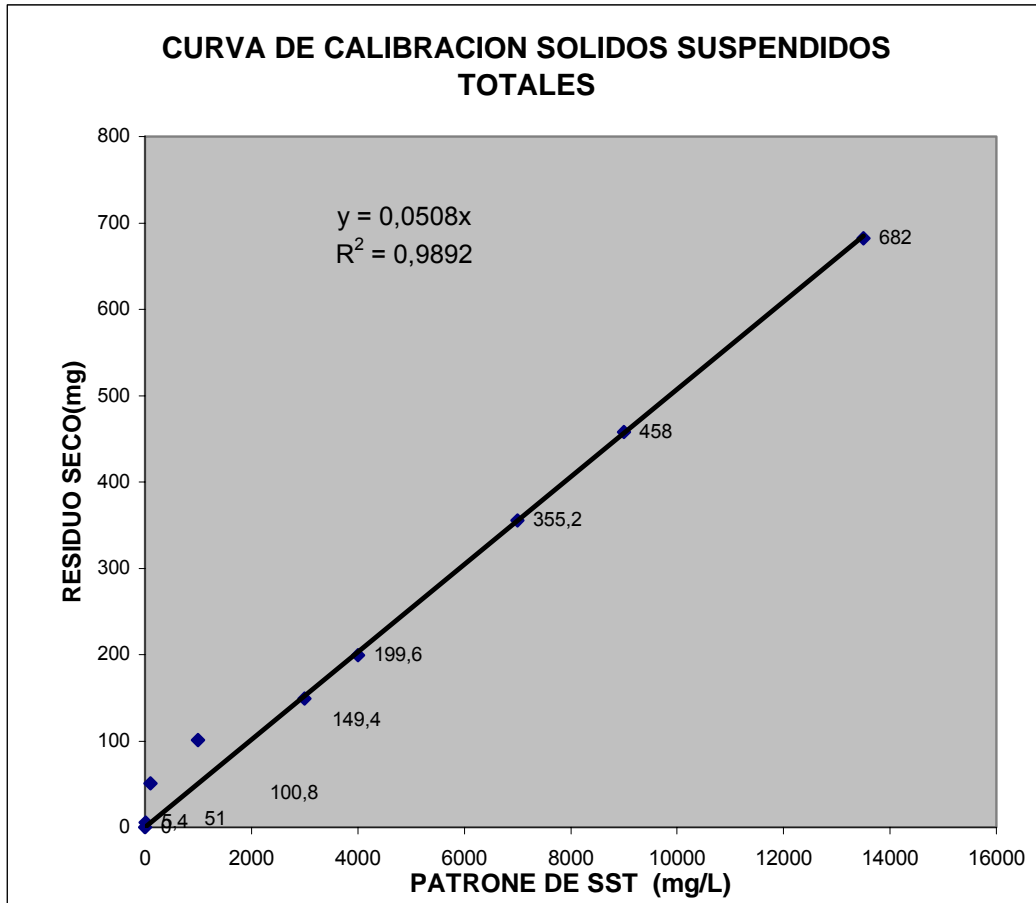
Donde:

SST: Sólidos Suspendidos Totales, en mg/L

A: Peso final del conjunto (filtro + cápsula) con el residuo seco, en mg.

B: Peso inicial del conjunto (filtro + cápsula ), en mg.

V: Volumen de muestra filtrada, en mL. (500 ml para muestra que se encuentre entre (0-100)mg/L , 100 ml para muestras entre (100 – 1000) mg/L y para muestras mayores 50 ml).



**Figura 3** Curva de calibración para el análisis de (SST)

**3.1.4 Linealidad:** se realizó la prueba t de linealidad.

$t_{cal} = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	<b>(21)</b>
--	-------------

Donde  $t_{cal}$  se compara con el valor tabulado para el nivel de confianza deseado (99%) usando una prueba t de dos colas y  $n-2$  grados de libertad y la hipótesis nula es.

$H_0$ : No existe correlación entre  $x$ ,  $y$

Si  $t_{cal} > t_{tab}$ ,  $H_0$  debe rechazarse, es decir existe correlación significativa entre  $x$ ,  $y$ .

**3.1.4.1 Linealidad de la (DQO)** según la curva de calibración la ecuación de curva es:

$Y = 0.0063X$  y el coeficiente de correlación es ( $r=0.9998$ )

Según la ecuación 21 el  $t_{cal} = 117.66$  y el  $t_{tab} = 3.36$  según el Anexo C se concluye  $t_{cal} > t_{tab}$  por tanto se rechaza la hipótesis nula es decir existe correlación significativa entre X y Y

**3.1.4.2 Linealidad de (SST)** según la curva de calibración la ecuación de curva es:

$Y = 0.0508X$  y el coeficiente de correlación es ( $r=0.9948$ )

Según la ecuación 21 el  $t_{cal} = 26.059$  y el  $t_{tab} = 3.00$  según el Anexo C se concluye  $t_{cal} > t_{tab}$  por tanto se rechaza la hipótesis nula es decir existe correlación significativa entre X y Y

### 3.2 Validación

**3.2.1 Validación de la DQO.** El rango de validación de la DQO es de 0 – 400 mg/L O<sub>2</sub> la validación se realizó en el laboratorio ambiental “SIHSA LTDA” las muestras M<sub>1</sub> corresponde planta aguas residuales domesticas tratada de la planta de beneficio CAMPOLLO S.A. y M<sub>2</sub> corresponde a la planta de agua residual industria de AVINSA S.A.

Los resultados de la validación de la DQO se encuentran tabulados en la tabla 8

**Tabla 8** Resultados de la validación de (DQO)

SOLUCIÓN	DÍA 1 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 2 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 3 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 4 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 5 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 6 MG/L O <sub>2</sub>
Bk <sub>1</sub>	8	8	8	9.6	9.6	8
Bk <sub>2</sub>	8	8	6.4	8	8	9.6
0.9C	360	360	360	360	360	352
0.09C	36.8	36.8	35.2	36.8	36.8	35.2
M <sub>1</sub>	88	88	88	80	88	80
M <sub>2</sub>	280	288	280	280	272	272
M <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>	112	104	104	104	104	104
M <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>	296	296	296	288	296	288

Después del tratamiento estadístico realizado por el software avalado por el Instituto Nacional de Salud se encontró una gran media corregida (GMC=U) para todas las pruebas tabulas en la tabla 9.

**Tabla 9.** La gran media corregida (DQO)GMC=U

SOLUCIÓN	DÍA 1 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 2 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 3 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 4 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 5 MG/L O <sub>2</sub>	DÍA 6 MG/L O <sub>2</sub>	GMC= U
Bk <sub>1</sub>	8	8	8	9.6	9.6	8	8.267
Bk <sub>2</sub>	8	8	6.4	8	8	9.6	
0.9C	360	360	360	360	360	352	358.66
0.09C	36.8	36.8	35.2	36.8	36.8	35.2	36.267
M <sub>1</sub>	88	88	88	80	88	80	85.333
M <sub>2</sub>	280	288	280	280	272	272	278.667
M <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>	112	104	104	104	104	104	105.333
M <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>	296	296	296	288	296	288	293.333

**3.2.1.1 Rango experimental de Trabajo:** El rango experimental de trabajo se definió durante la validación por tanto el RET es 11.03– 360 . mg/L O<sub>2</sub>

**3.2.1.2 Límite de detección.** El límite de detección se determino mediante el análisis de un estándar 12 veces.( blanco enriquecido) para la determinación de este blanco enriquecido se disminuyeron las concentraciones del FAS (0.01N) y las del dicromato de potasio (0.05N).

**3.2.1.2.1 Límite de Detección de la (DQO).** El límite de detección de la DQO se determino analizando un estándar de 8 mg/L O<sub>2</sub>. 12 veces, los datos se encuentran tabulados en la tabla 10

**Tabla 10** Límite de detección de la DQO.

MUESTRAS N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DQO en mg/l	8	8	8	8	8	6.4	9.6	8	9.6	8	8	9.6

$$LD = C_{PROM} + 3 \cdot s \quad (22)$$

Donde:

$C_{PROM}$  = concentración promedio

s = la desviación estándar de los resultados obtenidos para los 12 estándares

El límite de detección para la (DQO) es:

La concentración promedio es 8.26 la desviación estándar es 0.92

$$LD = 11.03 \text{ mg/L O}_2$$

**3.2.1.3 Limite de Cuantificación.** El límite de cuantificación se determino utilizando la formula

$$LC = C_{PROM} + 10 \cdot s \quad (23)$$

**3.2.1.3.1 Limite de Cuantificación de la (DQO)**

$$LC = 17.46 \text{ mg/L O}_2$$

**3.2.1.4 Precisión.** Para la determinación de la precisión del método se verifican si las desviaciones estándar son aceptadas. Tabla 11.

**TABLA 11** Prueba para verificar si las desviaciones estándar son aceptables.

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES									
Valor mínimo de interés para el parámetro									
En cuestión:	40		BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo			Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
			0.9238	3.2660	0.8262	4.1312	3.2660	6.0222	4.1312
St <sup>2</sup> = Se <sup>2</sup> + Sd <sup>2</sup>			1.7067	10.6667	0.6827	17.0667	10.6667	36.2667	17.0667
St			1.3064	3.2660	0.8262	4.1312	3.2660	6.0222	4.1312
Concentración (GMC)			8.2667	358.6667	36.2667	85.3333	105.3333	278.6667	293.3333
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC		0.4133	17.9333	1.8133	4.2667	5.2667	13.9333	14.6667
	0.25 X VMI		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000
W			10.0000	17.9333	10.0000	10.0000	10.0000	13.9333	14.6667
St < W ?			SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

**3.2.1.5 Coeficiente de Variación.** A partir de las verificaciones de las desviaciones estándar se determina el coeficiente de variación para cada nivel de concentración

**Tabla 12** Coeficiente de Variación

	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
CV	11.1	0.91	2.26	4.84	3.09	2.16	1.40

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} * 100 \quad (24)$$

Según la tabla 12 el coeficiente de variación del método es 11.1 que corresponde a los blancos donde hay una máxima variabilidad

### 3.2.1.6 Exactitud

La exactitud se cálculo mediante el análisis de los adicionados ( $M_1 + A_1$  y  $M_2 + A_2$ ) durante seis días. Los datos se encuentran tabulados en la tabla 13.

**Tabla 13** Adicionados

ADICIONADO	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	C <sub>EXP.</sub> mg/L O <sub>2</sub>	C <sub>TEÓRICA</sub> mg/L O <sub>2</sub>
$M_1 + A_1$	112	104	104	104	104	104	105.333	106.067
$M_2 + A_2$	296	296	296	288	296	288	293.33	289.734

Para la preparación de los adicionados se utilizó una muestra patrón de biftalato de potasio de concentración 500 mg/L O<sub>2</sub>. se utilizo 50 ml de esta solución y se llevo a 1000ml con las muestras  $M_1$  y  $M_2$ .

Con los datos de la tabla 12 se encontró que la recuperación para los adicionados ( $A_1$  y  $A_2$ ) es satisfactoria según la guía operativa gems agua, donde dice que es necesario demostrar que el promedio de las recuperaciones

no difieren significativamente( con un nivel de probabilidad del 0.05%) es decir del 95-105 % de la recuperación esperada, d.

$$d = v(SM - U) / \sqrt{v + V} \quad (25)$$

Donde:

$v$  = es el volumen del adicionado

$V$  = es el volumen de la muestra

$SM$  = concentración de muestra adicionada

$U$  =concentración de la muestra natural

De acuerdo a la formula la recuperación esperada o teórica y la experimental para la adiciones es la siguiente:

$$A_1 = d = 20.733 \quad R = 20.00$$

$$A_2 = d = 11.067 \quad R = 14.667$$

La recuperación promedio(experimental)  $R$  es aceptable si  $0.95 \leq \frac{R}{d} \leq 1.05$ .

Donde  $\frac{R}{d}$  para las adiciones  $A_1$  y  $A_2$  es 0.96 y 1.325 nótese que la segunda recuperación no se encuentra en el rango aceptable pero la guía operativa gems agua, también establece un criterio de aceptación cuando no se encuentra en el rango, el criterio es el siguiente:

$$R \geq 0.95d - \frac{s * tm - 1}{\sqrt{m}} \quad (\text{para } \frac{R}{d} \leq 0.95) \quad (26)$$

$$R \leq 1.05d + \frac{s * tm - 1}{\sqrt{m}} \quad (\text{para } \frac{R}{d} \geq 1.05) \quad (27)$$

donde  $s$  es la desviación estándar de los adicionados = 4.1312

$t_{m-1}$  =t student = 2.01 (ANEXO C,D)

$m$  el número de mediciones = 6

Según este criterio la recuperación es aceptable por la ecuación 27 ecuación donde recuperación  $R$  (14.667)  $\leq$  15.01032.

### 3.2.1.7 Análisis de la varianza

Este cálculo identifica las diferentes fuentes de variabilidad y permite estimar la desviación estándar total. Se trata de una operación estadística normalizada, el análisis de la varianza se utiliza para obtener dos parámetros estadísticos, las medias cuadráticas intraserie e interseries,  $M_0$  y  $M_1$ , respectivamente. A continuación, se comparan las medias cuadráticas para determinar si  $M_1$  es significativamente mayor que  $M_0$ , es decir, si hay una fuente de error interseries estadísticamente significativa. Los resultados de un análisis de la varianza se presentan, En la Tabla 14

**Tabla 14** Anova .

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS
Errores entre lotes	$SQ_e = \sum L^2 / n - (\sum L)^2 / n * m$	Ne= m-1	$Se^2 = SQ_e / Ne$
Errores dentro lotes	$SQ_d = \sum X^2 - \sum L^2 / n$	Nd= m(n-1)	$Sd^2 = SQ_d / Nd$
Error total	$SQ_t = \sum X^2 - (\sum L)^2 / n * m$	Nt= Ne +Nd	$St^2 = Se^2 + Sd^2$

Para las validación de las técnicas se tiene L columnas, n número de replicas m número de lotes solo en el caso de los blancos hay dos replicas y para el resto de los resultados hay 1 replica y 6 lotes. X es el valor de la suma de los datos.

**Tabla 15** Análisis de varianza :fuentes de variabilidad (DQO)

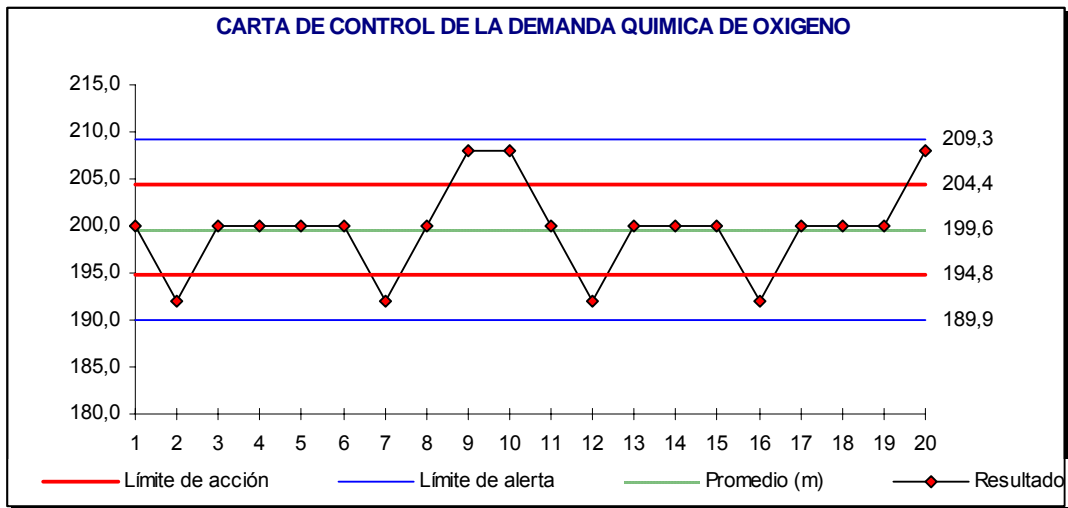
	SUMA DE LOS CUADRADOS			GRADOS DE LIBERTAD			CUADRADOS MEDIOS	
	Entre lotes SQ <sub>1</sub>	Dentro lotes SQ <sub>0</sub>	Total SQ <sub>t</sub>	Entre lotes N <sub>1</sub>	Dentro lotes N <sub>0</sub>	Total N <sub>t</sub>	Entre lotes M <sub>1</sub>	Dentro lotes M <sub>0</sub>
TESTIGO 1y 2	4.2667	5.1200	9.3867	5	6	11	0.8533	0.0000
E0.9C	53.333	0.000	53.333	5	0	5	10.6667	---
E0.09C	3.4133	0.0000	3.4133	5	0	5	0.6827	---
M1	85.333	0.0000	85.3333	5	0	5	17.0667	---
M2	181.333	0.0000	181.333	5	0	5	36.2667	---
M1+ A1	53.333	0.0000	53.333	5	0	5	10.6667	---
M2+A2	85.3333	0.0000	85.333	5	0	5	17.0667	---

### 3.2.1.8 Cartas de Control (DQO)

Se construyo a partir de un análisis de un patrón 200 mg/L O<sub>2</sub> los datos se encuentran tabulados en la tabla 16

**Tabla 16** Carta de control de la (DQO)

Patrón de 200 mg/l o <sub>2</sub>	200	192	192	200	200	200	200	208	208	200
Medidas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Patrón de 200 mg/l o <sub>2</sub>	200	192	200	200	200	192	200	200	200	208
Medidas	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20



**Figura 4.** Carta de control (DQO)

límite de acción = el promedio mas 2 veces la desviación estándar

límite de alerta = el promedio mas 3 veces la desviación estándar

**3.2.2. Validación de los Sólidos Suspendidos Totales (SST)** El rango de validación de la (SST) es de 0 -10000 mg/L , la validación se realizo en el laboratorio ambiental "SIHSA LTDA" las muestras  $M_1$  corresponde planta aguas residuales industriales de la planta de beneficio CAMPOLLO S.A. y  $M_2$  corresponde a la planta de agua residual industrial cruda de TRANSEJES S.A. los resultados de la validación de la SST se encuentran tabulados en la tabla 17

**Tabla 17** Resultados de la validación de (SST)

SOLUCIÓN	DÍA 1 mg/L	DÍA 2 Mg/L	DÍA 3 mg/L	DÍA 4 mg/L	DÍA 5 mg/L	DÍA 6 mg/L
Bk <sub>1</sub>	10	10	10	10	9.8	9.2
Bk <sub>2</sub>	10.4	11.6	10.8	10.4	10.8	10
0.9C	8994	8996	9044	9040	9020	8998
0.09C	896	906	904	898	896	906
M <sub>1</sub>	2004	1994	2008	2008	2004	2008
M <sub>2</sub>	5104	5098	5106	5108	5120	5106
M <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>	2410	2450	2410	2408	2420	2416
M <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>	5354	5358	5356	5348	5356	5352

Después del tratamiento estadístico realizado por el software avalado por el Instituto Nacional de Salud se encontró una gran media corregida (GMC=U) para todas las pruebas tabulas en la tabla 18.

**Tabla 18.** La gran media corregida (SST) GMC=U

SOLUCIÓN	DÍA #1 MG/L	DÍA #2 MG/L	DÍA #3 MG/L	DÍA #4 MG/L	DÍA #5 MG/L	DÍA #6 MG/L	GMC = U MG/L
Bk <sub>1</sub>	10	10	10	10	9.8	9.2	10.283
Bk <sub>2</sub>	10.4	11.6	10.8	10.4	10.8	10	
0.9C	8994	8996	9044	9040	9020	8998	9015.333
0.09C	896	906	904	898	896	906	901.000
M <sub>1</sub>	2004	1994	2008	2008	2004	2008	2004.333
M <sub>2</sub>	5104	5098	5106	5108	5120	5106	5107.000
M <sub>1</sub> +A	2410	2450	2410	2408	2420	2416	2419.00
M <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>	5354	5358	5356	5348	5356	5352	5354.000

**3.2.2.1 Rango experimental de Trabajo:** El rango experimental de trabajo se definió durante la validación por tanto el RET es 12.08 – 10000. mg/L

**3.2.2.2 Límite de Detección.** El limite de detección de la SST se determino analizando un estándar de 10 mg/L 12 veces, los datos se encuentran tabulados en la Tabla 19

Tabla 19 Límite de detección de la SST.

SOLUCION Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>SST en mg/L</b>	10	10.4	10.4	11.6	10	10	10	10.4	9.8	10.8	9.2	10

**3.2.2.2.1 Límite de Detección para los(SST)**

La concentración promedio es 10.28 la desviación estándar es 0.60 utilizando la Ecuación 22

LD =12.08 mg/L

### 3.2.2.3 Límite de cuantificación (SST).

El límite de cuantificación se determino utilizando la Ecuación 23

LC= 16.3 mg/L

### 3.2.2.4 Precisión.

Para la determinación de la precisión del método se verifican si las desviaciones estándar son aceptadas. Tabla 20

**Tabla 20** Prueba para verificar si las desviaciones estándar son aceptables

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES									
Valor mínimo de interés para el parámetro									
En cuestión:	1000		BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo			Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
			0.5802	22.7215	4.8580	5.4283	15.8367	7.2388	3.5777
St <sup>2</sup> = Se <sup>2</sup> + Sd <sup>2</sup>			0.7400	516.2667	23.6000	29.4667	250.8000	52.4000	12.8000
St			0.8602	22.7215	4.8580	5.4283	15.8367	7.2388	3.5777
Concentración (GMC)			10.2833	9015.3333	901.0000	2004.3333	2419.0000	5107.0000	5354.0000
W (meta a alcanzar)		0.05 X GMC	0.5142	450.7667	45.0500	100.2167	120.9500	255.3500	267.7000
		0.25 X VMI	250.0000	250.0000	250.0000	250.0000	250.0000	250.0000	250.0000
W			250.0000	450.7667	250.0000	250.0000	250.0000	255.3500	267.7000
St < W ?			SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

### 3.2.2.5 Coeficiente de variación (SST)

Con los datos de la tabla 21 se calcula el coeficiente de variación de las concentraciones mg/L como lo indica la ecuación 23.

**Tabla 21** Coeficiente de variación (SST)

	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
CV	5.64	0.25	0.53	0.27	0.65	0.14	0.066

Según la tabla 21 el coeficiente de variación del método es 5.64 que corresponde a los blancos donde hay una máxima variabilidad

### 3.2.2.6 Exactitud.

La exactitud se calculo mediante el análisis de los adicionados ( $M_1 + A_1$  y  $M_2 + A_2$ ) durante seis días. Los datos se encuentran tabulados en la tabla 19 .

**Tabla 22** Adicionados (SST)

ADICIONADO	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	C <sub>EXP.</sub> mg/L O <sub>2</sub>	C <sub>TEÓRICA</sub> mg/L O <sub>2</sub>
$M_1 + A_1$	2410	2450	2410	2408	2420	2416	2419	2404.1163
$M_2 + A_2$	5354	5358	5356	5348	5356	5352	5354	5351.6500

Para la preparación de los adicionados se preparo una muestra patrón de caolín USP de 1000 mg/L. se utilizo 50 ml y se llevo a 1000ml con muestra  $M_1$  y  $M_2$ .

Con los datos de la tabla 22 se encontró que la recuperación para los adicionados ( $A_1$  y  $A_2$ ) de los (SST) es satisfactoria según la guía operativa gems agua.

De acuerdo a la formula la recuperación esperada o teórica y la experimental para la adicciones es la siguiente:

$$A_1 = d = 399.7833 \quad R = 414.667$$

$$A_2 = d = 244.3500 \quad R = 247$$

Donde  $\frac{R}{d}$  para las adicciones  $A_1$  y  $A_2$  es 1.03 y 1.01 se encuentran en el rango aceptable para las adicciones.

Según estos criterios la exactitud  $A_1$  es de 103 % y la exactitud de  $A_2$  es de 101 %.

**Tabla 23** Análisis de varianza fuentes de variabilidad

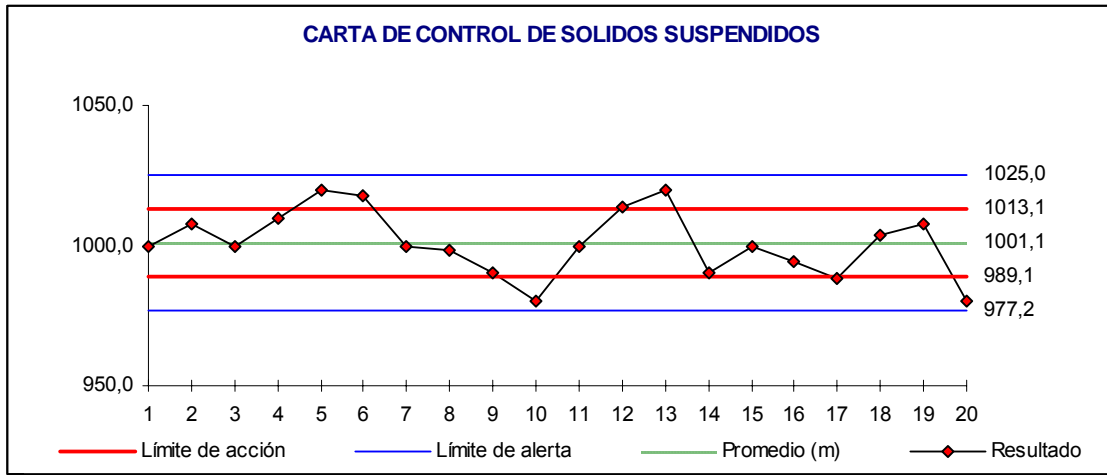
	SUMA DE LOS CUADRADOS			GRADOS DE LIBERTAD			CUADRADOS MEDIOS	
	Entre lotes SQ <sub>t</sub>	Dentro lotes SQ <sub>o</sub>	Total SQ <sub>t</sub>	Entre lotes N <sub>1</sub>	Dentro lotes N <sub>o</sub>	Total N <sub>t</sub>	Entre lotes M <sub>1</sub>	Dentro lotes M <sub>o</sub>
TESTIGO 1y 2	2.0167	2.0200	4.0367	5	6	11	0.4033	0.3366
E0.9C	2581.333	0.0000	2581.3333	5	0	5	516.2667	---
E0.09C	118.0000	0.0000	118.0000	5	0	5	23.6000	---
M1	147.3333	0.0000	147.3333	5	0	5	29.4667	---
M2	262.0000	0.0000	262.0000	5	0	5	52.4000	---
M1+ A1	1254.0000	0.0000	1254.0000	5	0	5	250.8000	---
M2+A2	64.0000	0.0000	64.0000	5	0	5	12.8000	---

3.2.2.7 Carta de control de los sólidos suspendidos totales.

Se construyó a partir de de un patrón de 1000 mg/L, los datos se encuentran tabulados en la tabla 24

**Tabla 24** Datos carta de control (SST)

Patrón de 200 mg/l o <sub>2</sub>	1000	1008	1000	1010	1020	1018	1000	998	990	980
Medidas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Patrón de 200 mg/l o <sub>2</sub>	1000	1014	1020	990	1000	994	988	1004	1008	980
Medidas	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20



**Figura 5** Carta de control (SST)

límite de acción = el promedio más 2 veces la desviación estándar

límite de alerta = el promedio más 3 veces la desviación estándar

### 3.3 CALCULO DE LA INCERTIDUBRE.

Las fuentes de incertidumbre se identificaron en la parte experimental, el cálculo de las incertidumbres estándares, las incertidumbres combinadas  $U_c$  parciales, las incertidumbres estándares relativas IER parciales, la incertidumbre combinada final  $U_c$  y la incertidumbre expandida  $U$ , Relacionadas con la metodología se calculan a continuación.

#### 3.3.1 Cálculo de la incertidumbre (DQO).

##### 3.3.1.1 Cálculo de las incertidumbre estándar relativas de las fuentes individuales para la demanda química de oxígeno

**Tabla 25** Cálculo de la incertidumbre estándar relativa para la pesada del dicromato.

Fuente de Incertidumbre	Obtención del valor numérico
<b>Pesada del dicromato de potasio <math>K_2Cr_2O_7</math></b>	
<b>Error máximo en la medición entregado por la balanza.</b> con base en calibración externa trazable al Sistema Internacional de Medidas. En el certificado de calibración emitido por Vansolix reporta como error máximo $E = 0.001$ la incertidumbre estándar se calcula así:	$U_1 = E / (3)^{1/2}$ , $U_1 = 0.001 / \sqrt{3} = 5.7 \cdot 10^{-4}$
<b>Incertidumbre en la calibración</b> Incertidumbre $\mu$ declarada en el certificado de calibración la incertidumbre estándar se calcula así:	$U_2 = \mu / (3)^{1/2} = 0.00012 / \sqrt{3} = 0.000069$
<b>División de escala de aparato</b> la división de escala de la balanza $D = 0.0001g$ la incertidumbre estándar se calcula así:	$U_3 = [D] / (3)^{1/2} = 0.0001 / \sqrt{3} = 0.000057$
<b>Dispersión de las mediciones de peso</b> Se establece esta contribución a través de la desviación estándar (s) de un grupo de $n = 10$ mediciones de una pesa, la Incertidumbre estándar se calcula así:	$U_4 = s / (n)^{1/2} = 4.05 \cdot 10^{-8} / \sqrt{10} = 1.56 \cdot 10^{-8}$
<b>Incertidumbre combinada para el peso del Dicromato.</b> se combinan todas la anteriores Incertidumbre estándar, se calcula así:	<b>Uc 1 (peso dicromato) =</b> $[ (u_1)^2 + (u_2)^2 + (u_3)^2 + (u_4)^2 ]^{1/2}$ $[(5.7 \cdot 10^{-4})^2 + (0.000069)^2 + (0.000057)^2 + (1.56 \cdot 10^{-8})^2]^{1/2} = 0.00057$

<b>Incertidumbre Estándar Relativa en el peso Del dicromato IER 1 (peso dicromato) = <math>Uc\ 1 / x</math></b> Donde x es el peso de dicromato tomado para valorar el FAS, se cacula asi:	<b>IER1= <math>Uc1/x = 0.00057/4.903= 0.00011</math></b>
---	--

Otra fuente importante es la estandarización del sulfato ferroso amoniacal a continuación se relacionan los pasos a seguir para calcular la incertidumbre estándar relativa de la estandarización del sulfato ferroso amoniacal los datos se encuentran en la tabla 26

**Tabla 26.** cálculo de la incertidumbre estándar relativa de la estandarización del FAS

Fuente de Incertidumbre	Obtención del valor numérico
<b>Estandarización del Sulfato Ferroso Amónico (FAS)</b>	
<b>Volumen gastado de FAS en su estandarización</b>	
<b>Tolerancia material volumétrico usado para titular (bureta)</b> esta tolerancia se obtiene del valor T especificado en el material volumétrico: T = +/-0.03 Incertidumbre estándar $u7 = T / (3)^{1/2}$ Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular	$U7= 0.03 / \sqrt{3} = 0.017$
<b>División D de la escala de medición</b> División D de la escala de bureta = 0.05 Incertidumbre estándar $u8 = D / (3)^{1/2}$	$U8=0.05 / \sqrt{3} = 0.028$
<b>Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico utilizado para titular</b> Se obtiene esta contribución a partir una variación estimada en la temperatura de $X=5^{\circ}C$ , del coeficiente de expansión de volumen para el agua $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ y el volumen del material volumétrico utilizado $x=25 \text{ ml}$ . Incertidumbre estándar $u9 = [x \cdot X \cdot 2 \cdot 10^{-4}] / (3)^{1/2}$ Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular.	$U9=(5 \cdot 25 \cdot 2 \cdot 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0.014$
<b>Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico utilizado En la titulación)</b> Esta incertidumbre se obtiene a través de la desviación estándar (s) calculada a partir de la verificación (n=10 mediciones) en el laboratorio del volumen del material volumétrico usado( bureta). Incertidumbre estándar $u10 = s / (n)^{1/2}$	$U10= 0.0160 / \sqrt{10} = 0.005$
<b>Incertidumbre combinada para el volumen gastado de FAS</b> se combina todas la incertidumbre anteriores así = $Uc\ 2 \text{ (Vol. FAS)} = [(u7)^2 + (u8)^2 + (u9)^2 + (u10)^2]^{1/2}$	<b>Uc2= <math>((0.017)^2 + (0.028)^2 + (0.014)^2 + (0.005)^2)^{1/2} = 0.034</math></b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para el Volumen gastado de FAS</b> <b>IER 2 (Vol. FAS) = <math>Uc\ 2 / x</math></b> Donde x es el volumen del material volumétrico utilizado	<b>IER 2 (Vol. FAS) = <math>0.034/25=0.0013</math></b>

<b>Incertidumbre en el peso del dicromato</b>	
<b>Incertidumbre Estándar Relativa en el peso de dicromato</b> IER 3 (peso Dicromato) = IER 1 ya se calculo	<b>IER3=0.00011</b>
<b>Incertidumbre combinada para la estandarización del FAS.</b> Se combinan todas las incertidumbres estandar relativas en la estandarización del FAS : <b>Uc 3 (conc. FAS) = [ (IER 2)<sup>2</sup> + (IER 3)<sup>2</sup> ]<sup>1/2</sup> * C</b> Donde C es la concentración determinada para el FAS en la titulación con dicromato	<b>Uc3=((0.0013)<sup>2</sup> + (0.00011)<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> * 0.05 =0.000065</b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para la estandarización del FAS</b> <b>IER 4 (conc. FAS) = Uc 3 / C=0.0013</b> Donde C es la concentración determinada para el FAS en la titulación.	<b>IER 4 (conc. FAS) = Uc 3 / C=0.0013</b>

**Tabla 27.** Calculo de la incertidumbre estándar relativa de la titulación de blancos y muestras

<b>Fuente de Incertidumbre</b>	<b>Obtención del valor numérico</b>
<b>Titulación de blancos y muestras</b>	
<b>Medición del volumen del blanco</b>	
<b>Tolerancia material volumétrico usado en la medición del blanco.</b> Esta tolerancia se obtiene del valor T especificado en el material volumétrico (pipeta de 2 ml T=0.015 Incertidumbre estándar $u_{11} = T / (3)^{1/2}$ Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular.	$U_{11}=0.015 / \sqrt{3} =0.0086$
<b>Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico utilizado para tomar la alícuota</b> Se obtiene esta contribución a partir una variación estimada en la temperatura de $5=X^{\circ}\text{C}$ , del coeficiente de expansión de volumen para el agua $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y el volumen del material volumétrico utilizado para tomar la alícuota 2.5ml (x). Incertidumbre estándar $u_{12} = [ x \cdot X \cdot 2 \cdot 10^{-4} ] / (3)^{1/2}$ Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular.	$U_{12} = (5 \cdot 2.5 \cdot 2 \cdot 10^{-4}) / \sqrt{3} =0.0014$
<b>Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico para tomar la alícuota)</b> Esta incertidumbre se obtiene a través de la desviación estándar (s) 0.005 calculada a partir de la verificación (n=10 mediciones) en el laboratorio del volumen del material volumétrico usado para medir la muestra. Incertidumbre estándar $u_{13} = s / (n)^{1/2} =$	$U_{13}=0.005 / \sqrt{10} = 0.0015$
<b>Incertidumbre combinada para la medición del blanco</b> se combinan toda la anteriores incertidumbres estandar asi: <b>Uc 4 (vol. Blanco) = [ (u11)<sup>2</sup> + (u12)<sup>2</sup> + (u13)<sup>2</sup> ]<sup>1/2</sup></b>	<b>Uc 4 (vol. Blanco) = ((0.086)<sup>2</sup>+(0.014)<sup>2</sup>+ (0.0015)<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> = 0.087</b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para la Medición del blanco</b> <b>IER 5 (vol. blanco) = Uc 4 / x =</b> Donde x es el volumen del material volumétrico utilizado para tomar la alícuota	<b>IER 5 (vol. blanco) = 0.087/2.5=0.034</b>

<b>Titulación del blanco con el FAS</b>	
<b>Incertidumbre combinada para la titulación del blanco</b> para la titulación del blanco se utilizaron los mismos equipos usados en la titulación del FAS, entonces: <b>Uc 5 (Tit. Blanco) = Uc 2</b>	<b>Uc 5 (Tit. Blanco) = Uc 2=0.034</b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para la titulación del blanco</b> para la titulación del blanco se utilizaron los mismos usados para la titulación del FAS, entonces: <b>IER 6 (Tit. Blanco) = IER 2</b>	<b>IER 6 (Tit. Blanco) = IER 2=0.0013</b>
<b>Medición del volumen de la muestra</b>	
<b>Incertidumbre combinada para la medición del volumen de la muestra.</b> la medición del volumen de la muestra se realizó con el mismo material volumétrico (o equivalente) utilizado en la medición del volumen de blanco, entonces: <b>Uc 6 (Vol. Muestra) = Uc 4=</b>	<b>Uc 6 (Vol. Muestra) = Uc 4=0.087</b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para la medición del volumen de la muestra</b> la medición del volumen de la muestra se realizó con el mismo material volumétrico (o equivalente) utilizado en la medición del volumen de blanco, entonces: <b>IER 7 (Vol. Muestra) = IER 5</b>	<b>IER 7 (Vol. Muestra) = IER 5=0.034</b>
<b>Titulación de la muestra con el FAS</b>	
<b>Incertidumbre combinada para la titulación de la muestra</b> la titulación de la muestra se realizó con el mismo material volumétrico (o equivalente) utilizado en la titulación de blanco, entonces: <b>Uc 7 (Tit. muestra) = Uc 5</b>	<b>Uc 7 (Tit. muestra) = Uc 5=0.034</b>
<b>Incertidumbre Estándar Relativa para la Titulación de la muestra</b> Si la titulación de la muestra se realizó con el mismo material volumétrico (o equivalente) utilizado en la titulación de blanco, entonces: <b>IER 8 (Tit. muestra) = IER 6=</b>	<b>IER 8 (Tit. muestra) = IER 6=0.0013</b>
<b>Incertidumbre en la concentración del FAS</b>	
<b>Incertidumbre Estándar Relativa en la Concentración del FAS</b> <b>IER 9 (Conc. FAS) = IER 4</b>	<b>IER 9 (Conc. FAS) = IER 4=0.0013</b>

### 3.3.1.2 Cálculo de la incertidumbre combinada total

$$Uc_{total} = ((IER 5)^2 + (IER 6)^2 + (IER 7)^2 + (IER 8)^2 + (IER 9)^2)^{1/2}$$

$$Uc_{total} = ((0.034)^2 + (0.0013)^2 + (0.034)^2 + (0.0013)^2 + (0.0013)^2)^{1/2} = 0.048$$

Se utilizan las Incertidumbres Estándar Relativas porque el cálculo final para obtener la demanda química de oxígeno involucra un cociente.

### **3.3.1.3 Cálculo de la incertidumbre expandida del método**

$$U_{\text{exp mét}} = \pm 2 * U_{\text{Ctotal}} = 2*0.048 = 0.096$$

### **3.3.1.4 Cálculo de la incertidumbre expandida en la medición (en la concentración del analito)**

$U = C \text{ mg/L} * U_{\text{exp mét}}$ , en donde C es el valor de la demanda química de oxígeno determinado en el proceso analítico.

### **3.3.1.5 Expresión del resultado final**

Expresión del resultado:  $C \pm U \text{ mg/L}$ , donde C es el valor de la demanda química de oxígeno determinada en el proceso analítico.

### 3.3.2 Cálculo de la incertidumbre (SST)

#### 3.3.2.1 Cálculo de las incertidumbre estándar relativas de las fuentes individuales para los sólidos suspendidos totales.

**Tabla 28.** Cálculo de la incertidumbre estándar relativa para la pesada inicial y final

Fuente de Incertidumbre	Obtención del valor numérico
<b>Incertidumbre en las mediciones de la balanza</b>	
<b>Error máximo en la medición entregado por la balanza.</b> con base en calibración externa trazable al Sistema Internacional de Medidas. En el certificado de calibración emitido por Vansolix reporta como error máximo E =0.001 g la incertidumbre estándar se calcula así:	$u1 = E / (3)^{1/2} = U1 = 0.001g / \sqrt{3} = 5.7 \cdot 10^{-4}$
<b>Incertidumbre en la calibración</b> Incertidumbre $\mu$ declarada en el certificado de calibración Calcular la incertidumbre estándar así: $U2 = \mu / (3)^{1/2}$	$U2 = \mu / (3)^{1/2} = 0.00012 / \sqrt{3} = 0.000069$
<b>División de escala de aparato</b> Establecer la división de escala de la balanza D y calcular la incertidumbre estándar así: $U3 = D / (3)^{1/2}$	$U3 = D / (3)^{1/2} = 0.0001 / \sqrt{3} = 0.000057$
<b>Dispersión de las mediciones de peso</b> Se establece esta contribución a través de la desviación estándar (s) de un grupo de n = 10 mediciones de una pesa, la Incertidumbre estándar se calcula así: $u4 = s / (n)^{1/2}$	$U4 = 4.05 \cdot 10^{-8} / \sqrt{10} = 1.56 \cdot 10^{-8}$
<b>Incertidumbre combinada para el pesada inicial =</b> $Uc\ 1\ (pesada\ inicial) = [ (u1)^2 + (u2)^2 + (u3)^2 + (u4)^2 ]^{1/2}$  <b>Incertidumbre combinada para el pesada final</b> $Uc\ 1\ (pesada\ inicial) = Uc2(pesada\ final) = [ (u1)^2 + (u2)^2 + (u3)^2 + (u4)^2 ]^{1/2}$	$Uc\ 1\ (pesada\ inicial) = [ (u1)^2 + (u2)^2 + (u3)^2 + (u4)^2 ]^{1/2} = [(5.7 \cdot 10^{-4})^2 + (0.000069)^2 + (0.000057)^2 + (1.56 \cdot 10^{-8})^2]^{1/2} = 0.00057$ $Uc\ 2\ (pesada\ final) = [ (u1)^2 + (u2)^2 + (u3)^2 + (u4)^2 ]^{1/2} = 0.00057$
<b>Incertidumbre estándar relativa pesada inicial =</b> $IER\ 1\ (pesada\ inicial) = Uc\ 1 / x$ Donde x es el peso utilizado en la verificación de la balanza <b>Incertidumbre estándar relativa pesada= final</b> $IER\ 2\ (pesada\ final) = Uc\ 1 / x$	$IER\ 1\ (pesada\ inicial) = Uc\ 1 / x = 0.00057 / 10.0000 = 0.000057$ $IER\ 2\ (pesada\ final) = Uc\ 1 / x = 0.000057$

**Tabla 29.** Cálculo de la incertidumbre estándar relativa en la medición del volumen de la muestra

Fuente de Incertidumbre	Obtención del valor numérico
<b>Medición del volumen de la muestra</b>	
<b>Tolerancia material volumétrico usado para titular (probeta)</b> Esta tolerancia se obtiene del valor T especificado en el material volumétrico (o en su certificado el cual debe ser suministrado por el proveedor). Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular. la Incertidumbre estándar $u_3 = T / (3)^{1/2}$	$U_5 = 0.75 / \sqrt{3} = 0.43$
<b>Efecto de la diferencia de la temperatura ambiente con la temperatura de calibración del material volumétrico usado</b> Se obtiene esta contribución a partir una variación estimada en la temperatura de 5°C, del coeficiente de expansión de volumen para el agua $2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y el volumen del material volumétrico utilizado para la medición de la muestra 100ml (x). la Incertidumbre estándar $u_5 = [x \cdot 5 \cdot 2 \cdot 10^{-4}] / (3)^{1/2}$ Se divide entre $(3)^{1/2}$ asumiendo una distribución rectangular.	$U_6 = (5 \cdot 100 \cdot 2 \cdot 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0.057$
<b>Dispersión de las mediciones volumétricas</b> Esta incertidumbre se obtiene a través de la desviación estándar (s) calculada a partir de la verificación (n=10 mediciones) del volumen del material volumétrico usado para medir la muestra probeta. Incertidumbre estándar $u_5 = s / (n)^{1/2} =$	$U_7 = 0.025 / \sqrt{10} = 0.0079$
<b>Incertidumbre combinada para medición volumen de muestra</b> se combina las anteriores incertidumbres así. $U_c \text{ 3 (volumen)} = [(u_3)^2 + (u_4)^2 + (u_5)^2]^{1/2} =$	$U_c \text{ 3 (volumen)} = ((0.43)^2 + (0.057)^2 + (0.0079)^2)^{1/2} = 0.433$
<b>Incertidumbre estándar relativa para medición volumen de muestra</b> se calcula de la siguiente manera $IER \text{ 3 (volumen)} = U_c \text{ 3} / x$ Donde x es el volumen del material volumétrico	$ER \text{ 3 (volumen)} = U_c \text{ 3} / x = 0.433/100 = 0.0043$

### 3.3.2.2 Cálculo de la incertidumbre combinada final

$$U_c = [(IER \text{ 1})^2 + (IER \text{ 2})^2 + (IER \text{ 3})^2]^{1/2}$$

$$U_c = ((0.000057)^2 + (0.000057)^2 + (0.0043)^2)^{1/2}$$

$$U_c = 0.0043$$

Se utilizan las Incertidumbres Estándar Relativas porque el cálculo final para obtener la concentración de sólidos suspendidos involucra un cociente.

### 3.3.2.3 Cálculo de la incertidumbre expandida del método

$$U_{\text{exp mét}} = \pm 2 * U_{c\text{total}} = 2 * 0.0043 = 0.0086$$

#### **3.3.2.4 Cálculo de la incertidumbre expandida en la medición (en la concentración del analito)**

$U = C \text{ mg/L} * U_{\text{exp mét}}$ , en donde C es el valor de la concentración de los sólidos suspendidos totales determinado en el proceso analítico.

#### **3.3.2.5 Expresión del resultado final**

Expresión del resultado:  $C \pm U \text{ mg/L}$ .

#### **4. CONCLUSIONES.**

Mediante la validación interna se obtuvo en forma experimental los valores que sirven como criterio de confianza de los métodos analíticos, estos son precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, incertidumbre y porcentaje de recuperación.

Con la validación y los análisis estadísticos se confirma la confianza en las dos metodologías utilizadas por el laboratorio ambiental de sistemas hidráulicos y sanitarios Ltda.

Las dos técnicas analíticas validadas presentaron buena repetibilidad, por lo tanto se alcanzaron las metas propuestas en el diseño experimental en lo referente a la precisión

La mayor exactitud fue para los sólidos suspendidos totales por tener menos variables que la de la demanda química de oxígeno luego a mayor número de variables mayor es la inexactitud.

Los coeficientes de variación calculados para las dos técnicas analíticas son bastante buenos ya que el máximo coeficiente de variación para los sólidos fue 5.64% y el máximo coeficiente de variación para la demanda química de oxígeno fue 11.1% que corresponden a los blancos enriquecidos, lo cual significa a menor concentración mayor es la probabilidad de error.

Se logró cumplir las condiciones dadas en el protocolo para los sólidos suspendidos totales ya que las alícuotas no requieren más de diez minutos para completar la filtración.

En cuanto al porcentaje de recuperación se sabe que lo ideal es tener recuperaciones cercanas al 100%, aunque este valor depende del método

analítico que se esté trabajando. En estos casos se demostró que las recuperaciones promedio para los estándares y para las muestras reales con adiciones se encuentra dentro de los criterios recomendados por la guía gems agua, lo cual indica que los procedimientos analíticos empleado tiene muy buena capacidad para determinar cuantitativamente los Sólidos Suspendidos Totales y la demanda química de oxígeno.

Del trabajo experimental se concluye que la principal fuente de error estaría en la toma de una alícuota representativa de la muestra, debido a que no es igual de fácil homogeneizar una muestra sintética que una real, para evitar posibles fuentes de error en la toma de la muestra se recomienda homogenizar las muestras tanto para los análisis de los sólidos suspendidos totales y la demanda química de oxígeno.

## 6. BIBLIOGRAFIA.

[1]BLAUBRAND, Aparatos volumétricos con certificado de conformidad, Instrucciones de calibrado, Abril de 1996.

[2]CAJIGAS, Andrés. Ingeniería de las Aguas Residuales Tratamiento Vertido y Reutilización. 3ª ed. Mcgraw-Hill.1998

[3]Control de calidad analítica sobre control mundial de la calidad del agua, guía operativa GEMS/agua/PNUMA, OMS, UNESCO, OMN, Organización mundial de la salud.

[4]CORTES SILVA, Guillermo. Protocolo para análisis de Demanda Química de Oxígeno, Reflujo cerrado – Volumetría. IDEAM. Santa fe de Bogotá. 2001.

[5]DEGREMON, Gilbert. Manual técnico del agua. 1ª ed.” S.I” Degremont 1973. p 3 –25.

[6] EUROCHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry. 2ed. U.S.A. S.L.R. ELLISON(LGC, UK)2000.

[7] GARCIA GUZMAN, Dimas Alberto. Validación del Método de Reflujo Cerrado para la Determinación de la Demanda Química de Oxígeno por Titulométrica. CIRA-UNAN 2004.

[8]GARAY. Juan. Manual de Técnicas Analíticas de Parámetros Físico-químicos y Contaminantes Marinos. Tercera edición. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas. Cartagena, 1993.

[9] GUIA TECNICA COLOMBIANA GTC 82 2002-02-20 editada 2003-04-05 Guía de Buenas Practicas para Laboratorios que realizan muestreo y análisis de agua.

[10] GRUPO DE QUIMIOMETRIA Y CUALIMETRIA DE TARRAGONA. Quimiometria Una Disciplina Util para el Análisis Químico Universitat Rovira i Virgili, Tarragona España. 2000.

[11] KUME H. Herramientas Estadísticas Básicas para el Mejoramiento de la Calidad. 1 ed. Barcelona :Norma. 1985

[12] JORDI RIU, Richard Boqué ; MAROTO, Alicia y RIUS Xavier. Incertidumbre y Precisión. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona España. 2000.

[13] JORDI RIU, Richard Boqué ; MAROTO, Alicia y RIUS Xavier. Validación de metodos analíticos. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona España. 2000.

[14] JORDI RIU, Ricard Boqué; MAROTO ,Alicia y RIUS Xavier. EXACTITUD Y TRAZABILIDAD, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. España. 2001.

[15] Laboratorio de Salud Ambiental, Instituto Nacional de Salud, Memorias sexto curso taller “Validación de métodos analíticos”, Bogotá, AGOSTO 9-13 deL 2004

[16] ISO 5725 Accuracy (truenes and precision) of measurement methods and results. ISO, Ginebra, 1994.

[17] MANCERA NIEVES, Luz Estella Y CADENA CAMACHO, Sandra Milena. Estandarización y validación de técnicas para el análisis de algunos parámetros fisicoquímicos del agua potable. Tesis de grado UIS. 2002

[18] MAROTO, Alicia; Et al . Estrategias para el Cálculo de la Incertidumbre, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España. 2001

[19] Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, 1983.

[20] MILLER, J C. y MILLER, J.N. Estadística para Química Analítica. 2 ed addison- wesley iberoamericana. Argentina 1993.

[21] McCARTY, Perry. Lecciones sobre calidad del agua y control de su contaminación. 1ª ed. Cidiat. p 5-8.1998

[22] NORDELL, Eskel. Tratamiento de agua para la industria y otros usos. 1ª ed. México: Continental S.A. p 23-28, 63-78.1998

[23] ORGANISMOS ARGENTINO DE ACREDITACION. Criterios específicos para evaluar la incertidumbre en procesos de medición en laboratorio químico. Argentina.2004

[24] ORGANISMOS ARGENTINO DE ACREDITACION. Guia para la Validación de Metodo de Ensayo. Argentina.2003

[25] OROSCO A, SALAZAR A, Tratamientos Biológicos de Agua Residuales, Universidad Antioquia, Medellín Colombia, ed. graficas limitadas, P 33- 35.1998

[26] PAEZ, Carlos Mauricio. Informes de Prevalidación de la Demanda Química de Oxígeno, Técnica Volumétrica – Método de Reflujo cerrado. IDEAM. Santafé de Bogotá. 2000 – 2001.

[27] PEDRAZA, Juan Francisco. Laboratorio de Aguas. Tomo I. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 1998.p 40-42

[28] PEDRAZA, Juan Francisco. Laboratorio de Aguas. Tomo III. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 1998. p. 11-15

[29] Protocolo estandarización de métodos analíticos, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios ambientales-IDEAM, Programa de Fisicoquímica Ambiental, 1999.

[30] RODIER, J. Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar, 1 ed. Barcelona Omega S.A 1998

[31] ROMERO ROJAS, JA. Calidad del Agua Escuela Colombiana de Ingeniería. 2002.

[32] ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Acuiquímica. 1ª ed. Santa fe de Bogota, Colombia, Presencia 1996. p 17-120.

[33] SAWYER, C.; McCARTY, P. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw Hill, New York, 1996

[34] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19 ed., New York, 1995.

[35] SKOOG, Douglas A, et al. Química Analítica. 6ª ed. Mexico: Mc GRAW-HILL. P 28-32, 52-83. 1997

[36]VALCÁRCEL M. y . RÍOS A. La calidad en los laboratorios analíticos. Ed. Reverté, Barcelona, 1992

[37]WOLFGANG A. Schmid y LAZOS MARTINEZ, Rubén. Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición, Centro Nacional de Metrología - Cenam, México, Mayo de 2000.

## ANEXO A

### Tablas para el factor Z

Factor Z en función de la gama de temperaturas de 15°C a 30°C y de presiones atmosféricas de 980 a 1040 hPa, respecto a los vidrios AR-Glas y DURAN.

Temperatura de Control °C	Gama de presión atmosférica inferior 980 a 1000 hPa		Gama de presión atmosférica media 1000 a 1020 hPa		Gama de presión atmosférica superior 1020 a 10400 hPa	
	Material: Vidrio		Material: Vidrio		Material: Vidrio	
	DURAN	AR-Glas	DURAN	AR-Glas	DURAN	AR-Glas
	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)
15	1.00200	1.00208	1.00202	1.00211	1.00204	1.00213
15.5	1.00207	1.00215	1.00209	1.00217	1.00211	1.00219
16	1.00207	1.00221	1.00216	1.00223	1.00218	1.00225
16.5	1.00222	1.00228	1.00224	1.00230	1.00226	1.00232
17	1.00230	1.00235	1.00232	1.00237	1.00234	1.00239
17.5	1.00238	1.00242	1.00240	1.00245	1.00242	1.00247
18	1.00246	1.00250	1.00248	1.00252	1.00251	1.00254
18.5	1.00255	1.00258	1.00257	1.00260	1.00260	1.00262
19	1.00264	1.00266	1.00266	1.00268	1.00268	1.00270
19.5	1.00274	1.00275	1.00276	1.00277	1.00278	1.00279
20	1.00283	1.00283	1.00285	1.00285	1.00287	1.00287
20.5	1.00293	1.00292	1.00295	1.00294	1.00297	1.00296
21	1.00303	1.00301	1.00305	1.00303	1.00307	1.00305
21.5	1.00313	1.00311	1.00316	1.00313	1.00318	1.00315
22	1.00321	1.00318	1.00323	1.00320	1.00325	1.00322
22.5	1.00325	1.00331	1.00337	1.00333	1.00339	1.00335
23	1.00346	1.00341	1.00348	1.00343	1.00350	1.00345
23.5	1.00358	1.00352	1.00360	1.00354	1.00362	1.00356
24	1.00369	1.00362	1.00371	1.00364	1.00373	1.00366
24.5	1.00381	1.00373	1.00383	1.00375	1.00385	1.00377
25	1.00393	1.00384	1.00395	1.00386	1.00397	1.00389
25.5	1.00405	1.00396	1.00408	1.00398	1.00410	1.00400
26	1.00418	1.00408	1.00420	1.00410	1.00422	1.00412
26.5	1.00431	1.00420	1.00433	1.00422	1.00435	1.00424
27	1.00444	1.00432	1.00446	1.00434	1.00448	1.00436
27.5	1.00457	1.00444	1.00459	1.00447	1.00461	1.00449
28	1.00471	1.00457	1.00473	1.00459	1.00475	1.00461
28.5	1.00485	1.00470	1.00487	1.00472	1.00489	1.00474
29	1.00499	1.00483	1.00501	1.00485	1.00503	1.00487
29.5	1.00513	1.00497	1.00515	1.00499	1.00517	1.00501
30	1.00527	1.00510	1.00529	1.00512	1.00531	1.00514

Braum

## ANEXO B

**Factor Z en función de la gama de temperaturas de 15°C a 30°C y de presiones atmosféricas de 980 a 1040 hPa, respecto a materiales de**

Temperatura de Control °C	Gama de presión atmosférica inferior 980 a 1000 hPa		Gama de presión atmosférica media 1000 a 1020 hPa		Gama de presión atmosférica superior 1020 a 1040 hPa	
	Material: Plástico		Material: Plástico		Material: Plástico	
	PP	PMP	PP	PMP	PP	PMP
	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)	Z (mL/g)
15	1.00420	1.00423	1.00373	1.00373	1.00425	1.00375
15.5	1.00406	1.00408	1.00363	1.00363	1.00410	1.00365
16	1.00391	1.00393	1.00353	1.00353	1.00395	1.00355
16.5	1.00376	1.00379	1.00344	1.00344	1.00381	1.00346
17	1.00362	1.00364	1.00334	1.00334	1.00366	1.00337
17.5	1.00348	1.00351	1.00326	1.00326	1.00353	1.00328
18	1.00335	1.00337	1.00317	1.00317	1.00339	1.00319
18.5	1.00322	1.00324	1.00309	1.00309	1.00326	1.00311
19	1.00308	1.00310	1.00301	1.00301	1.00313	1.00303
19.5	1.00296	1.00298	1.00293	1.00293	1.00300	1.00295
20	1.00283	1.00285	1.00285	1.00285	1.00287	1.00287
20.5	1.00276	1.00273	1.00278	1.00278	1.00275	1.00280
21	1.00269	1.00261	1.00271	1.00271	1.00263	1.00273
21.5	1.00262	1.00249	1.00264	1.00264	1.00251	1.00266
22	1.00253	1.00235	1.00255	1.00255	1.00237	1.00257
22.5	1.00250	1.00227	1.00252	1.00252	1.00229	1.00254
23	1.00243	1.00216	1.00245	1.00245	1.00218	1.00247
23.5	1.00238	1.00205	1.00240	1.00240	1.00207	1.00242
24	1.00232	1.00194	1.00234	1.00234	1.00196	1.00236
24.5	1.00227	1.00184	1.00229	1.00229	1.00186	1.00231
25	1.00222	1.00174	1.00224	1.00224	1.00176	1.00226

### ANEXO C

#### Valores de la distribución t de student para un 99 % de confianza

gl	99%	gl	99%	gl	99%	gl	99%
1	31,82	11	2,72	21	2,52	40	2,42
2	6,96	12	2,68	22	2,51	50	2,40
3	4,54	13	2,65	23	2,50	60	2,39
4	3,75	14	2,62	24	2,49	70	2,38
5	3,36	15	2,60	25	2,48	80	2,37
6	3,14	16	2,58	26	2,48	90	2,37
7	3,00	17	2,57	27	2,47	100	2,36
8	2,90	18	2,55	28	2,47	∞	2,33
9	2,82	19	2,54	29	2,46		
10	2,76	20	2,53	30	2,46		

gl : grados de libertad

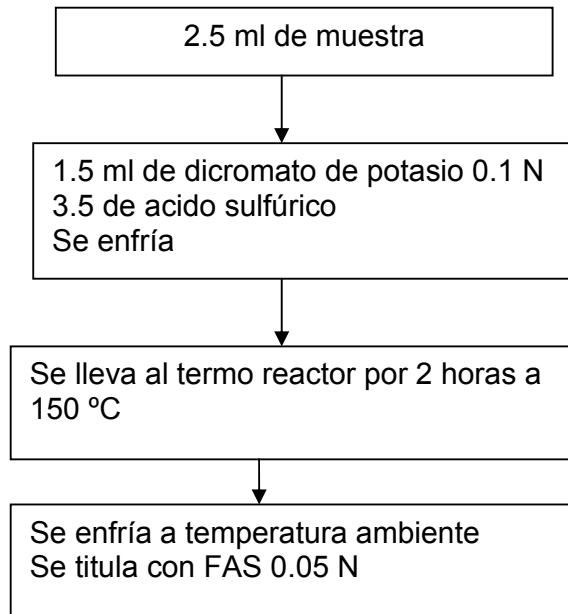
### ANEXO D

#### Valores de la distribución t de student para un 95 % de confianza

Gl	95%	gl	95%	gl	95%	gl	95%
1	12,71	11	2,20	21	2,08	50	2,01
2	4,30	12	2,18	22	2,07	∞	1,96
3	3,18	13	2,16	23	2,07		
4	2,78	14	2,14	24	2,06		
5	2,57	15	2,13	25	2,06		
6	2,45	16	2,12	26	2,06		
7	2,36	17	2,11	27	2,05		
8	2,31	18	2,10	28	2,05		
9	2,26	19	2,09	29	2,05		
10	2,23	20	2,09	30	2,04		

gl : grados de libertad

**ANEXO E**  
**DIAGRAMA DE FLUJO DE (DQO)**



**ANEXO F**  
**DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS**  
**SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES**

