

**ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANÁLITICOS USADOS PARA EL
ANÁLISIS DE AGUA, EN EL LABORATORIO DEL CENTRO DE ESTUDIOS E
INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM).**

MARÍA PAULA VILLAMIZAR VILLABONA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANÁLITICOS USADOS PARA EL
ANÁLISIS DE AGUA, EN EL LABORATORIO DEL CENTRO DE ESTUDIOS E
INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM).**

MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN

MARÍA PAULA VILLAMIZAR VILLABONA
Trabajo de grado para optar por el título de: Química

DIRECTORES

JORGE ENRIQUE ÁVILA REYES
QUÍMICO. ESPECIALISTA EN
QUÍMICA AMBIENTAL

DRA. MARIANNY YAJAIRA
COMBARIZA
QUÍMICA Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

Quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de realizar este trabajo y las bendiciones recibidas durante todo el proceso educativo. A **mis padres**, Hernando, María Edilma, **hermanos**, Carlos Andrés, Ana Lucía, amigos y compañeros, en especial a Gustavo, por el apoyo incondicional y el espíritu de perseverancia que siempre inculcaron en mi. A **mis directores de proyecto**, Doctora Marianny Yajaira Combariza y Profesor Jorge Enrique Ávila, a la directora del laboratorio del CEIAM, Yaneth Quintero, por aportarme su valioso conocimiento, por sus consejos y dedicación. Y a todos aquellos que estuvieron involucrados en el desarrollo de este trabajo.

Muchas gracias,

MARÍA PAULA VILLAMIZAR VILLABONA

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| 1. CAPÍTULO 1. | 17 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 17 |
| 1.1. GENERALIDADES DEL AGUA. | 17 |
| 1.1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA..... | 19 |
| 1.2. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA. | 22 |
| 1.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)..... | 23 |
| 1.2.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS (DBO ₅)..... | 24 |
| 1.2.3. SÓLIDOS..... | 25 |
| 1.2.4. pH..... | 27 |
| 1.3. ESTANDARIZACIÓN..... | 28 |
| 1.4. NORMA ISO/IEC 17025:2005..... | 30 |
| 1.4.1. INCERTIDUMBRE..... | 30 |
| 2. CAPÍTULO 2. | 33 |
| 2. METODOLOGÍA | 33 |
| 2.1. REACTIVOS..... | 33 |
| 2.2. ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS..... | 34 |
| 2.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)..... | 34 |
| 2.2.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A 5 DÍAS (DBO ₅)..... | 36 |
| 2.2.3. SÓLIDOS TOTALES (ST)..... | 37 |
| 2.2.4. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)..... | 38 |
| 2.2.5. pH..... | 39 |
| 2.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO (QUIMIOMETRÍA) | 40 |
| 2.3.1. LIMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN..... | 41 |
| 2.3.2. COEFICIENTE DE VARIACIÓN | 41 |
| 2.3.3. EXACTITUD | 42 |
| 2.3.4. PRECISIÓN..... | 42 |
| 2.3.5. CARTAS DE CONTROL..... | 42 |
| 2.3.6. INCERTIDUMBRE..... | 43 |
| 3. CAPÍTULO 3. | 47 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 47 |
| 3.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. DEMANDA BIQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS..... | 51 |
| 3.3. SÓLIDOS..... | 54 |
| 3.3.1. SÓLIDOS TOTALES | 54 |
| 3.3.2. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES | 55 |
| 3.4. pH..... | 57 |
| 3.5. EXACTITUD..... | 60 |
| | |
| 4. CAPÍTULO 4 | 61 |
| 4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS | 61 |
| 4.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)..... | 61 |
| 4.1.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE..... | 61 |
| 4.1.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE | 62 |
| 4.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS (DBO₅) | 72 |
| 4.2.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE..... | 72 |
| 4.2.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE..... | 73 |
| 4.3. SÓLIDOS..... | 77 |
| 4.3.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE..... | 77 |
| 4.3.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE..... | 77 |
| 4.3.3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LOS SÓLIDOS TOTALES..... | 80 |
| 4.3.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES | 81 |
| 4.4. pH..... | 82 |
| 4.4.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE..... | 82 |
| 4.4.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE..... | 83 |
| | |
| 5. CAPÍTULO 5 | 87 |
| 5. CONCLUSIONES | 87 |
| | |
| 6. CAPÍTULO 6 | 89 |
| 6. RECOMENDACIONES..... | 89 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 91 |
| ANEXOS..... | 93 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----------|
| <i>Figura 1.1. Ángulo de enlace de la molécula del agua.....</i> | <i>17</i> |
| <i>Figura 1.2. Diferentes contaminantes vertidos a mares y ríos.....</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 1.3. Recorrido del agua desde su nacimiento hasta el mar.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Figura 1.4. Distribución del agua mundial.....</i> | <i>22</i> |
| <i>Figura 2.1. Termoreactor.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Figura 2.2. Espectrofotómetro.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Figura 2.3. Botellas Winkler.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Figura 2.4. Sonda para oxígeno disuelto.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Figura 2.5. Estufa.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Figura 2.6. Balanza Analítica.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Figura 2.7. Equipo de filtración de flautas.....</i> | <i>39</i> |
| <i>Figura 2.8. pH-metro.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 2.9. MRC de pH 4,00 - 7,00 - 10,00.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 2.10. Esquema para la distribución rectangular.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Figura 2.11. Esquema para la distribución triangular.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Figura 2.12. Esquema para la distribución normal.....</i> | <i>46</i> |

LISTA DE GRÁFICAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Gráfica 2.1. Carta de Control Típica.....</i> | <i>43</i> |
| <i>Gráfica 2.2. Límites de aviso y de control en una carta de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control.....</i> | <i>43</i> |
| <i>Gráfica 3.1. Curva de calibración para la DQO.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Gráfica 3.2. Carta de control para el estándar de 250 mg/L.....</i> | <i>50</i> |
| <i>Gráfica 3.3. Carta de control para el patrón glucosa-ácido glutámico en la DB05.....</i> | <i>53</i> |
| <i>Gráfica 3.4. Carta de control para el MRC pH=4.00.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Gráfica 3.5. Carta de control para el MRC pH=7.00.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Gráfica 3.6. Carta de control para el MRC pH=10.00.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Gráfica 4.1. Ajuste por mínimos cuadrados</i> | <i>63</i> |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| <i>Tabla 2.1. Cantidades de muestra y reactivos para un tubo de digestión de 10 mL.</i> | 34 |
| <i>Tabla 3.1. Resultados de calibración.</i> | 47 |
| <i>Tabla 3.2. Concentraciones a partir de las absorbancias, de los patrones preparados.</i> | 48 |
| <i>Tabla 3.3. Algunos criterios numéricos para las concentraciones de DQO.</i> | 49 |
| <i>Tabla 3.4. Concentración de oxígeno disuelto al inicio y al final de 5 días de incubación.</i> | 51 |
| <i>Tabla 3.5. Determinación de DBO₅ en las soluciones patrón.</i> | 52 |
| <i>Tabla 3.6. Criterios numéricos para las concentraciones de DBO₅.</i> | 52 |
| <i>Tabla 3.7. Clasificación de las muestras preparadas.</i> | 54 |
| <i>Tabla 3.8. Resultados obtenidos para los Sólidos Totales.</i> | 54 |
| <i>Tabla 3.9. Criterios estadísticos para los Sólidos Totales.</i> | 55 |
| <i>Tabla 3.10. Resultados obtenidos para los Sólidos Suspendidos Totales.</i> | 56 |
| <i>Tabla 3.11. Criterios estadísticos para los Sólidos Suspendidos Totales.</i> | 56 |
| <i>Tabla 3.12. Datos obtenidos con el pH-metro HANNA.</i> | 57 |
| <i>Tabla 3.13. Criterios estadísticos para los datos de pH.</i> | 58 |
| <i>Tabla 3.14. Exactitud para las muestras en el Rango alto.</i> | 60 |
| <i>Tabla 3.15. Exactitud para las muestras en el Rango Bajo.</i> | 60 |
| <i>Tabla 4.1. Resultados de calibración.</i> | 62 |
| <i>Tabla 4.2. Valores para el ajuste por mínimos cuadrados.</i> | 63 |
| <i>Tabla 4.3. Incertidumbre por calibración.</i> | 64 |
| <i>Tabla 4.4. Incertidumbre estándar relativa por calibración.</i> | 64 |
| <i>Tabla 4.5. Incertidumbre estándar para cada elemento del dicromato de potasio.</i> | 67 |
| <i>Tabla 4.6. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del dicromato de potasio (teniendo en cuenta el número de átomos).</i> | 67 |
| <i>Tabla 4.7. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentración.</i> | 72 |
| <i>Tabla 4.8. Estimación de la incertidumbre de la DBO₅.</i> | 77 |
| <i>Tabla 4.9. Masas relevantes para los ST.</i> | 80 |
| <i>Tabla 4.10. Incertidumbre estándar relativa para la balanza.</i> | 80 |
| <i>Tabla 4.11. Incertidumbre para cada rango.</i> | 80 |
| <i>Tabla 4.12. Estimación de incertidumbres para tres muestras.</i> | 81 |
| <i>Tabla 4.13. Masas relevantes para los SST.</i> | 81 |
| <i>Tabla 4.14. Incertidumbre estándar relativa para la balanza.</i> | 82 |
| <i>Tabla 4.15. Incertidumbre para cada rango.</i> | 82 |
| <i>Tabla 4.16. Estimación de incertidumbres para tres muestras.</i> | 82 |
| <i>Tabla 4.17. Incertidumbre estándar por repetibilidad.</i> | 83 |
| <i>Tabla 4.18. Incertidumbre estándar por el MRC.</i> | 84 |
| <i>Tabla 4.19. Incertidumbre combinada y expandida por la calibración.</i> | 84 |
| <i>Tabla 4.20. Incertidumbres para la medición del pH.</i> | 85 |
| <i>Tabla 4.21. Incertidumbre expandida para la medición del pH.</i> | 86 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|--|-----------|
| <i>ANEXO 4.1. PESOS ATÓMICOS DE LOS ELEMENTOS.....</i> | <i>93</i> |
| <i>ANEXO 4.2. DENSIDAD DEL AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS.....</i> | <i>95</i> |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|------------------------|----------|--|
| DQO | : | Demanda Química de Oxígeno |
| DBO₅ | : | Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días |
| ST | : | Sólidos Totales |
| SST | : | Sólidos Suspendidos Totales |
| ISO | : | Organización Internacional de Estandarización |
| IEC | : | Comisión electrotécnica Internacional |
| MRC | : | Material de referencia certificado |
| SRM | : | Standard Reference Materials |
| NIST | : | National Institute Standard |
| LDI | : | Límite de detección del instrumento |
| LDM | : | Límite de detección del método |

RESUMEN

TITULO: ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANÁLITICOS USADOS PARA EL ANÁLISIS DE AGUA, EN EL LABORATORIO DEL CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM)*.

AUTOR: MARÍA PAULA VILLAMIZAR VILLABONA**

PALABRAS CLAVES: DQO, DBO₅, ST, SST, pH, estandarización.

DESCRIPCIÓN

El rápido y acelerado aumento de la industria ha ocasionado que los sistemas acuíferos se contaminen exponencialmente, debido a la presencia inevitable de aguas residuales, que ocasionan un gran impacto ambiental cuando no reciben un tratamiento previo al vertido. Por esta razón, es de interés general controlar el grado de contaminación del agua, mediante el establecimiento de parámetros fisicoquímicos, que permiten establecer su calidad y sus posibles usos.

Dentro de los parámetros utilizados para determinar la calidad del agua, se encuentran la demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), sólidos totales (ST), sólidos suspendidos totales (SST) y pH. Los métodos para la determinación de éstos parámetros son: colorimétrico, potenciométrico y gravimétrico; los cuales se estandarizaron en el laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM), como parte de los requisitos para la acreditación del laboratorio en la norma ISO/IEC 17025:2005, Requerimientos generales para la competencia de los laboratorios de calibración y ensayo. El cumplimiento de esta norma, respalda que los procedimientos efectuados en el laboratorio conllevan a resultados confiables.

Finalmente, la estandarización de los parámetros, junto con el estudio estadístico de los resultados obtenidos, permitió establecer criterios de calidad tales como cartas de control de los procesos, límite de detección tanto del método como del equipo, exactitud e incertidumbre, entre otros que aseguran la generación de resultados técnicamente válidos.

* Pasantía de Investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Jorge Enrique Ávila Reyes. Dra. Marianny Yajaira Combariza.

ABSTRACT

TITLE: STANDARDIZATION OF ANALYTICAL METHODS USED FOR WATER ANALYSIS, AT THE LABORATORY OF THE CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM).

AUTHOR: MARÍA PAULA VILLAMIZAR VILLABONA **

KEY WORDS: COD, BOD₅, TSS, TS, pH, standardization

DESCRIPTION

The rapid and accelerated increase of the industry has caused, that the water-bearing systems get contaminated exponentially, due to the inevitable presence of wastewater that causes a great environmental impact, when they do not receive previous treatment to the discharge. For this reason, it has been of general interest, to control the degree of water pollution, by means of the establishment of physiochemical parameters that allow establishing its quality and possible uses.

Within the parameters used to determine the quality of the water, there are chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), total solids (TS), total suspended solids (TSS) and pH. The methods for determining these parameters are colorimetric, gravimetric and potentiometric, and were standardized at the Laboratory of the Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM), as part of the requirements for the accreditation of the laboratory in the ISO/IEC 17025:2005 standard, General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories ". The fulfillment of this standard, endorses that the procedures conducted in the laboratory entail to reliable results.

Finally, the standardization of the parameters, along with a statistical study of the obtained results, allowed establishing quality criteria such as "process-behavior chart", detection limit for both, the method and equipment, accuracy, uncertainty, among others, allowing the generation of technically valid results.

* Internship research

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Directors: Jorge Enrique Ávila Reyes, Dra. Marianny Yajaira Combariza

INTRODUCCIÓN

El 70% de la superficie del planeta esta compuesta por agua, y de éste porcentaje solo un poco menos del 1% está disponible para uso humano y para mantenimiento de los ecosistemas naturales. Esta fracción se ve amenazada por los desechos provenientes de las actividades diarias del ser humano que eventualmente resultan en la formación de aguas negras y residuales, perjudiciales para los seres con los cuales entran en contacto.

Estas aguas negras y residuales son de gran importancia, ya que pueden ser reutilizadas, siempre y cuando hayan recibido un tratamiento previo al vertimiento, en el cual se reduzca la carga de los contaminantes a niveles tolerables por el cuerpo de agua receptor. Dentro de este tratamiento previo se establecen múltiples y variados parámetros, que garantizan la calidad y potabilidad del agua.

Las normas sobre los parámetros que permiten el uso o potabilización del agua son reguladas por cada país según sus necesidades y desarrollo. En el caso de Colombia, el IDEAM es el encargado de controlar los resultados que emitan los laboratorios en cuanto a los análisis realizados para el control de la calidad del agua; los cuales se realizan por medio de la norma ISO/IEC 17025:2005 que es indispensable para la acreditación de los laboratorios.

El laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) se encuentra en proceso de acreditación para operar de acuerdo con un sistema de calidad, generar resultados confiables, satisfacer las necesidades de los clientes y, poder competir en el contexto de globalización actual en que se encuentra el país.

Dentro del extenso conjunto de parámetros fisicoquímicos utilizados para analizar la calidad del agua, se encuentran la demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), sólidos totales (ST), sólidos suspendidos totales (SST) y pH. Todos estos parámetros son de gran importancia debido a que son indicadores del grado de contaminación del agua por la presencia de ciertas sustancias. La demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), están relacionadas entre sí, y hacen referencia a la contaminación por materia orgánica. Por su parte los sólidos, suspendidos totales (SST) y totales (ST), hacen referencia a la cantidad de lodos y compuestos de origen inorgánico presentes en el agua. El pH indica la concentración de los iones hidronio (H_3O^+) en el agua.

Para el establecimiento de metodologías analíticas confiables en el laboratorio, es fundamental realizar estudios estadísticos de los datos obtenidos. Los análisis estadísticos garantizan la correcta implementación, el buen funcionamiento de cada método, y aseguran una mejora continua de los procedimientos.

1. CAPÍTULO 1.

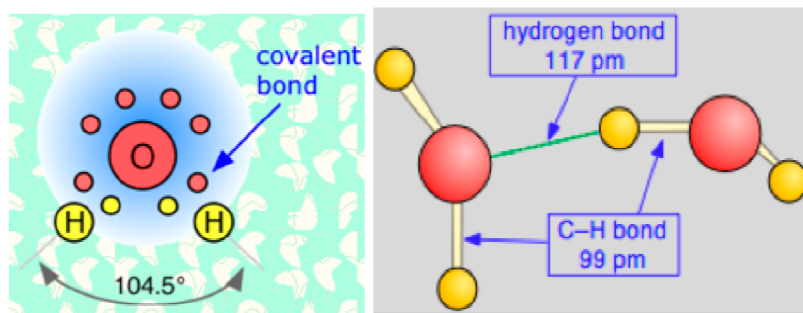
1. MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES DEL AGUA.

El agua, del latín *aqua*, es el compuesto químico más abundante de la biosfera, y es imprescindible para el sustento de la vida en nuestro planeta. Su importancia se debe a sus particulares propiedades fisicoquímicas, que favorecen el desarrollo de una gran variedad de procesos químicos y biológicos. [16,15]

Su molécula está formada por dos átomos de hidrógeno (H) y uno de oxígeno (O). Está dotada de una estructura tridimensional con un ángulo de enlace de $104,5^\circ$, que le confiere una elevada polaridad. Ver Figura 1.1.

Figura 1.1. Ángulo de enlace de la molécula del agua.



Fuente. www.chem1.com/.../wat-images/water_H-bonding.png

La propiedad más sobresaliente del agua, es que su forma sólida es menos densa que su forma líquida (fenómeno de subenfriamiento), debido a esto el hielo flota en la superficie del agua líquida, a diferencia de muchas otras

sustancias, para las cuales la densidad es mayor en el estado sólido que en estado líquido.^[13]

Otra propiedad relevante del agua, es su elevado calor específico, 4,184 J/g. °C, gracias al cual puede almacenar grandes cantidades de calor sin que varíe significativamente su temperatura.^[12,16]

El agua en estado puro es incolora, inodora e insípida; en el medio natural incorpora una gran variedad de compuestos que alteran significativamente las propiedades organolépticas, como color, olor y sabor.

El agua contiene normalmente diversas sustancias que alteran sus características. Por ejemplo, el agua natural puede llevar disueltos compuestos orgánicos, como ácidos húmicos y fúlvicos que le imparten una coloración que va desde el amarillo al negro. Normalmente, el color verde de algunos reservorios se debe a la presencia de sales de calcio o cobre disueltas, aparte de la presencia de ciertos microorganismos; mientras que los compuestos de hierro imparten una coloración al agua, desde amarilla a rojiza, dependiendo de la forma química del compuesto del hierro.

El agua natural, tiene un sabor refrescante gracias a la presencia de ciertas sales o gases, como el CO₂ en concentraciones moderadas, en cuanto el olor, se origina por la presencia de compuestos volátiles disueltos. Una buena parte de estos compuestos son sustancias orgánicas que se forman a causa de la descomposición de la biomasa en ambientes anóxicos.^[16]

La importancia del agua, reside en que casi la totalidad de las transformaciones químicas que suceden en la naturaleza, no solo en organismos vivos, sino también en la superficie de la tierra y en procesos tecnológicos e industriales, tienen lugar en soluciones acuosas.^[15]

Dentro de las múltiples aplicaciones en las que el hombre utiliza el agua en su vida cotidiana, se encuentran:

- a) Bebida y preparación de alimentos.
- b) Riegos agrícolas y explotaciones ganaderas
- c) Industrias: refrigeración
- d) Navegación y comercio fluvial y/o marítimo
- e) Usos deportivos y lúdicos.
- f) Evacuación de vertidos y residuos variados.
- g) Producción hidroeléctrica, termoeléctrica, etc. ^[12]

Estas aguas, que salen de los respectivos procesos e industrias en forma de aguas residuales, aguas negras o lixiviados, están contaminadas y antes de ser vertidas a los cuerpos receptores deben ser tratadas para minimizar su impacto al ambiente.

1.1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El rápido desarrollo industrial que ha tenido el mundo civilizado, especialmente, en los últimos cincuenta años, está originando la producción de una ingente cantidad de residuos, muchos de los cuales son vertidos directamente a los ríos, con el fin de diluirlos y dispersarlos. ^[15]

El estado natural del agua puede ser afectado por procesos tanto naturales como artificiales. Los procesos naturales incluyen, por ejemplo: los suelos, las rocas, algunos insectos y excrementos de animales, entre otros. Los procesos artificiales, por causas humanas, incluyen por ejemplo el vertimiento de sustancias que cambian el pH y la salinidad del agua producto de actividades mineras, de la industria metalúrgica y de textiles, entre otras (Ver Figura 1.2.). ^[16] Esta contaminación se ve incrementada, por la existencia de asentamientos humanos sin desagües ni sistemas de disposición de excretas y, con procesos deficientes de recogida y almacenaje de desechos. ^[15]

Figura 1.2. Diferentes contaminantes vertidos a mares y ríos.



Fuente. <http://visual.merriam-webster.com/images/earth/environment/water-pollution.jpg>

El agua de ríos y torrentes es un vehículo de transporte de los residuos, de tal manera que si no se depura, éstos van a parar a los océanos. Actualmente el mar se ha convertido en uno de los medios del que dispone el hombre para deshacerse de los residuos que genera. Aunque el mar cuenta con mecanismos biológicos y fisicoquímicos de autodepuración, de tal forma que admite en su seno un cierto aporte de residuos sin perjudicar su equilibrio, esta capacidad es limitada y el vertimiento excesivo de contaminantes origina problemas graves ^[15]. Por ejemplo, los desequilibrios en el pH del medio acuático (medios muy ácidos o muy alcalinos) afectan directamente la integridad de los organismos vivos que lo habitan. El exceso de sales, provenientes de innumerables procesos industriales, tiene también un efecto negativo sobre los ecosistemas acuáticos. [15]

En la Figura 1.3. se observa el recorrido del agua desde su nacimiento hasta su desembocadura en el mar y se aprecian las diferentes fuentes de descarga durante su recorrido.

Figura 1.3. Recorrido del agua desde su nacimiento hasta el mar



Fuente. http://www.environmentandresources.ca/E17DABDD-32A6-4019-A0C7-DCBE9BABF79/water_illustration.gif

El conocimiento de los principales contaminantes vertidos a los cuerpos de agua, y de sus efectos sobre la fauna, la flora, y la salud del hombre, ha permitido establecer índices (generalmente de naturaleza fisicoquímica y microbiológica) que permiten determinar la calidad del agua, entre ellos se encuentran:

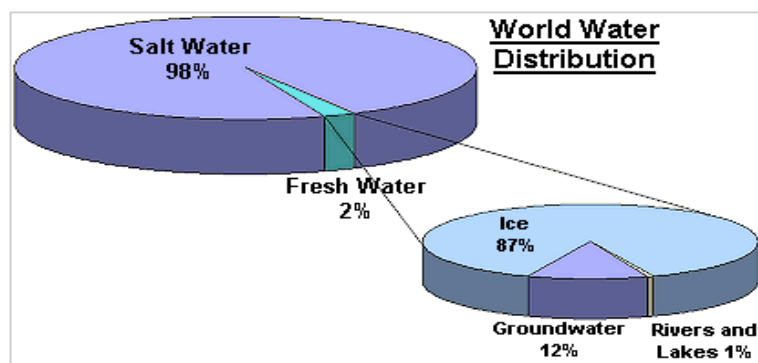
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO₅)
- Sólidos Totales (ST)
- Sólidos Suspendedos Totales (SST)
- pH

1.2. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA.

A pesar que el agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en el planeta Tierra, el agua de consumo es un bien que empieza a escasear, debido al aumento de la población mundial y a su limitada disponibilidad. En este sentido, el agua dulce ocupa un 2% del total presente en la biosfera, del cual, un 87% se encuentra en forma de hielo, un 12% en aguas subterráneas y, únicamente un 1% en lagos, ríos y lagunas, que es la forma disponible del agua dulce. ^[15]

En la Figura 1.4. se observa la distribución del agua en el mundo.

Figura 1.4. Distribución del agua mundial



Fuente. www.environment-agency.gov.uk/.../106409

La situación es más problemática si se tiene en cuenta que una buena proporción de estas aguas superficiales está contaminada por el vertido indiscriminado de residuos generados por la actividad del hombre en centros urbanos e industriales. Esto hace que la disponibilidad de agua potable se reduzca y que se tengan que recurrir a costosos métodos de tratamiento para extraer los residuos y evitar daños indirectos en el ecosistema.

El término calidad del agua se asocia con el concepto de uso racional y reutilización del recurso con el fin de aprovecharlo al máximo, evitar su degradación y generar un desarrollo sostenible que asegure su disponibilidad futura. De acuerdo con lo anterior los criterios y los estándares de calidad de

agua dependen del uso para el cual se destine el recurso como por ejemplo, potabilización, recreación, y actividades industriales y agrícolas, entre otras. Los límites tolerables de las diversas sustancias que puede contener el agua son establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Organización Panamericana de la Salud (OPS), y por los gobiernos nacionales, pudiendo variar ligeramente de uno a otro.

Dentro del extenso conjunto de parámetros fisicoquímicos, se encuentran:

1.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La prueba de la demanda química de oxígeno (DQO) es ampliamente usada como una forma de medir la concentración de la materia orgánica en los residuos domésticos e industriales. ^[17]

La DQO se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno. Por sus únicas propiedades químicas, el ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2=}$ es el oxidante específico en el método del reflujo cerrado, el cual es reducido al ión cromo (Cr^{3+}), en medio sulfúrico y en caliente. Éste ión absorbe fuertemente en la región de los 600-nm, en donde el ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2=}$ tiene una absorción casi nula. Así como los compuestos orgánicos de la muestra, los inorgánicos están sujetos a oxidación, pero en la mayoría de los casos, el componente orgánico predomina y es el de mayor interés. ^[1,12]

La DQO es usada como medida de los contaminantes en aguas residuales y naturales, para indicar las condiciones tóxicas y la presencia de sustancias orgánicas biológicamente resistentes ^[12,17]. Las aguas no contaminadas tienen valores de DQO de 1 a 5 mg O_2/L o algo superiores. Las aguas residuales

domésticas suelen contener entre 250 y 600 mg O₂/L, y en las residuales industriales la concentración depende del proceso.

1.2.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS (DBO₅)

La DBO₅ mide la cantidad de oxígeno molecular necesario bajo las condiciones del ensayo (incubación a 20 °C, en oscuridad por 5 días) para lograr por vía microbiana la degradación de la materia orgánica de una muestra de agua (degradación bioquímica).^[1,12]

Se puede llevar a cabo mediante la conocida técnica de las diluciones. Para ello se preparan volúmenes conocidos de agua destilada, adicionada en su caso con nutrientes para favorecer el desarrollo microbiano, con diluciones conocidas del agua problema, y se incuban a las condiciones antes expuestas. En ocasiones debe añadirse un inóculo al agua para conseguir la degradación de la materia orgánica, sobre todo en aguas industriales con presencia de potenciales tóxicos para los microorganismos descomponedores. El inóculo puede obtenerse de efluentes residuales domésticos previamente sometidos a decantación^[12].

Es la prueba más importante que se aplica a los residuos domésticos e industriales para determinar su concentración de materia orgánica, en términos del oxígeno que se requiere para su estabilización. Es el criterio más importante usado para el control de la contaminación de las corrientes, donde la carga orgánica se debe restringir para mantener los niveles deseados de oxígeno disuelto. La determinación se utiliza en estudios para medir la capacidad de purificación de las corrientes y sirve a las autoridades para establecer las reglas de control de la calidad de los efluentes descargados a las aguas^[17]. Es posible realizar la siguiente clasificación del agua, según su concentración de DBO₅.

| | |
|----------------------------|-------------|
| Agua Pura | 0-20 mg/L |
| Agua Levemente Contaminada | 20-100 mg/L |

| | |
|---------------------------------|-----------------|
| Agua Medianamente Contaminada | 100-500 mg/L |
| Agua Muy Contaminada | 500-3000 mg/L |
| Agua Extremadamente Contaminada | 3000-15000 mg/L |

La DBO es una de las variables normalmente usadas para el cálculo de los costos de los tratamientos secundarios de purificación de aguas residuales utilizando procesos biológicos.

1.2.3. SÓLIDOS

Los sólidos se relacionan con la materia suspendida o disuelta en el agua o en el agua residual. Éstos pueden afectar el agua o la calidad del efluente adversamente en muchas formas. Las aguas con un alto contenido de sólidos disueltos son, generalmente, de menor palatabilidad y pueden inducir una reacción fisiológica desfavorable en el consumidor. Por estas razones, un límite de 500 mg sólidos disueltos/L es deseable para aguas de consumo. Aguas altamente mineralizadas son inadecuadas para muchas aplicaciones industriales, también pueden ser insatisfactorias para propósitos como ducharse. Los análisis de sólidos totales así como de sólidos suspendidos totales, son algunos de los parámetros usados en el control de procesos biológicos y físicos de las aguas residuales, que incluyen remoción de sólidos y arena, floculación, separación y filtración de sólidos, y para la evaluación de la conformidad con los límites de los efluentes de las agencias regulatorias. ^[1]

En aguas naturales, las partículas en suspensión son sólidos inorgánicos y materia orgánica (viva o muerta) en proporciones muy variables. Los sólidos inorgánicos constituyen la mayor parte de la materia suspendida transportada por los ríos y consisten principalmente en aluminosilicatos procedentes de la erosión física y meteorización de las rocas continentales ^[12]. En la zona eufótica de lagos y océanos el 90% de la masa de las partículas en suspensión proviene de organismos como bacterias, microalgas y zooplancton; de esta materia el

75% consiste en restos muertos y fragmentos. La cantidad de sólidos disueltos en el agua es un parámetro importante para determinar su aplicación.

1.2.3.1. SÓLIDOS TOTALES (ST)

Este término se aplica al residuo material que queda en un recipiente después de la evaporación de una muestra y su subsecuente secado en un horno a una temperatura establecida. Dentro de los sólidos totales se encuentran sustancias orgánicas así como inorgánicas, microorganismos y partículas más grandes como la arena y arcilla. Las aguas con un contenido de sólidos totales menor que 500 mg/L son adecuadas para uso doméstico, las que contienen altas concentraciones (> 1000 mg/L) usualmente tienen un efecto laxante y algunas veces el efecto inverso, cuando el organismo de las personas no se ha adaptado a ellos. Los estándares generalmente recomiendan un límite superior de 1000 mg/L en las aguas potables.

1.2.3.2. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)

Los sólidos en suspensión se mantienen en el agua debido a su naturaleza coloidal que viene dada por las pequeñas cargas eléctricas que poseen estas partículas que las hacen tener una cierta afinidad por las moléculas de agua.

En aguas naturales, son la proporción de material retenido después de filtrar un determinado volumen de muestra a través de un medio filtrante como el filtro de fibra de vidrio. La determinación de este parámetro es de gran valor en el análisis de aguas para establecer el estado de las aguas residuales domésticas y determinar la eficiencia de las unidades de tratamiento, por lo que constituye uno de los límites que se fijan a los efluentes de plantas de tratamiento de aguas.

La determinación de los sólidos suspendidos es susceptible de errores considerables si no se toman las precauciones necesarias. Usualmente, la

cantidad de la muestra se limita a 50 mL o menos debido a la dificultad para filtrar muestras más grandes. El peso de los sólidos removidos rara vez excede 20 mg y con frecuencia es menor que 10 mg. Pequeños errores en el peso pueden ser relevantes. Si es posible, se debe filtrar suficiente muestra para aumentar el peso aproximadamente en 10 mg. A menudo esto requiere la filtración de 500 mL o más de la muestra de aguas residuales biológicamente tratada o de aguas poco contaminadas.

1.2.4. pH

El pH de un agua, que indica la reacción ácida y básica de la misma es una propiedad de carácter químico de vital importancia para el desarrollo de la vida acuática (ejerciendo un efecto tóxico directo, ya que a niveles de pH bajos aumenta la toxicidad de los metales presentes en el agua), la naturaleza de las especies iónicas que se encuentran en su seno, el potencial redox del agua, el poder desinfectante del cloro, etc.

Cambios en la concentración relativa de iones H_3O^+ en el agua pueden provocar reacciones de disolución de sales, presentes en rocas y minerales, sobre todo en condiciones ácidas. ^[12]

El pH de un agua se debe sobre todo al equilibrio carbónico y a la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Respecto a lo primero, la secuencia de equilibrios de disolución de CO_2 en un agua, y la subsiguiente disolución de carbonatos e insolubilización de bicarbonatos, alteran drásticamente el pH de cualquier agua.

Por lo general las aguas naturales tienen un cierto carácter básico, unos valores de pH comprendidos entre 6,5-8,5, los océanos tienen un valor medio de 8.

El pH de los vertimientos de aguas residuales puede oscilar mucho; por ejemplo, las aguas residuales domésticas exhiben pHs algunas inferiores a los del agua potable de procedencia. Los vertidos industriales, por el contrario, presentan diferentes valores en función de la actividad industrial que los genera: aguas de minería, industrias metalúrgicas e industrias químicas suelen tener carácter ácido, mientras que las aguas de minas calcáreas o aguas de industrias de bebidas no alcohólicas exhiben carácter básico. ^[12]

Con relación al agua de consumo, aguas con valores extremos de pH pueden provocar irritaciones de las mucosas y órganos internos, e incluso procesos de ulceración. Así mismo, aguas con $\text{pH} < 7$ favorecen procesos corrosivos en la red de distribución de aguas y la aparición de condiciones fisicoquímicas que permiten la formación de H_2S en casos extremos, mediante concurso microbiano. Finalmente, otro efecto asociado al pH de un agua de consumo es que valores altos se encuentran generalmente asociados a aguas coloreadas y/o con presencia de olores/sabores generalmente desagradables para el consumidor. ^[12]

1.3. ESTANDARIZACIÓN

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que permite ajustar el procedimiento a determinadas normas y formas. En el caso específico de los laboratorios de servicios analíticos, el término estandarización se aplica al desarrollo sistemático del método analítico, con respecto a su aplicación, especificaciones, materiales, equipos, patrones y con base en normas aprobadas internacionalmente, para determinar el grado de confianza de los resultados de acuerdo con las condiciones particulares del laboratorio. ^[8]

Este procedimiento incluye las siguientes etapas:

a. Montaje

Establecimiento del procedimiento analítico. Etapa en la cual se definen los atributos del método a ensayar e incluye los siguientes pasos:

- ✓ Procedimiento detallado de análisis, asimilación del método.
- ✓ Verificación de equipos, reactivos y elementos de laboratorio

b. Validación

La validación es un proceso netamente experimental que se efectúa mediante estudios de laboratorio para evaluar o determinar la conveniencia o capacidad de un esquema analítico particular, cuyas características de diseño cumplen con los requerimientos metodológicos y de resultados para la aplicación analítica propuesta. Este paso involucra el desarrollo de un protocolo, que incluye la estimación de las medidas de precisión y exactitud aplicables a cualquier método analítico, esté o no normalizado.

c. Cálculo de atributos

Se refiere a los parámetros que se derivan del proceso de validación e identifican al método. Dentro de éstos se encuentran:

- ✓ Límite de detección: mínima concentración detectable del analito que no puede cuantificarse
- ✓ Límite de cuantificación: valor de la concentración, a partir de la cual se puede obtener un significado cuantitativo
- ✓ Exactitud: grado de proximidad entre una medida y el valor verdadero o esperado y, está definido por la recuperación.
- ✓ Precisión: grado de proximidad entre los resultados que se efectúan repetitivamente y en forma independiente y está relacionada con el coeficiente de variación.

d. Cartas de control

Procedimiento interno que se realiza para verificar que el método cumple con los requisitos establecidos. Estas cartas permiten llevar un registro diario del procedimiento.

1.4. NORMA ISO/IEC 17025:2005

Esta norma internacional establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o calibraciones. A su vez facilita la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayuda al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos ^[13]. De acuerdo con el numeral 5.4.2 de la norma ISO/IEC 17025:2005, el laboratorio debe utilizar preferentemente métodos publicados como normas internacionales que deben ser complementada con detalles adicionales para asegurar una aplicación coherente. ^[13]

1.4.1. INCERTIDUMBRE

La incertidumbre de medición (frecuentemente denominada en forma abreviada “incertidumbre”) de acuerdo con el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) es

“Un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser lógicamente atribuidos al mensurando”

El parámetro puede ser, por ejemplo, la desviación estándar ó un múltiplo de esta.

De acuerdo con lo anterior, para estimar una incertidumbre total, es necesario tomar cada una de las fuentes de incertidumbre y tratarla por separado, para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de las contribuciones por separado se refiere como un componente de la incertidumbre. En este caso,

cuando el componente de la incertidumbre se expresa en términos de desviación estándar, se conoce como incertidumbre estándar.

La incertidumbre estándar (u) expresa el concepto como una desviación estándar. Los factores que influyen se pueden clasificar según su origen en incertidumbres de TIPO A, aquellas que se calculan por métodos estadísticos (se asocian con los errores aleatorios) y, las de TIPO B, aquellas que se calculan por otros métodos diferentes a los estadísticos (se asocian a los errores sistemáticos no corregidos) tales como, distribuciones de probabilidad basadas en la experiencia y otra información como los certificados y manuales.

La incertidumbre estándar combinada (u_c) es una desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza obtenida a partir de la combinación de todos los componentes de la incertidumbre, evaluada usando la ley de propagación de la incertidumbre, y está establecida para un nivel de confianza del 68%.

La incertidumbre expandida (U) se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura, que se define dependiendo del nivel de confianza deseado. Esta incertidumbre, define un intervalo que abarca una fracción grande de valores dentro de los cuales caerá la cantidad que se está midiendo y se obtiene multiplicando u por un factor de cobertura, k , elegido según el nivel de confianza elegido.

Puesto que U_c es análoga a una desviación estándar si k (factor de cobertura) es 2, entonces U proporciona aproximadamente una incertidumbre en el intervalo de confianza del 95%. ^[10]

El valor de la incertidumbre toma la forma de un rango, de tal manera que el valor de la concentración del analito se exprese como $X \pm U$. Este valor no puede usarse para hacer correcciones de los resultados de medición.

El conocimiento de la incertidumbre de medición no implica dudar acerca de la validez de una medida, por el contrario, el conocimiento de la incertidumbre implica una mayor confianza en la validez del resultado de una medida.^[10]

2. CAPÍTULO 2.

2. METODOLOGÍA

2.1. REACTIVOS

Los reactivos usados para la estandarización, fueron de grado estándar primario y suministrados por el Laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM), como parte del proceso de acreditación en el que se encuentra.

Agua Destilada

Biftalato de potasio, $\text{KH}_5\text{C}_8\text{O}_4$

Dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4

Sulfato de mercurio, HgSO_4

Sulfato de plata, Ag_2SO_4

Dihidrógeno fosfato de potasio monobásico, KH_2PO_4

Hidrógeno fosfato dipotásico, K_2HPO_4

Hidrógeno fosfato disódico heptahidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Cloruro de amonio, NH_4Cl

Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Cloruro de calcio (CaCl_2)

Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Glucosa

Ácido glutámico

Caolín

2.2. ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS

2.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).

Se llevó a cabo siguiendo el método de reflujo cerrado/colorimetría, de acuerdo con el procedimiento establecido en el Standard Methods 5220D.

Las reacciones que ocurren en presencia de materia orgánica es la siguiente:



Los reactivos usados fueron:

- Solución patrón de Biftalato de potasio, 500 mg O₂/L: se disolvió una cantidad igual a 425 mg KH₅C₈O₄ (previamente secado a 110 °C por 2 horas) en agua destilada, y se aforó hasta un volumen de 1000 mL.
- Solución digestora: A un volumen de 500 mL de agua destilada, se le adicionaron 10.216 g K₂Cr₂O₇ (previamente secado a 150 °C por 2 horas), 33.3 g HgSO₄, y 167 mL de H₂SO₄ concentrado, finalmente, se aforó a 1000 mL con agua destilada.
- Reactivo ácido sulfúrico: se añadió Ag₂SO₄ a H₂SO₄ concentrado, en una proporción de 5.5 g de Ag₂SO₄ / Kg de H₂SO₄. Se dejó disolver 1 día antes de aforar.

A partir del patrón de Biftalato de potasio, 500 mg O₂/L, se prepararon 5 estándares de calibración, de 5, 10, 50, 100, 250 mg O₂/L, mediante diluciones, para realizar la curva de calibración, y posterior análisis de las demás muestras. Una vez preparados los patrones, y teniendo como blanco el agua destilada, se procedió a preparar las muestras, adicionando volúmenes de muestras y reactivos, en su respectivo orden, en tubos de digestión, como lo indica la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Cantidades de muestra y reactivos para un tubo de digestión de 10 mL.

| Tubo de digestión | Muestra mL | Solución digestora mL | Reactivo Ácido Sulfúrico mL | Volumen Total Final mL |
|-------------------|------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|
| 10 mL | 2.5 | 1.5 | 3.5 | 7.5 |

Estos tubos de digestión se taparon e invirtieron varias veces para mezclar y homogeneizar las soluciones; luego se llevaron a calentamiento a 150 °C y reflujo durante 2 horas en un termoreactor (Figura 2.1).

Figura 2.1. Termoreactor



Los tubos se dejaron enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, para posteriormente leer su absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro (Figura 2.2). Se ajusta en esta longitud de onda, ya que allí la absorción del ión cromo +3 (Cr^{3+}) ocurre fuertemente y la del ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se hace casi nula.

Figura 2.2. Espectrofotómetro



El resultado de la DQO se obtiene directamente de la curva de calibración dada en términos generales por:

$$A = c * B_1 + B_0$$

donde,

A : medida de la absorbancia del estándar de calibración

c : concentración del estándar de calibración

B_1 : pendiente

B_0 : intercepto

Los blancos y soluciones de trabajo se prepararon y analizaron diariamente por un periodo de siete días, cada una se estudió con un numero de replicas igual a 5, para un total de 35 datos por solución de trabajo.

2.2.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A 5 DÍAS (DBO₅)

Se llevó a cabo siguiendo el método potenciométrico (incubación a 5 días), de acuerdo con el procedimiento establecido en el Standard Methods 5210 B.

Los reactivos usados durante todo el método fueron:

- Agua destilada, saturada previamente con oxígeno mediante burbujeo.
- Solución Buffer de fosfatos: se disolvieron 8.5 g KH₂PO₄, 21.75 g K₂HPO₄, 33.4 g Na₂HPO₄·7H₂O y, 1.7 g NH₄Cl, en 500 mL de agua destilada y se aforó a un volumen de 1000 mL.
- Solución de sulfato de magnesio: se disolvieron 22.5 g MgSO₄·7H₂O en agua destilada y se aforó a un volumen de 1000 mL.
- Solución de cloruro de calcio: se disolvieron 27.5 g CaCl₂ en agua destilada y se aforó a 1000 mL.
- Solución de cloruro férrico: se disolvieron 0.25 g FeCl₃·6H₂O en agua destilada y se aforó a 1000 mL.
- Patrón de glucosa/ácido glutámico (198 ± 30 mg O₂/L): se disolvieron 150 mg de glucosa y 150 mg de ácido glutámico (previamente secados a 105 °C por 1 hora), en agua destilada y se aforó a 1000 mL. Este patrón se preparaba diariamente, inmediatamente antes de usarlo.
- Preparación del agua de dilución: se tomó un volumen conocido de agua destilada, previamente saturada con oxígeno, en un recipiente adecuado, y se añadió 1 mL de cada una de las siguientes soluciones: buffer de fosfatos, sulfato de magnesio, cloruro de calcio y cloruro férrico, por cada litro de agua tomado.

Se preparó una solución de glucosa/ácido glutámico diariamente. A partir de ésta, se tomó un volumen conocido y se adicionó a una botella Winkler (Figura 2.3) de capacidad conocida (300 mL), la cual se terminó de llenar con agua de

dilución. Estos winkler se incubaron en la oscuridad por un periodo de 5 días a una temperatura de 20 °C.

Figura 2.3. Botellas Winkler



Mediante la sonda para oxígeno disuelto marca HACH (Figura 4), se midió el oxígeno disuelto inicial (OD_i) y el oxígeno disuelto final (OD_f) al cabo de 5 días de incubación.

Figura 2.4. Sonda para oxígeno disuelto



El valor de la DBO₅ se calcula por diferencia del OD y, teniendo en cuenta la fracción volumétrica usada de la muestra (P), de acuerdo con:

$$DBO_5, \text{mg/L} = \frac{OD_i - OD_f}{P}$$

Los blancos y el patrón de glucosa/ácido glutámico se analizaron durante un periodo de 10 días, realizando duplicados para cada uno.

2.2.3. SÓLIDOS TOTALES (ST)

Se llevó a cabo siguiendo el método gravimétrico, de acuerdo con el procedimiento establecido en el Standard Methods 2540 B.

Los reactivos usados durante todo el método fueron:

- Soluciones patrón de caolín de diferentes concentraciones, desde 1000 mg/L hasta 20000 mg/L, que incluían los rangos bajo, medio y alto.

- Soluciones patrón con adición conocida de caolín.

Se tomó un volumen conocido de cada uno de los patrones preparados para luego adicionarse en cápsulas de porcelana, previamente secas y pesadas, posteriormente se sometieron a un temperatura de 105 °C en la estufa (figura 2.5) durante 1 hora hasta peso constante.

Figura 2.5. Estufa



Se dejaron enfriar en el desecador para poder ser pesados en una balanza analítica (Figura 2.6).

Figura 2.6. Balanza Analítica



Estos ensayos se realizaron por duplicado durante un período de siete días.

2.2.4. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)

Se llevó a cabo siguiendo el método gravimétrico, de acuerdo con el procedimiento establecido en el Standard Methods 2540 D.

Los reactivos usados durante todo el método fueron:

- Soluciones patrón de caolín de diferentes concentraciones, desde 1000 mg/L hasta 20000 mg/L, que incluían los rangos bajo, medio y alto.

- Soluciones patrón con adición conocida de caolín.

El caolín utilizado se lavó y secó previamente a la preparación de los patrones. Se tomó un volumen conocido de cada uno de los patrones preparados para luego adicionarse sobre papeles filtro, previamente lavados, secos y pesados, ubicados en el equipo de flautas (Figura 2.7), después de la filtración al vacío, los papeles filtro fueron puestos sobre vidrios de reloj marcados, posteriormente se sometieron a un temperatura de 105 °C en la estufa (Figura 2.4) durante 1 hora hasta peso constante.

Figura 2.7. Equipo de filtración de flautas



Estos ensayos se realizaron por triplicado durante un período de siete días.

2.2.5. pH

El pH se llevó a cabo siguiendo el método directo descrito en el protocolo para la determinación del pH elaborado por el Laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales ^[17], para lo cual se prepararon diferentes soluciones patrón que abarcaran toda la escala del pH.

Los reactivos usados fueron:

- Material de referencia certificado
- Soluciones

El procedimiento que se siguió fue:

- Lavar el electrodo con agua destilada

- Realizar una calibración del pH-metro con los MRC.
- Introducir el pH-metro dentro de la muestra y anotar el valor registrado por el equipo.

Se leyeron diariamente, utilizando un pH-metro debidamente rotulado, con el fin de hallar su comportamiento.

Figura 2.8. pH-metro



Las calibraciones del pH-metro (Figura 2.8) se realizaron con patrones certificados (Figura 2.9)

Figura 2.9. MRC de pH 4,00 - 7,00 - 10,00



Las soluciones se analizaron, cada una por triplicado, durante un periodo de 7 días.

2.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO (QUIMIOMETRÍA)

Una vez obtenidos los datos, es necesario realizar un tratamiento estadístico que permita obtener información de cada método, para lo cual se tienen en cuenta ciertos parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico.

Junto con los esquemas de ensayo de suficiencia (intercalibración), este estudio estadístico, es una prueba que permite al laboratorio ofrecer resultados analíticos de calidad y con un alto grado de confianza.

2.3.1. LIMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

Se define a partir de la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación. ^[8]

- Límite de detección del método (LDM): Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 95% de ser diferente del blanco.

$$\text{LDM} = y_{bl} + 3 \cdot s;$$

- Límite de cuantificación (LQM): Concentración mínima de analito que se puede cuantificar con precisión y exactitud, de manera confiable y reproducible. Se considera como un límite inferior para medidas cuantitativas precisas, opuesto a la detección cualitativa.

$\text{LQM} = y_{bl} + 10 \cdot s$, donde s es la desviación estándar de los blancos, y_{bl} es la concentración hallada del blanco.

2.3.2. COEFICIENTE DE VARIACIÓN

El coeficiente de variación es útil para comparar dispersiones a escalas distintas pues es una medida invariante ante cambios de escala. Por ellos es importante que todos los valores sean positivos y su media por tanto un valor positivo. Se calcula como

$$\text{CV} = s/X \cdot 100 \% \quad ; \quad s: \text{Desviación estándar}$$

$X: \text{Promedio}^{[8]}$.

Para el análisis de la muestra se considera que una estimación con un coeficiente de variación:

- Hasta del 7%, es precisa;
- Entre el 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable;
- Entre el 15% y 20% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución
- Mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se

recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos ^[8].

2.3.3. EXACTITUD

Es el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real o aceptado; normalmente se expresa en términos de error. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por ^[8]:

$$\%E = \frac{(X_P - X_T) * 100\%}{X_T}$$

X_P: valor promedio obtenido

X_T: Valor teórico

2.3.4. PRECISIÓN

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Se expresa en términos de la desviación estándar. Otra forma de expresar la precisión es la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (CV). ^[8]

2.3.5. CARTAS DE CONTROL

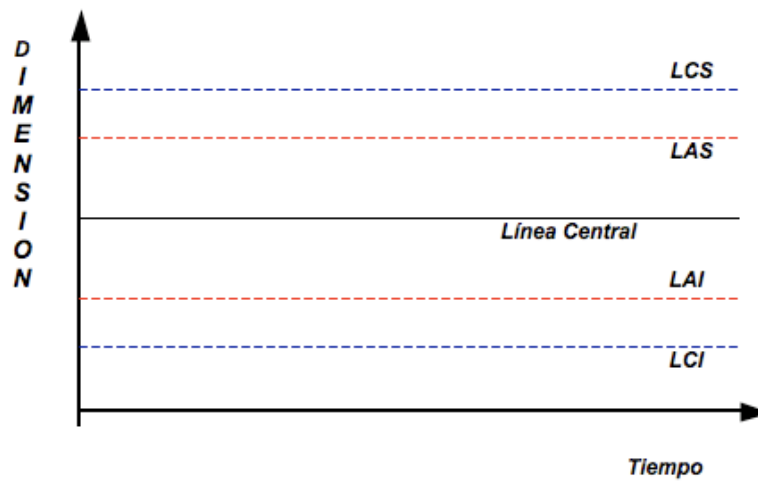
Se puede definir una carta de control como: un método gráfico para evaluar si un proceso está o no en un estado de control estadístico, es decir cuando sólo actúan causas comunes o aleatorias, inherentes a cualquier proceso, que pueden reflejar la existencia o no de tendencias dependientes del tiempo.

Como lo muestra la Gráfica 2.1, la carta consiste en una línea central (en este caso el promedio de los datos obtenidos) y cuatro pares de líneas límites espaciadas por encima y por debajo de la línea central. Un par se denomina límite de aviso superior (L.A.S) y límite de aviso inferior (L.A.I); y el otro par, límite de control superior (L.C.S.) y límite de control inferior (L.C.I.), se determinan de la siguiente forma.

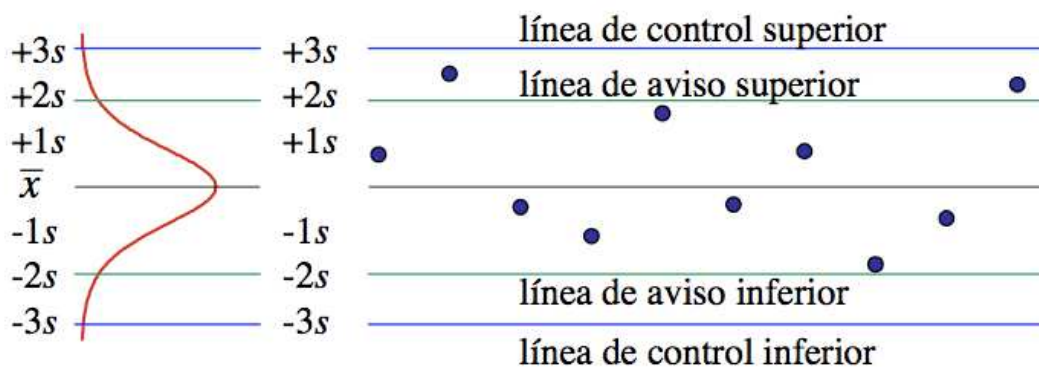
| | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Límite de Aviso Superior (L.A.S) | = $X_{prom} + 2*s$; 95% confianza |
| Límite de Aviso Inferior (L.A.I) | = $X_{prom} - 2*s$; 95% confianza |
| Límite de Control Superior (L.C.S) | = $X_{prom} + 3*s$; 99.7% confianza |
| Límite de Control Inferior (L.C.I) | = $X_{prom} - 3*s$; 99.7% confianza |

Indican el funcionamiento, satisfactorio o no, de un proceso determinado. ^[10]

Gráfica 2.1. Carta de Control Típica



Gráfica 2.2. Límites de aviso y de control en una carta de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control



2.3.6. INCERTIDUMBRE

La incertidumbre de un resultado es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, teniendo en cuenta todas las fuentes de error.

Para estimar la incertidumbre de todo un proceso, se necesita tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla separadamente para obtener su contribución. Cada una de las contribuciones separadas a la incertidumbre, se refieren como componentes de incertidumbre. Cuando se expresan como una desviación estándar se conocen como incertidumbre estándar.

Se encuentran las de TIPO A, que se obtienen utilizando la desviación estándar de las observaciones obtenidas en el curso de la medición y; las TIPO B que se obtienen por métodos distintos a los estadísticos, tales como certificados, resolución del equipo, tolerancia, entre otras.

En los cálculos usados para evaluar los componentes de la incertidumbre TIPO B, se tiene que estos no se basan en un estudio estadístico de los datos. Por lo que se emplea una técnica ampliamente usada, la cual consiste en estimar el caso del peor efecto, a, para la fuente en estudio de,

- la experiencia
- el juicio científico
- los datos suficientes

Una desviación estándar, asumiendo que el efecto tiene dos lados, puede entonces computarse basándose en una distribución rectangular, triangular o normal de los posibles efectos.

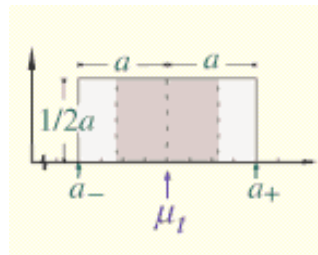
La aproximación consiste en considerar que cualquier error, para la situación en estudio, es una descripción aleatoria de una distribución estadística conocida. La desviación estándar se calcula de características conocidas o asumidas de la distribución. Las distribuciones que pueden considerarse son:

- Rectangular
- Triangular
- Normal

La distribución rectangular lleva a una de las más conservadoras estimaciones de la incertidumbre, ya que da la desviación estándar más grande. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución son conocidos. También abarca la suposición que todos los efectos

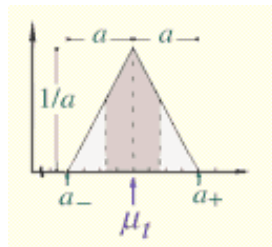
en el valor reportado, entre $-a$ y $+a$, son igualmente probables para la fuente de incertidumbre en estudio.

Figura 2.10. Esquema para la distribución rectangular



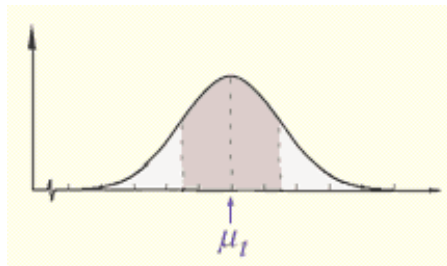
La distribución triangular conlleva a una estimación de la incertidumbre menos conservadora, ya que da una desviación estándar más pequeña que la distribución rectangular. El cálculo para la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución son conocidos y que el modo de la distribución triangular ocurre en cero, es decir que hay un valor único que es más probable que los valores de los límites.

Figura 2.11. Esquema para la distribución triangular



La distribución normal conlleva a la estimación menos conservadora de la incertidumbre, ya que da la desviación estándar más pequeña. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición que los puntos finales, $\pm a$, abarcan un 99.7% de la distribución [11,19]

Figura 2.12. Esquema para la distribución normal



Para una medición total, la incertidumbre total, denominada incertidumbre estándar combinada, se obtiene sacando la raíz cuadrada de cada uno de los componentes de incertidumbre, utilizando la ley de propagación de incertidumbres, así como se describe a continuación,

Incertidumbre combinada

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_{B.EXACTITUD}^2 + u_{B.RESOLUCIÓN}^2 + \dots +}$$

La incertidumbre expandida (U) debería ser usada para la mayoría de propósitos en química analítica. Esta incertidumbre provee un intervalo dentro del cual se cree que el verdadero valor de la cantidad medida está ubicado, con un nivel de confianza más alto. U se obtiene de acuerdo con,

$$U = u_c * k$$

donde k es un factor de cobertura, que es igual a 2 para un nivel de confianza del 95% aproximadamente. ^[10,11]

3. CAPÍTULO 3.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

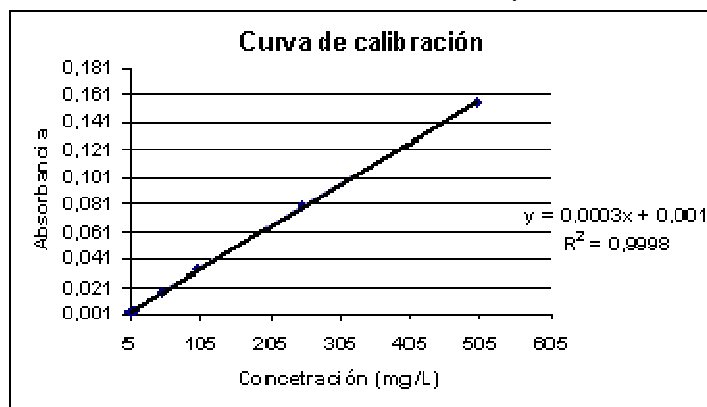
Los seis estándares preparados se midieron tres veces cada uno, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 3.1. La curva de calibración final, se obtuvo promediando los valores de absorbancia registrados por el espectrofotómetro, para cada una de las soluciones patrón preparadas.

Tabla 3.1. Resultados de calibración.

| Concentración mg O ₂ L | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| 5 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| 10 | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| 50 | 0,016 | 0,017 | 0,017 |
| 100 | 0,032 | 0,033 | 0,034 |
| 250 | 0,079 | 0,081 | 0,079 |
| 500 | 0,157 | 0,155 | 0,155 |

Esta relación permitió establecer una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, definida por la ecuación presentada en la Gráfica 3.1 (Promedio de las Absorbancia Vs. Concentración de las soluciones patrón).

Gráfica 3.1. Curva de calibración para la DQO



La ecuación $y = 0.0003x + 0.001$, presenta un coeficiente de correlación de 0.9998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, en este caso, entre la concentración y la absorbancia.

Los blancos de reactivo (o simplemente blancos) estudiados, contenían todos los componentes excepto el que desarrollaba la reacción coloreada. Fue necesario medir la absorbancia del blanco, ya que generalmente presenta cierto color o alguna absorbancia fuera del rango de color visible, la cual no está relacionada con la relación colorimétrica. Esta absorbancia "basal" se restó a la absorbancia de la reacción como tal (que es muchísimo más alta) en cada uno de los patrones preparados. Este blanco también se preparó con el fin de comprobar la calidad de los reactivos usados durante el procedimiento.

Las concentraciones de cada uno de los patrones preparados, se hallaron utilizando la ecuación descrita anteriormente, y los datos obtenidos se presentan en orden ascendente en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Concentraciones a partir de las absorbancias, de los patrones preparados.

| Patrón (mg/L) | 0 | 5 | 50 | 250 | Patrón (mg/L) | 0 | 5 | 50 | 250 |
|--------------------|-------|------|-------|-------|--------------------|------|-------|------|-------|
| Concentración mg/L | -10,0 | -6,7 | 43,3 | 250,0 | Concentración mg/L | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 |
| | -10,0 | -6,7 | 43,3 | 250,0 | | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 |
| | -6,7 | -3,3 | 43,3 | 250,0 | | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 |
| | -6,7 | -3,3 | 43,3 | 253,3 | | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 |
| | -6,7 | -3,3 | 43,3 | 253,3 | | -3,3 | 0,0 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 43,3 | 253,3 | | -3,3 | 0,0 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 46,7 | 253,3 | | -3,3 | 0,0 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 46,7 | 253,3 | | -3,3 | 3,3 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 46,7 | 253,3 | | -3,3 | 3,3 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 46,7 | 253,3 | | -3,3 | 3,3 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | -3,3 | 46,7 | 253,3 | | -3,3 | 3,3 | 50,0 | 260,0 |
| | -6,7 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | | -3,3 | 3,3 | 50,0 | 263,3 |
| | -6,7 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | | 0,0 | 6,7 | 50,0 | 263,3 |
| | -6,7 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | | 0,0 | 6,7 | 50,0 | 263,3 |
| | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | | 0,0 | 6,7 | 50,0 | 263,3 |
| | -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | | 0,0 | 6,7 | 53,3 | 263,3 |
| -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | 0,0 | 6,7 | 53,3 | 263,3 | | |
| -3,3 | 0,0 | 46,7 | 256,7 | 0,0 | 6,7 | 53,3 | 263,3 | | |

Los signos negativos reportados por el patrón de 0 mg/L, son las concentraciones del blanco, que en este caso fue agua destilada, indican que este blanco no absorbió ninguna clase de luz, por lo que el agua destilada no contiene el analito de interés y por lo tanto no interfiere en la medición de la absorbancia de los patrones preparados.

En el caso del patrón de 5 mg/L, algunos valores de concentración son negativos, lo que indica que el espectrofotómetro no es lo suficientemente sensible como para detectar esta concentración.

Una interpretación estadística de estos datos, permitió establecer los siguientes términos:

Tabla 3.3. Algunos criterios numéricos para las concentraciones de DQO

| Patrón (mg/L) | Promedio | Desv. Estándar | Coefficiente Variación % |
|----------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------------|
| 0 | -4,3 | 2,75 | No aplica |
| 5 | 0,3 | 3,82 | 130,2 |
| 50 | 47,6 | 2,87 | 6,02 |
| 250 | 257,2 | 4,16 | 1,62 |

De acuerdo con el coeficiente de variación, se puede ver que a medida que aumenta la concentración de la muestra, este se hace menor, y por lo tanto la precisión entre los datos es mejor. [8].

El límite de detección del método y de cuantificación respectivamente, están dados por:

$$LDM = y_{bl} + 3*s = 4.0 \text{ mg/L}$$

$$LQM = y_{bl} + 10*s = 23.2 \text{ mg /L, donde } s \text{ es la desviación estándar de los blancos, y } y_{bl} \text{ es la concentración hallada del blanco.}$$

EL LDM indica que la mínima cantidad analítica distinguible detectada por el espectrofotómetro para este método, es 4.0 mg O₂ en 1 litro de solución, hecho que se puede ver claramente en el patrón de 5 mg/L, donde el coeficiente de variación supera el 100%, indicando que el espectrofotómetro diferencia esta concentración del ruido de fondo, pero no de forma reproducible. Este valor

indica que los datos obtenidos son muy dispersos y la media obtenida no es representativa del estándar analizado.

Por su parte, el LQM es 23.2 mg O₂ en 1 litro de solución, concentración a partir de la cual los resultados generados son precisos y reproducibles, y se ven reflejados en el bajo porcentaje del coeficiente de variación reportado por los patrones de 50 y 250 mg/L, que fueron del 6.02% y 1.62% respectivamente.

El establecimiento de estos límites indica que, valores por debajo de 4.0 mg/L no son detectables; concentraciones por encima de este valor proporcionan una señal en el espectrofotómetro significativamente diferente de la señal blanco o ruido de fondo, pero son cualitativas, finalmente, concentraciones por encima de 23.9 son cuantitativas y reproducibles con un alto grado de confianza.

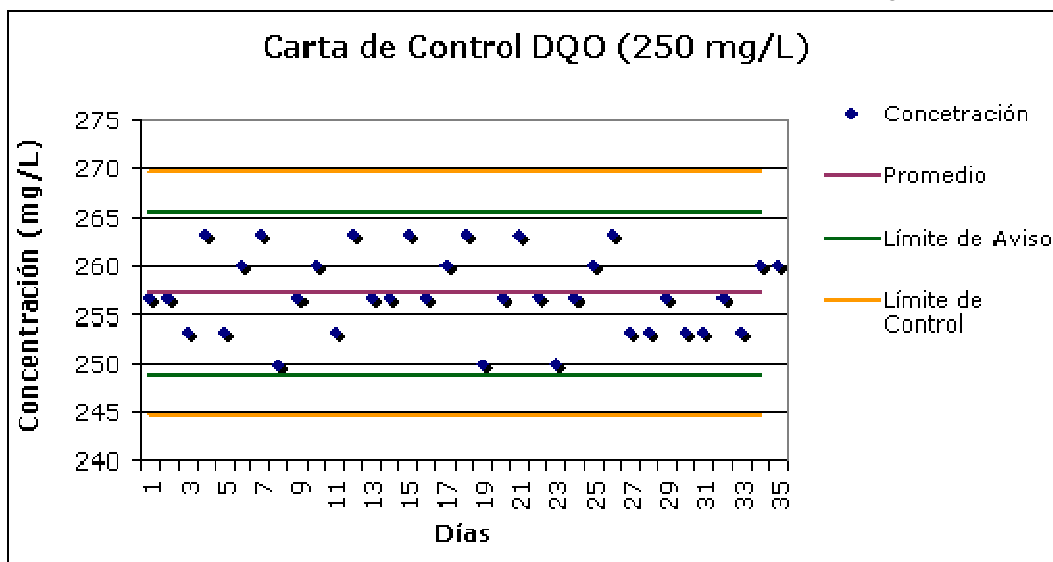
El patrón de 250 mg/L se utilizó como estándar para realizar la carta de control y establecer los límites respectivos. (Gráfica 3.2)

Promedio → 257.04 mg/L

Límite de Aviso = $X_{prom} \pm 2*s$ → 257.04 ± 8.3

Límite de Control = $X_{prom} \pm 3*s$ → 257.04 ± 12.5

Gráfica 3.2. Carta de control para el estándar de 250 mg/L



3.2. DEMANDA BIQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS

Los blancos y patrones de glucosa/ácido glutámico preparados, reportaron los resultados en términos del oxígeno disuelto, al inicio y al final de los 5 días de incubación. (Tabla 3.4)

En este método, la preparación del blanco se realiza con el fin de determinar la calidad del agua de dilución utilizada durante el proceso, asegurar que esta no contiene microorganismos que puedan consumir oxígeno y afectar el resultado del patrón en estudio; al igual que para revisar la limpieza de las botellas Winkler.

A diferencia del método de la DQO, en este método no es necesario hacer correcciones con el oxígeno disuelto (OD) del blanco. La medición de la DBO se determina para cada botella Winkler, midiendo el oxígeno disuelto inicial (OD_i) y el oxígeno disuelto final al cabo de 5 días (DO_f) teniendo en cuenta el volumen de muestra y dilución utilizados.

Tabla 3.4. Concentración de oxígeno disuelto al inicio y al final de 5 días de incubación.

| Muestra | Blanco | | Patrón | |
|--|--------|-------|--------|-------|
| | Inicio | Final | Inicio | Final |
| C o n c e n t r a / L i c i ó n | 6,57 | 6,38 | 6,67 | 2,65 |
| | 6,71 | 6,51 | 6,66 | 2,76 |
| | 6,70 | 6,53 | 6,69 | 2,67 |
| | 6,62 | 6,31 | 6,59 | 2,59 |
| | 6,70 | 6,69 | 6,87 | 2,97 |
| | 6,74 | 6,74 | 6,81 | 2,86 |
| | 6,83 | 6,76 | 6,83 | 2,97 |
| | 6,82 | 6,71 | 6,82 | 2,94 |
| | 6,87 | 6,62 | 6,81 | 3,10 |
| | 6,84 | 6,77 | 6,86 | 3,20 |
| | 6,83 | 6,76 | 6,83 | 3,01 |
| | 6,85 | 6,77 | 6,86 | 2,99 |
| | 6,78 | 6,50 | 6,75 | 3,23 |
| | 6,87 | 6,60 | 6,82 | 3,37 |
| | 6,86 | 6,72 | 6,83 | 3,38 |
| | 6,87 | 6,72 | 6,64 | 3,13 |
| | 6,80 | 6,80 | 6,73 | 2,73 |
| | 6,82 | 6,72 | 6,64 | 2,94 |
| 6,81 | 6,69 | 6,65 | 2,57 | |
| 6,82 | 6,75 | 6,76 | 2,87 | |

En esta tabla se presentan los datos de oxígeno disuelto inicial y final del blanco y el patrón, en este caso agua de dilución y el patrón glucosa-ácido glutámico, respectivamente.

Las concentraciones de cada una de los patrones preparados, se hallaron utilizando la siguiente ecuación:

$$DBO_5 \left(\frac{mg}{L} \right) = (OD_i - OD_f) * \frac{V_{Wzklar}}{V_{Muestra}}$$

Tabla 3.5. Determinación de DBO₅ en las soluciones patrón.

| Muestra | Blanco | Patrón |
|---|--------|--------|
| C o n c e n t r a g i ó n | 9,5 | 201,0 |
| | 10,0 | 195,0 |
| | 8,5 | 201,0 |
| | 15,5 | 200,0 |
| | 0,5 | 195,0 |
| | 0,0 | 197,5 |
| | 3,5 | 193,0 |
| | 5,5 | 194,0 |
| | 12,5 | 185,5 |
| | 3,5 | 183,0 |
| | 3,5 | 191,0 |
| | 4,0 | 193,5 |
| | 14,0 | 176,0 |
| | 13,5 | 172,5 |
| | 7,0 | 172,5 |
| | 7,5 | 232,0 |
| | 0,0 | 200,0 |
| 5,0 | 185,0 | |
| 6,0 | 204,0 | |
| 3,5 | 194,5 | |

Una interpretación estadística de estos datos, permitió establecer los siguientes términos:

Tabla 3.6. Criterios numéricos para las concentraciones de DBO₅

| Patrón (mg/L) | Promedio mg/L | Desviación Estándar | Coefficiente Variación, % |
|---------------|---------------|---------------------|---------------------------|
| 0 | 6,65 | 4,671 | 70,2 |
| 300 | 190,5 | 10,020 | 5,27 |

El límite de detección del método y de cuantificación respectivamente, están dados por:

$$\text{LDM} = y_{bl} + 3*s = 20.7 \text{ mg/L}$$

$$\text{LQM} = y_{bl} + 10*s = 53.4 \text{ mg /L, donde } s \text{ es la desviación estándar de los blancos, } y_{bl} \text{ es la concentración hallada del blanco.}$$

EL LDM indica que la mínima cantidad analítica distinguible detectada por el oxímetro para este método, es 20.7 mg O₂ en 1 litro de solución, hecho que se puede ver claramente en el blanco donde el coeficiente de variación es alto 70.2%.

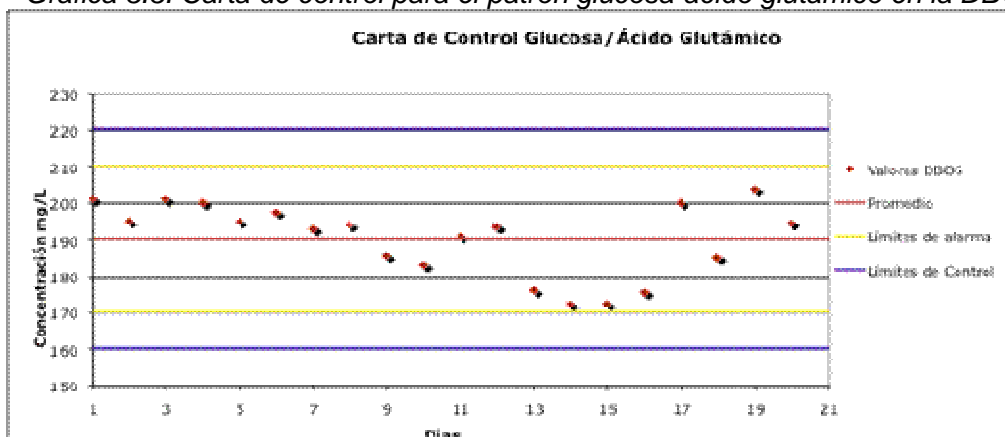
Por su parte, el LQM es 53.4 mg O₂ en 1 litro de solución, a partir de este valor, se obtienen concentraciones cuantificables y precisas, hecho que se ve apoyado por el bajo porcentaje del coeficiente de variación reportado por el patrón de glucosa/ácido glutámico, que fue del 5.27%.

La carta de control para la DBO₅ se determinó usando el patrón de glucosa/ácido glutámico y reportó los siguientes valores para los respectivos límites, así como el comportamiento de las muestras. Este comportamiento junto con sus respectivos límites se puede ver en la Gráfica 3.3.

Límite de Acción: 190.5 ± 20.04 mg/L

Límite de Control: 190.5 ± 30,06 mg/L

Gráfica 3.3. Carta de control para el patrón glucosa-ácido glutámico en la DBO₅



3.3. SÓLIDOS

Se utilizó caolín debido a que es prácticamente insoluble en agua, con el fin de asegurar una solución heterogénea, de la cual se tomaron 20 mL para analizar.

Se realizó la siguiente clasificación de los patrones, de acuerdo con la concentración de caolín respectivo, presente en la muestra.

Tabla 3.7. Clasificación de las muestras preparadas

| Clasificación de las muestras | Concentración mg/L |
|-------------------------------|--------------------|
| Blanco | 0 |
| Patrón Bajo | 1000 |
| Patrón Medio | 10000 |
| Patrón Alto | 20000 |
| Muestra Real | 2000 |
| Muestra Real+ adición baja | 2200 |
| Muestra Real + adición alta | 9400 |

En estos procedimientos, se analiza el porcentaje de recuperación, mediante la adición de una cantidad conocida de caolín, que representa el analito en las muestras que llegan para ser analizadas al laboratorio, a una solución de concentración conocida.

3.3.1. SÓLIDOS TOTALES

Los datos obtenidos para cada una de las muestras y su duplicado durante el período de siete días para los sólidos totales, se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados obtenidos para los Sólidos Totales

| Muestra (mg/L) | Día 1 | Día 2 | Día 3 | Día 4 | Día 5 | Día 6 | Día 7 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Blanco | 20 | 10 | -75 | -15 | 35 | -15 | -40 |
| Blanco | 60 | -5 | -80 | -30 | 35 | -20 | -40 |
| Patrón Bajo | 1010 | 930 | 895 | 945 | 980 | 925 | 875 |
| Patrón Bajo | 1030 | 910 | 925 | 960 | 975 | 950 | 910 |
| Patrón Medio | 10010 | 9955 | 9890 | 9950 | 9155 | 9875 | 9520 |
| Patrón Medio | 10020 | 9985 | 9865 | 9910 | 9960 | 9815 | 7375 |
| Patrón Alto | 19885 | 19015 | 19320 | 19395 | 19415 | 20000 | 18435 |
| Patrón Alto | 20150 | 19790 | 19620 | 19740 | 19560 | 19245 | 19865 |
| Muestra Real | 2210 | 1930 | 1935 | 1985 | 1965 | 2000 | 1915 |
| Muestra Real | 2030 | 2175 | 1920 | 1970 | 1975 | 1995 | 1815 |
| Muestra Real+ adición baja | 2200 | 1980 | 2115 | 2225 | 2015 | 2200 | 1780 |
| Muestra Real+ adición baja | 2220 | 2010 | 2125 | 2235 | 1070 | 2195 | 1935 |
| Muestra Real + adición alta | 9255 | 6665 | 9105 | 9390 | 9225 | 9385 | 9260 |
| Muestra Real + adición alta | 9295 | 7055 | 9160 | 9305 | 9290 | 9110 | 9225 |

La Tabla 3.9 resume los criterios estadísticos hallados para los sólidos totales.

Tabla 3.9. Criterios estadísticos para los Sólidos Totales

| Muestra | Promedio (mg/L) | Desviación Estándar | Coefficiente Variación, % | %Recup. |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|----------|
| Blanco | -11,4 | 40,88 | 59,09 | No aplic |
| Patrón Bajo | 944,3 | 43,58 | 4,62 | 94,4 |
| Patrón Medio | 9663,2 | 698,47 | 7,23 | 96,4 |
| Patrón Alto | 19531,1 | 445,94 | 2,28 | 97,7 |
| Muestra Real | 1987,1 | 101,26 | 5,10 | 99,4 |
| Muestra Real+ adición baja | 2021,8 | 305,43 | 15,11 | 17,3 |
| Muestra Real + adición alta | 8908,9 | 875,58 | 9,78 | 93,5 |

El blanco presenta un alto coeficiente de variación, que puede deberse a fluctuaciones de corriente en la balanza electrónica y el lavado de las cápsulas de porcelana. Sin embargo, las demás muestras presentan coeficientes de variación, entre 2% y 15%, que representan poca variación, indicando una buena precisión en los datos obtenidos.

El porcentaje de recuperación es alto, excepto para la muestra real con adición baja, es decir, que para muestras que sufran pequeños cambios en la concentración, es necesario tomar grandes volúmenes de muestras, minimizando así el error.

El coeficiente de variación del blanco es muy alto, lo que indica que existe una diferencia muy grande entre los datos obtenidos y el promedio de estos datos, también que la media hallada no es representativa de la muestra en estudio.

3.3.2. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES

Los datos obtenidos para cada una de las muestras y su duplicado durante el período de siete días para los sólidos suspendidos totales se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados obtenidos para los Sólidos Suspendidos Totales

| Muestra (mg/L) | Día 1 | Día 2 | Día 3 | Día 4 | Día 5 | Día 6 | Día 7 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Blanco | 5 | 0 | 0 | 0 | 10 | 5 | 0 |
| Blanco | 0 | 10 | -5 | 0 | -20 | -5 | 0 |
| Patrón Bajo | 985 | 745 | 930 | 980 | 905 | 960 | 955 |
| Patrón Bajo | 995 | 655 | 925 | 965 | 930 | 935 | 950 |
| Patrón Medio | 8640 | 9455 | 10020 | 8310 | 9675 | 9060 | 9200 |
| Patrón Medio | 7265 | 8825 | 9590 | 9940 | 9825 | 9890 | 9585 |
| Patrón Alto | 17850 | 20930 | 19425 | 19580 | 18195 | 19360 | 18795 |
| Patrón Alto | 17540 | 22415 | 19950 | 18515 | 19130 | 19590 | 19280 |
| Muestra Real | 1895 | 2005 | 2000 | 1995 | 1935 | 1975 | 2020 |
| Muestra Real | 1955 | 1980 | 1970 | 1975 | 1985 | 1965 | 1950 |
| Muestra Real+ adición baja | 2210 | 2170 | 2210 | 2185 | 2180 | 2200 | 2200 |
| Muestra Real+ adición baja | 2215 | 2145 | 2190 | 2160 | 2150 | 2175 | 2170 |
| Muestra Real + adición alta | 9415 | 9185 | 9125 | 8075 | 9135 | 8575 | 8437 |
| Muestra Real + adición alta | 8830 | 8910 | 9150 | 8910 | 9160 | 9100 | 8995 |

La Tabla 3.11 resume los criterios estadísticos hallados para los sólidos suspendidos totales.

Tabla 3.11. Criterios estadísticos para los Sólidos Suspendidos Totales

| Muestras | Promedio (mg/L) | Desviación Estándar | Coefficiente Variación % | %Recup. |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|--------------------------|-----------|
| Blanco | 0 | 7,3 | 150,37 | No aplica |
| Patrón Bajo | 915,4 | 96,2 | 10,52 | 8,46 |
| Patrón Medio | 9234,3 | 768,2 | 8,32 | 7,66 |
| Patrón Alto | 19325,4 | 1248,9 | 6,45 | 3,37 |
| Muestra Real | 1971,8 | 31,7 | 1,61 | 1,41 |
| Muestra Real+ adición baja | 2182,9 | 22,5 | 1,03 | 0,78 |
| Muestra Real + adición alta | 8928,7 | 353,6 | 3,95 | 5,01 |

Los blancos obtenidos se encuentran en el rango entre -20 y 10 mg, y su promedio es cero, por lo cual no se puede calcular su coeficiente de variación; por lo tanto se recurre a la desviación estándar (como otra forma de analizar la precisión de los datos) la cual es baja, 7.338, pero no lo suficientemente baja, como para la determinación de un blanco confiable.

Las demás muestras analizadas presentan coeficientes de variación bajos, entre 1% y 10%, que representan una buena precisión, teniendo en cuenta la concentración de caolín de la muestra.

De acuerdo con ambos métodos, es posible que haya ocurrido la pérdida de material por solubilización, así como también por la transferencia de volúmenes, agitación y forma de tomar la muestra al momento de realizar el procedimiento.

3.4. pH

A continuación se presentan los datos reportados por el pH-metro HANNA, en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Datos obtenidos con el pH-metro HANNA.

| Blanco | pH = 4,00 | pH = 7,00 | pH = 10,00 | PHT = 3,557 | PHP = 4,004 | Borax = 9,183 | Buf. CO ₃ ⁼ = 10,014 |
|--------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|---------------|--|
| 6,22 | 4,01 | 7,00 | 9,82 | 3,63 | 4,03 | 9,02 | 9,83 |
| 6,05 | 3,99 | 7,00 | 9,81 | 3,62 | 4,04 | 9,05 | 9,84 |
| 6,05 | 4,00 | 6,98 | 9,82 | 3,65 | 4,03 | 9,05 | 9,85 |
| 6,02 | 3,95 | 6,92 | 9,78 | 3,57 | 4,01 | 9,04 | 9,80 |
| 6,46 | 3,96 | 6,93 | 9,76 | 3,56 | 4,01 | 9,04 | 9,79 |
| 5,89 | 3,98 | 6,91 | 9,74 | 3,56 | 4,00 | 9,01 | 9,79 |
| 5,50 | 3,96 | 6,93 | 9,69 | 3,60 | 4,03 | 8,96 | 9,70 |
| 6,01 | 3,99 | 6,95 | 9,70 | 3,59 | 4,01 | 8,95 | 9,72 |
| 5,97 | 3,97 | 6,98 | 9,70 | 3,60 | 4,04 | 8,99 | 9,73 |
| 5,78 | 4,01 | 7,00 | 9,87 | 3,62 | 4,03 | 9,12 | 9,89 |
| 5,99 | 4,03 | 7,00 | 9,85 | 3,62 | 4,04 | 9,12 | 9,88 |
| 5,95 | 4,02 | 6,99 | 9,84 | 3,62 | 4,05 | 9,09 | 9,89 |
| 5,78 | 4,01 | 7,01 | 9,85 | 3,63 | 4,03 | 9,11 | 9,87 |
| 5,80 | 4,01 | 7,00 | 9,83 | 3,63 | 4,04 | 9,10 | 9,88 |
| 5,80 | 4,02 | 7,00 | 9,86 | 3,61 | 4,06 | 9,11 | 9,87 |
| 6,16 | 4,00 | 7,01 | 9,90 | 3,56 | 4,04 | 9,16 | 9,91 |
| 5,73 | 4,01 | 7,00 | 9,91 | 3,55 | 4,06 | 9,15 | 9,93 |
| 5,67 | 4,01 | 6,99 | 9,90 | 3,62 | 4,03 | 9,16 | 9,92 |
| 5,60 | 4,00 | 7,03 | 9,89 | 3,64 | 4,05 | 9,16 | 9,94 |
| 5,82 | 3,99 | 7,01 | 9,91 | 3,55 | 4,04 | 9,15 | 9,94 |
| 5,79 | 3,99 | 7,02 | 9,91 | 3,56 | 4,06 | 9,16 | 9,96 |

En la Tabla 3.13 se presentan los criterios estadísticos analizados para el pH.

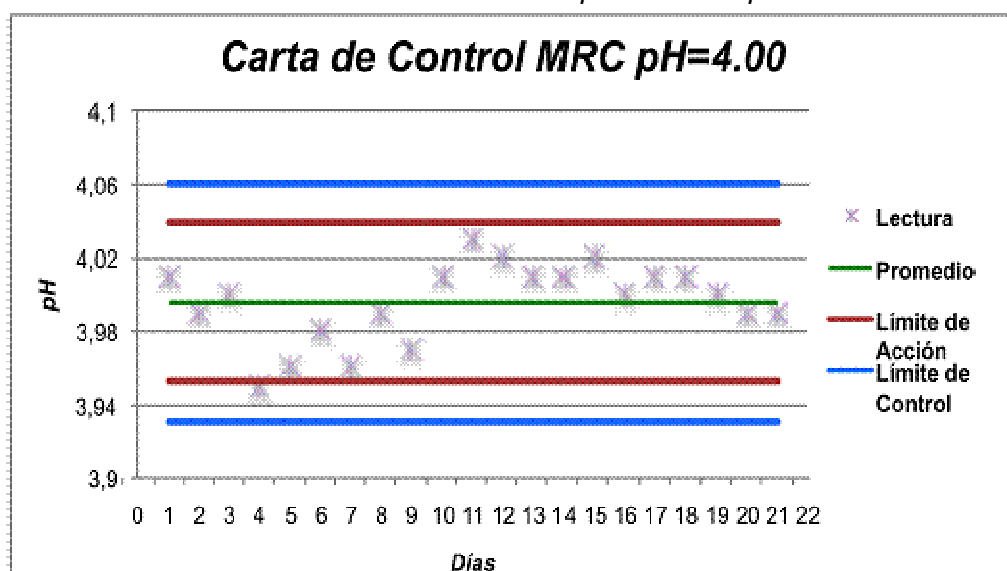
Tabla 3.13. Criterios estadísticos para los datos de pH

| | Promedio | Desviación estándar | Coefficiente Variación |
|-----------------------------------|----------|---------------------|------------------------|
| <i>Blanco</i> | 5,91 | 0,22 | 3,73 |
| <i>pH=4.00</i> | 4,00 | 0,02 | 0,54 |
| <i>pH=7.00</i> | 6,98 | 0,03 | 0,49 |
| <i>pH=10.00</i> | 9,83 | 0,07 | 0,74 |
| <i>PHT</i> | 3,60 | 0,03 | 0,91 |
| <i>PHP</i> | 4,03 | 0,02 | 0,42 |
| <i>Boráx</i> | 9,08 | 0,07 | 0,75 |
| <i>CO₃⁼</i> | 9,85 | 0,08 | 0,76 |

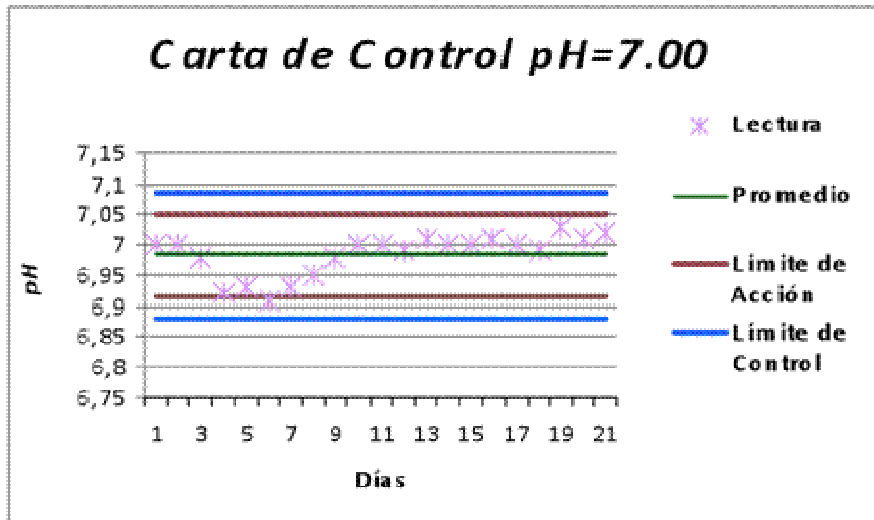
De acuerdo con los coeficientes de variación, que son muy bajos, entre 0.4% y 1%, se establece que los datos tienen un alto grado de precisión. Excepto para el blanco, el cual osciló entre valores de más de 1 unidad de pH.

El pH-metro se calibra en dos puntos en 4,00 y 7,00 antes de realizar las mediciones. Es posible que a pH mayores de 7,00 se pierda la linealidad del equipo, afectando la precisión de las medidas, esto se puede ver en el patrón de pH 10,00, que registró un valor promedio de 9,85, con un coeficiente variación de 0,76%.

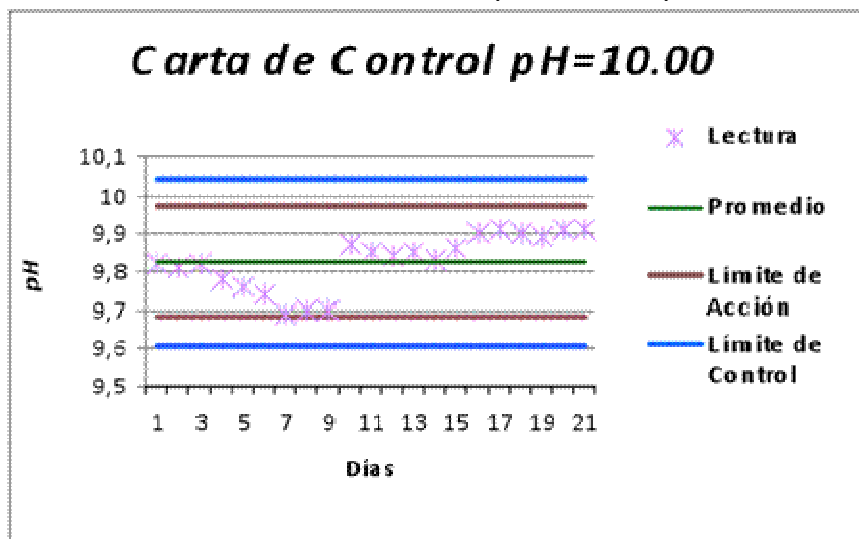
Gráfica 3.4. Carta de control para el MRC pH=4.00



Gráfica 3.5. Carta de control para el MRC pH=7.00



Gráfica 3.6. Carta de control para el MRC pH=10.00



3.5. EXACTITUD

La exactitud se expresa en términos de error relativo, de acuerdo con

$$\%Error = \frac{(X_{TEÓRICO} - X_{EXPERIMENTAL})}{X_{TEÓRICO}} * 100\%$$

y, se determinó con base en la prueba de intercalibración presentada ante el IDEAM en diciembre de 2007.

En esta prueba, se determinó el mismo parámetro a dos muestras de concentraciones diferentes, una con un alto contenido del analito, denominada Rango alto, y otra con una baja concentración, denominada Rango Bajo.

Tabla 3.14. Exactitud para las muestras en el Rango alto

| RESULTADOS IDEAM (Rango Alto) | | | |
|--|-------------------------|------------------------|----------------------|
| Parámetro | Valor Referencia | Valor Reportado | Exactitud (%) |
| DQO (mg/L) | 503,92 | 510 | 1,21 |
| DBO (mg/L) | 327,15 | 349 | 6,68 |
| SST (mg/L) | 721,18 | 711 | 1,41 |
| ST (mg/L) | 1246,04 | 1264 | 1,44 |
| pH (u pH) | 8,79 | 8,64 | 1,71 |

Tabla 3.15. Exactitud para las muestras en el Rango Bajo.

| RESULTADOS IDEAM (Rango Bajo) | | | |
|--|-------------------------|------------------------|----------------------|
| Parámetro | Valor Referencia | Valor Reportado | Exactitud (%) |
| DQO (mg/L) | 41,87 | 43,3 | 3,42 |
| DBO (mg/L) | 27,02 | 28 | 3,63 |
| SST (mg/L) | 33,41 | 30 | 10,21 |
| ST (mg/L) | 60,50 | 63,5 | 4,96 |
| pH (u pH) | 4,13 | 4,12 | 0,24 |

4. CAPÍTULO 4

4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS

4.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).

4.1.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE

La concentración de DQO se determina por espectrofotometría, para lo cual se realiza una curva de calibración.

De acuerdo con el Standard Methods ⁽¹⁾, los volúmenes críticos corresponden a la muestra y a la solución digestora; en este caso, la solución de biftalato de potasio y la solución de dicromato de potasio.

Las principales fuentes de incertidumbre en el proceso para la determinación de la DQO son:

Curva de calibración

Preparación de los reactivos: biftalato de potasio ($C_8H_5O_4K$) dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$

Peso del reactivo

Pureza del reactivo

Peso fórmula del reactivo

Dilución del reactivo

Determinación de la concentración del reactivo: dicromato y biftalato de potasio

Volúmenes de muestra

Medición del volumen del blanco

Medición del volumen del patrón (biftalato de potasio)

Medición del volumen de solución digestora (dicromato de potasio)

4.1.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE.

Curva de calibración

La cantidad de DQO en mg/L se calcula usando una curva de calibración realizada manualmente. Para este propósito se prepararon estándares de calibración con las siguientes concentraciones: 5 mg/L, 10mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L y 500 mg/L. Estas soluciones se obtienen a partir de un patrón de 500 mg/L. El procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados usado, asume que las incertidumbres de los valores de la abscisa son considerados más pequeños que las incertidumbres de los valores de la ordenada.⁽¹¹⁾ Por lo tanto, el procedimiento para la estimación de la incertidumbre para la concentración (c_0), solo refleja la incertidumbre en la absorbancia y no la incertidumbre de los estándares de calibración, ni la correlaciones inevitables inducidas por las sucesivas diluciones de la misma solución. En este caso, sin embargo, la incertidumbre de los estándares de calibración es lo suficientemente pequeña como para no ser tomada en cuenta.

Los 6 estándares de calibración se midieron 3 veces cada uno, dando como resultado las absorbancias reportadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de calibración

| Conc. mg/L | 1 | 2 | 3 |
|---------------|-------|-------|-------|
| 5 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| 10 | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| 50 | 0,016 | 0,017 | 0,017 |
| 100 | 0,032 | 0,033 | 0,034 |
| 250 | 0,079 | 0,081 | 0,079 |
| 500 | 0,157 | 0,155 | 0,155 |

La curva de calibración está dada por

$$A_j = c_i * B_1 + B_0$$

donde,

A_j : j medida de la absorbancia del estándar de calibración i

c_i : concentración del estándar de calibración i

B_1 : pendiente

B_0 : intercepto

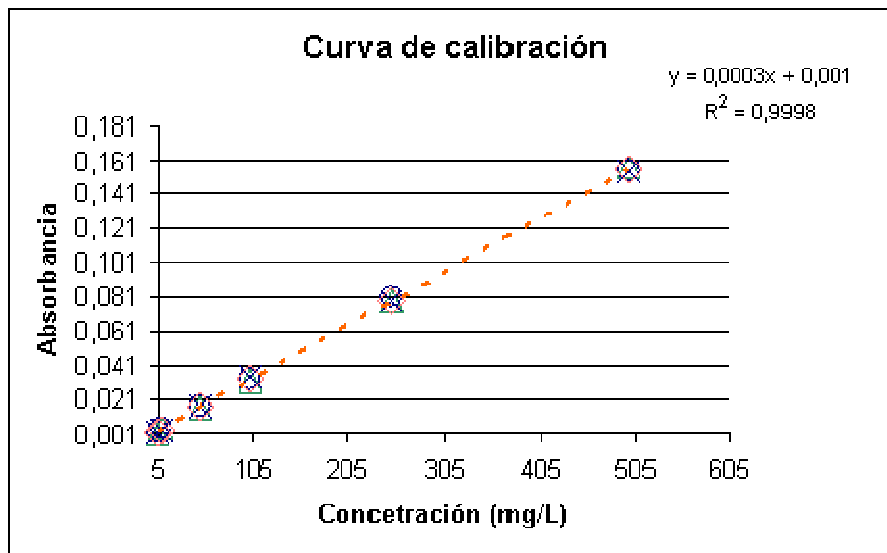
y los resultados del ajuste por mínimos cuadrados son:

Tabla 4.2. Valores para el ajuste por mínimos cuadrados

| | Valor |
|-------|--------|
| B_1 | 0.0003 |
| B_0 | 0.001 |

con coeficiente de correlación $r=0,9998$. Como se muestra en la Figura 4.1.

Gráfica 4.1. Ajuste por mínimos cuadrados



La incertidumbre se calcula para los rangos de concentración alta (250 mg/L), media (50 mg/L) y baja (5 mg/L), y está dada por, ⁽¹¹⁾

$$u_{(c_0)} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$
$$u_{(c_0)} = \frac{0.002859}{0.0003} \sqrt{\frac{1}{35} + \frac{1}{18} + \frac{(c_0 - 152.2)^2}{597740.3}}$$

con la desviación estándar residual S dado por, ⁽¹¹⁾

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 * c_i)]^2}{n-2}} = 0.002859 \quad \text{y} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 597740.3$$

donde

B_1 : pendiente

P : número de medidas para determinar c_0

n : número de medidas para la calibración

c_0 : concentración de DQO como mg O₂/L determinada de una solución

\bar{c} : valor medio de las concentraciones de los diferentes estándar de calibración

i : índice para el número de estándar de calibración

j : índice para el número de medidas para obtener la curva de calibración

La incertidumbre estándar para los rangos se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Incertidumbre por calibración

| Concentración (mg/L) | 5 | 50 | 250 |
|----------------------|-------|-------|-------|
| $u_{(c_0)}$ (mg/L) | 3,340 | 3,051 | 3,050 |

La incertidumbre estándar relativa por calibración está da por, ⁽¹¹⁾

$$IER_{(c_0)} = \frac{u_{(c_0)}}{C_0}$$

Tabla 4.4. Incertidumbre estándar relativa por calibración

| Estándar | 5 | 50 | 250 |
|-----------------------------|--------|-------|-------|
| Conc. Promedio leída (mg/L) | 0,3 | 47,6 | 257,2 |
| $IER_{(c_0)}$ | 11,691 | 0,064 | 0,012 |

Preparación de los reactivos: biftalato de potasio (C₈H₅O₄K) dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)

M reactivo (pesada del reactivo)

La literatura identifica tres fuentes de incertidumbre para la pesada: la repetibilidad, la resolución de la escala de la balanza y la contribución debida a la incertidumbre en función de calibración de la escala. ⁽¹¹⁾

El certificado de calibración de la balanza tiene en cuenta estas tres contribuciones, por lo que la incertidumbre asociada a la masa, se estima usando la información dada en el certificado de calibración y las especificaciones en él establecidas, sobre la estimación de la incertidumbre.

La incertidumbre reportada en el certificado de calibración de la balanza analítica usada en el laboratorio, es 0,0001374 g, con un factor de cobertura k=2.

Este estimado tiene en cuenta las tres contribuciones identificadas anteriormente.

$$u_{(pad)} = \frac{U_{cert}}{k} = \frac{U_{cert}}{2} = \frac{0.1374 mg}{2} = 0.0687 mg$$

Esta contribución se tiene en cuenta dos veces, una vez por tarar la balanza y, la otra por pesar el reactivo.

La incertidumbre combinada para esta contribución esta dada por:

$$u_{(m.react)} = \sqrt{2 * u_{(pad)}^2} = 0.0971 mg$$

Este valor es el mismo para la pesada del dicromato de potasio y del biftalato de potasio, ya que se realiza utilizando la misma balanza analítica.

La incertidumbre estándar relativa por la pesada del reactivo (IER_(rec)) se calcula, como el cociente entre la incertidumbre combinada y el peso del reactivo empleado para la solución, como sigue:

$$IER_{(pesar.react)} = \frac{u_{(m.react)}}{m_{react}} = \frac{0.0971 mg}{m_{react}}$$

Para los reactivos dicromato (KDC) y biftalato de potasio (KHP) se tiene que la incertidumbre estándar relativa de la masa de cada reactivo es:

$$IER_{(p_{\text{reac.KDC}})} = \frac{0.0971 \text{ mg}}{1021.6 \text{ mg}} = 9.50 \times 10^{-5} \quad IER_{(m_{\text{reac.KHP}})} = \frac{0.0971 \text{ mg}}{42.5 \text{ mg}} = 2.28 \times 10^{-3}$$

Pureza del reactivo

Este tipo de contribución se obtiene a partir de la información de pureza indicada en el certificado del proveedor (etiqueta del reactivo), como $100\% \pm 0.005\%$, se debe dividir en 100, por lo que está dada en porcentaje. La incertidumbre se toma como una distribución rectangular, por lo que la incertidumbre estándar $u_{(P_{\text{reac}})}$, tanto para el dicromato como para el biftalato de potasio, es ⁽¹¹⁾

$$u_{(P_{\text{reac}})} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-4}$$

La incertidumbre estándar relativa para la pureza del reactivo está dada por,

$$IER_{(P_{\text{reac}})} = \frac{u_{(P_{\text{reac}})}}{P_{\text{reac}}}$$

donde P_{reac} es la pureza del reactivo, cuyo valor se divide en 100 debido a que viene expresada en porcentaje en el certificado.

Para los reactivos dicromato (KDC) y biftalato de potasio (KHP) se tiene que:

$$IER_{(P_{\text{KDC}})} = \frac{2.89 \times 10^{-4}}{1} = 2.89 \times 10^{-4} \quad IER_{(P_{\text{KHP}})} = \frac{2.89 \times 10^{-4}}{1} = 2.89 \times 10^{-4}$$

Peso fórmula del reactivo

Esta contribución es obtenida a partir de la incertidumbre de los pesos atómicos (u_{PA}) de cada uno de los elementos (reportados por la IUPAC, ver ANEXO 4.1) involucrados en la fórmula del reactivo. Para cada elemento la incertidumbre estándar se calcula tratando la incertidumbre citada por la IUPAC como si formara los enlaces semejando una distribución rectangular. Por lo que la incertidumbre estándar se obtiene dividiendo esos valores en $\sqrt{3}$. Por lo tanto para cada elemento **a** en la fórmula la incertidumbre estándar está dada por:

$$u_{(a)} = \left(\frac{u_{PA}}{\sqrt{3}} \right)$$

De la misma manera se calcula la incertidumbre estándar para los demás elementos de la fórmula (**b**, **c**, **d**, **e**, etc.).

La incertidumbre combinada para el peso fórmula es:

$$u_{(PF)} = \sqrt{(u_{(a)} * n_a)^2 + (u_{(b)} * n_b)^2 + \dots}$$

donde n_a es el número de átomos del elemento **a** presentes en la fórmula.

La incertidumbre estándar relativa del peso fórmula es el cociente entre la incertidumbre combinada y el peso fórmula del reactivo,

$$IER_{(PF)} = \frac{u_{(PF,mac)}}{PF}$$

Para los reactivos dicromato (KDC) se tiene que:

Tabla 4.5. Incertidumbre estándar para cada elemento del dicromato de potasio

| Elemento | Peso atómico | Incertidumbre establecida | Incertidumbre Estándar |
|----------|--------------|---------------------------|------------------------|
| K | 39,0983 | ±0,0001 | 0,000058 |
| Cr | 51,9961 | ±0,0006 | 0,00035 |
| O | 15,9994 | ±0,0003 | 0,00017 |

Tabla 4.6. Contribución a la incertidumbre de cada elemento del dicromato de potasio (teniendo en cuenta el número de átomos)

| | Cálculo | Resultado | Incertidumbre Estándar |
|-----------------|-----------|-----------|------------------------|
| K ₂ | 2*39,0983 | 78,1966 | 0,000116 |
| Cr ₂ | 2*51,9961 | 103,9922 | 0,00070 |
| O ₇ | 7*15,9994 | 111,9958 | 0,00119 |

La masa molar del dicromato es

$$M_{KDC} = 78.1966 + 103.9922 + 111.9958$$

$$M_{KDC} = 294.1846 \frac{g}{mol}$$

Debido a que esta expresión es una suma de valores independientes, la incertidumbre estándar $u_{(M-KDC)}$ es la raíz cuadrada positiva de la suma de los cuadrados de las contribuciones:

$$u_{(M.KDC)} = \sqrt{0.000116^2 + 0.0007^2 + 0.00119^2}$$

$$u_{(M.KDC)} = 0.0014 \frac{g}{mol}$$

La incertidumbre estándar relativa para el dicromato es entonces:

$$IER_{(M.KDC)} = \frac{0.0014 \frac{g}{mol}}{294.1846 \frac{g}{mol}} = 4.76 \times 10^{-6}$$

El mismo análisis se aplica para la determinación de la incertidumbre por el peso fórmula del biftalato de potasio, cuya incertidumbre estándar relativa es:

$$IER_{(M.KHP)} = 1.86 \times 10^{-5}$$

Dilución del reactivo

El volumen tiene tres fuentes de incertidumbre mayores: calibración, repetibilidad y efecto de la temperatura. El material volumétrico utilizado fue el mismo para la preparación de las dos soluciones.

- Incertidumbre del material volumétrico utilizado para aforar la solución del reactivo (balón tipo A). El fabricante asegura un volumen para el balón de 100mL \pm 0.1 mL. El valor de la incertidumbre se da sin ninguna información acerca del nivel de confianza o de la distribución, por lo que se asume una distribución triangular para calcular la incertidumbre estándar.⁽¹⁾, ya que es más probable el valor nominal que los valores de los extremos.⁽¹¹⁾

$$\frac{0.1mL}{\sqrt{6}} = 0.041mL$$

- Temperatura: efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material volumétrico de aforo con la temperatura del laboratorio. Según el fabricante el balón se calibró a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura del laboratorio varía entre los límites de 20 \pm 4 °C. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura y el coeficiente de expansión del

volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el del balón, por lo que solo se considera el del primero. El coeficiente de expansión para el agua es $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que lleva a una variación del volumen de:

$$\pm(100 * 4 * 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo que la distribución rectangular para la variación de la temperatura, es:

$$\frac{0.084}{\sqrt{3}} = 0.048 \text{ mL}$$

- Repetibilidad. La incertidumbre debida al llenado se estima por un experimento de repetibilidad efectuado con el balón usado. Una serie de 10 llenadas y pesadas del balón, y teniendo en cuenta la densidad del agua a la temperatura de la medición (ver ANEXO 4.2), se obtuvo una desviación estándar de 0.01075 mL. Se puede usar directamente como la incertidumbre estándar.

Las tres contribuciones se combinan para dar la incertidumbre estándar $u_{(V)}$ del volumen,

$$u_{(V)} = \sqrt{0.041^2 + 0.048^2 + 0.01075^2} = 0.0640 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es

$$IER_{(V)} = \frac{u_{(V)}}{V} = \frac{0.0640 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 6.40 \times 10^{-4}$$

La incertidumbre combinada ($u_{\text{prep. reactivo}}$) y la incertidumbre estándar relativa para la preparación del reactivo están dadas respectivamente por,

$$u_{(\text{prep. react})} = \left(\sqrt{IER_{(\text{masa react})}^2 + IER_{(p. react)}^2 + IER_{(PF)}^2 + IER_{(V)}^2} \right) * C_{\text{react}}$$

$$IER_{(\text{prep. react})} = \frac{u_{(\text{prep. react})}}{C_{\text{react}}}$$

donde C_{reac} es la concentración de la solución preparada del reactivo.

La incertidumbre combinada y la incertidumbre estándar relativa para la preparación del dicromato de potasio es:

$$u_{(prep.EDC)} = \left(\sqrt{IER_{(masa.EDC)}^2 + IER_{(p.EDC)}^2 + IER_{(PF.EDC)}^2 + IER_{(v)}^2} \right) * C_{react}$$

$$u_{(prep.EDC)} = \left(\sqrt{(9.50 \times 10^{-5})^2 + (2.9 \times 10^{-4})^2 + (4.76 \times 10^{-6})^2 + (6.40 \times 10^{-4})^2} \right) * C_{react}$$

$$u_{(prep.EDC)} = 7.09 \times 10^{-4} * C_{react}$$

$$IER_{(prep.EDC)} = \frac{7.09 \times 10^{-4} * C_{react}}{C_{react}} = 7.09 \times 10^{-4}$$

El mismo análisis se realiza para hallar la incertidumbre combinada y la incertidumbre estándar relativa para la preparación del biftalato de potasio, el resultado es:

$$IER_{(prep.EDC)} = 2.39 \times 10^{-3}$$

Volumen de la muestra

A continuación se estima la incertidumbre asociada al componente volumétrico usado para tomar la alícuota del blanco con una pipeta de 10 mL, que es igual para la toma de los volúmenes de solución biftalato de potasio y dicromato de potasio.

Como se explicó anteriormente, al igual que para la dilución del reactivo, esta pipeta graduada tiene las mismas influencias, con diferentes valores.

- Incertidumbre del material volumétrico utilizado para tomar una alícuota del blanco (pipeta aforada de 10 mL Tipo A). El fabricante asegura un volumen para la pipeta de 10mL \pm 0.05 mL. El valor de la incertidumbre se da sin ninguna información acerca del nivel de confianza o de la distribución, por lo que se asume una distribución triangular para calcular la incertidumbre estándar, ya que el valor nominal es más probable que los valores de los extremos, ⁽¹¹⁾

$$\frac{0.05mL}{\sqrt{6}} = 0.0204mL$$

- Temperatura: Según el fabricante la pipeta se calibró a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura del laboratorio varía entre los límites de 20 \pm 4 °C. La incertidumbre por este efecto se puede calcular

de la estimación del rango de temperatura y el coeficiente de expansión del volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el de la pipeta, por lo que solo se considera el del primero. El coeficiente de expansión para el agua es, $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ que lleva a una variación del volumen de,

$$\pm(10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 8.4 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

- La incertidumbre estándar se calcula asumiendo la distribución rectangular para la variación de la temperatura es:

$$\frac{8.4 \times 10^{-3} \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 4.85 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

- Repetibilidad. La incertidumbre debida al llenado se estima por un experimento de repetibilidad efectuado a la pipeta usada. En una serie de 10 experimentos, en los cuales se llenó y vació la pipeta sobre un recipiente para ser pesado), se obtuvo una desviación estándar de 0.002124 mL. Se puede usar directamente como la incertidumbre estándar.

Las tres contribuciones se combinan para dar la incertidumbre estándar del volumen, $u_{(V)}$. Esta contribución se tiene en cuenta tres veces, una por el volumen tomado para el blanco, otra para el volumen de solución de biftalato de potasio y otra para el volumen de solución de dicromato de potasio.

$$u_{(V)} = \sqrt{3 * [0.0204^2 + (4.85 \times 10^{-3})^2 + 0.002124^2]} = 0.0365 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa del volumen es,

$$IER_{(V)} = \frac{u_{(V)}}{V} = \frac{0.0211 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 3.65 \times 10^{-3}$$

El cálculo de la incertidumbre combinada de la DQO (u_{DQO}) está dado, para cada rango, por:

$$\frac{u_{(DQO)}}{c_{(DQO)}} = \sqrt{IER_{(C_0)}^2 + IER_{(frec.DOC)}^2 + IER_{(frec.KHP)}^2 + IER_{(V)}^2}$$

$$\frac{u_{(DQO)}}{c_{(DQO)}} = \sqrt{IER_{(C_0)}^2 + (7.09 \times 10^{-4})^2 + (2.39 \times 10^{-3})^2 + (3.65 \times 10^{-3})^2}$$

De acuerdo con esto, se tiene que la incertidumbre combinada (u_{DQO}), la incertidumbre estándar relativa (IER_{DQO}) y la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 95%, para cada rango son:

Tabla 4.7. Estimación de la incertidumbre para diferentes rangos de concentración

| Concentración (mg/L) | 5 | 50 | 250 | Unidades |
|----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|----------|
| Conc. Promedio leída | 0,3 | 47,6 | 257,2 | mg/L |
| u_{DQO} | $11,688 \cdot C_0$ | $0,064 \cdot C_0$ | $0,013 \cdot C_0$ | mg/L |
| IER_{DQO} | 3,3 | 3,1 | 3,3 | mg/L |
| k | 2 | 2 | 2 | |
| U_{DQO} | 6,6 | 6,2 | 6,6 | mg/L |
| U_{rel} | >100 | 13,0 | 2,6 | % |

Donde C_0 es la concentración promedio leída para la muestra.

El resultado se reporta de la siguiente forma:

$$DQO: (47.7 \pm 6.2) \text{ mg/L}^*$$

**La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, el cual da un nivel de confianza del 95% aproximadamente”⁽¹¹⁾*

4.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS (DBO₅).

4.2.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Las principales fuentes de incertidumbre para la DBO₅ son:

Medición de la muestra

Dilución de la muestra (Winkler)

Medición del oxígeno disuelto inicial (equipo automático)

Medición del oxígeno disuelto final (equipo automático)

La DBO₅ se calcula hallando la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y el oxígeno disuelto final, dividido entre la fracción de la dilución.

$$DBO_5 \frac{mg}{L} = \frac{(OD_i - OD_f) * V_{dilucion}}{V_{muestra}}$$

4.2.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Medición de la muestra

A continuación se estima la incertidumbre asociada al componente volumétrico para tomar la alícuota de la muestra con una pipeta de 10 mL.

Como se explicó anteriormente, esta pipeta aforada tiene las siguientes influencias:

- Incertidumbre del material volumétrico utilizado para tomar una alícuota del blanco (pipeta aforada de 10 mL Tipo A). El fabricante asegura un volumen para la pipeta de 10mL ± 0.05 mL. El valor de la incertidumbre se da sin ninguna información acerca del nivel de confianza o de la distribución, por lo que se asume una distribución triangular para calcular la incertidumbre estándar, ya que el valor nominal es más probable que los valores de los extremos, ⁽¹¹⁾

$$\frac{0.05mL}{\sqrt{6}} = 0.0204mL$$

- Temperatura: efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material, en este caso pipeta aforada, con la temperatura en el laboratorio. Según el fabricante la pipeta se calibró a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura en el laboratorio varía entre los límites de 20 ± 4 °C. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura y el coeficiente de expansión del volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el de la pipeta, por lo que solo se considera el del primero. El coeficiente de expansión para el agua es, 2.1*10⁻⁴ °C⁻¹ que lleva a una variación del volumen de,

$$\pm(10 \cdot 4 \cdot 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 8.4 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo la distribución rectangular para la variación de la temperatura es:

$$\frac{8.4 \times 10^{-3} \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 4.85 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

- Repetibilidad. La incertidumbre debida al llenado se estima por un experimento de repetibilidad efectuado a la pipeta usada. En una serie de 10 experimentos, en los cuales se llenó y vació la pipeta sobre un recipiente para ser pesado, y teniendo en cuenta la densidad del agua, se obtuvo una desviación estándar de 0.002124 mL. Se puede usar directamente como la incertidumbre estándar.

Las contribuciones anteriores se combinan para dar la incertidumbre estándar del volumen $u_{(V)}$,

$$u_{(V)} = \sqrt{[0.0204^2 + (4.85 \times 10^{-3})^2 + 0.002124^2]} = 0.0211 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa del volumen de la muestra es

$$\frac{IER_{(V)}}{V} = \frac{u_{(V)}}{V} = \frac{0.0211 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 2.11 \times 10^{-3}$$

Dilución de la muestra (Winkler)

En la dilución del Winkler, con un volumen de 300 mL, no se dispone de la incertidumbre del material volumétrico.

Este material tiene las siguientes influencias:

- Temperatura: Efecto debido a la diferencia de temperatura de calibración del winkler. Se obtiene a partir de una variación estimada en la temperatura de 4 °C, del coeficiente de expansión de volumen para el agua, 2.1×10^{-4} °C, y la medición del material volumétrico utilizado para medición de la muestra,

$$\pm(300 \cdot 4 \cdot 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.252 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo la distribución rectangular para la variación de la temperatura es:

$$\frac{0.252\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.1455\text{mL}$$

- Repetibilidad: Se obtiene a través de la desviación estándar (s) calculada a partir de la verificación del volumen (10 mediciones como mínimo) del material volumétrico para medir la muestra, la cual fue 1.0541

Las contribuciones se combinan para dar la incertidumbre estándar $u_{(V_w)}$ por dilución de la muestra en el volumen del winkler que es,

$$u_{(V_w)} = \sqrt{(0.1455^2 + 1.0541^2)} = 1.0641\text{mL}$$

La incertidumbre por dilución de la muestra en el winkler es:

$$IER_{(W)} = \frac{u_{(V_w)}}{V_w} = \frac{1.0641\text{mL}}{300\text{mL}} = 3.55 \times 10^{-3}$$

Medición del oxígeno disuelto inicial (equipo automático)

En la medición de oxígeno disuelto utilizando una sonda para oxígeno disuelto, se presentan las siguientes influencias:

- Resolución del equipo: Incertidumbre del equipo de medición de oxígeno, está dado por la división de escala que tiene el equipo y se calcula como, (11,17)

$$u_{(res)} = \frac{(d/2)}{\sqrt{3}} = \frac{\left(\frac{0.01 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{2} \right)}{\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Repetibilidad: Se obtiene a través de la desviación estándar (s) de por lo menos 10 mediciones de la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y su respectivo oxígeno final. La desviación estándar de estas mediciones es: 0.2006mg/L.

- Exactitud del equipo: Se obtiene de acuerdo con las especificaciones del fabricante como máximo error permitido, el cual es 1% de la escala, es decir 1×10^{-4} mg/L, asumiendo una distribución rectangular para el equipo, la incertidumbre estándar es, ^(11,17)

$$u_{(escal)} = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Esta contribución se tiene en cuenta dos veces, una por la medición inicial y otra por la medición final de oxígeno. La incertidumbre combinada es entonces:

$$u_{(oxímetro)} = \sqrt{2 * [u_{(escal)}^2 + u_{(rep)}^2 + u_{(res)}^2]}$$

$$u_{(oxímetro)} = \sqrt{2 * [(5.77 \times 10^{-5})^2 + (0.2006)^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2]}$$

$$u_{(oxímetro)} = 0.284 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

La incertidumbre estándar relativa del medidor de oxígeno disuelto, oxímetro, es:

$$IER_{(oxímetro)} = \frac{0.284 \text{ mg/L}}{4 \text{ mg/L}} = 0.071$$

La estimación de incertidumbre para la DBO_5 resulta de la combinación de las contribuciones antes mencionadas como sigue:

$$\frac{u_{(DBO_5)}}{C_{DBO_5}} = \sqrt{[IER_{(r)}^2 + IER_{(w)}^2 + IER_{(oxímetro)}^2]}$$

$$\frac{u_{(DBO_5)}}{C_{DBO_5}} = \sqrt{[(2.11 \times 10^{-3})^2 + (3.55 \times 10^{-3})^2 + 0.071^2]}$$

$$\frac{u_{(DBO_5)}}{C_{DBO_5}} = 0.0717$$

Para el patrón de glucosa-ácido glutámico, preparado durante este trabajo, de concentración de DBO_5 promedio de 193 mg/L, el valor estimado de la incertidumbre es,

Tabla 4.8. Estimación de la incertidumbre de la DBO₅

| Identificación | Valor | Unidades |
|----------------|-------|----------|
| Valor medio | 193 | mg/L |
| u_{DBO5} | 13,8 | mg/L |
| k | 2 | |
| U_{DBO5} | 27,6 | mg/L |
| U_{rel} | 14,3 | % |

4.3. SÓLIDOS

4.3.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Las principales fuentes de incertidumbre para los sólidos, tanto totales como suspendidos totales están en:

- Pesada inicial
- Medición volumen de muestra
- Pesada final
- Cálculo de los sólidos suspendidos totales

4.3.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

M (pesada inicial, pesada final)

Este efecto tiene las mismas descripciones antes mencionadas, al momento de pesar el dicromato y biftalato de potasio.

Calibración de la balanza: Esta contribución se obtiene a partir de la incertidumbre (u) del certificado de calibración de la balanza analítica del laboratorio, entregado por el proveedor del servicio de calibración. En este se especifica que la incertidumbre está dada con un factor de cobertura $k=2$.

Debido a que el resultado de los sólidos se obtiene por diferencia de dos masas, las cuales se encuentran dentro del mismo rango, la incertidumbre de la pesada se realiza tomando la diferencia de los masas, y se tiene en cuenta dos veces,

una por la pesada inicial y otra por la pesada final. Luego la incertidumbre estándar de la balanza es:

$$u_{(p_{bal})} = \sqrt{2 * \left(\frac{U_{(bal)}}{2}\right)^2}$$

La incertidumbre estándar relativa, se obtiene

$$IER_{(M)} = \frac{u_{(p_{bal})}}{M}$$

donde M, es la diferencia de las masas (final- inicial).

V_m (Volumen de muestra)

El volumen de la solución contenida en un material volumétrico está sujeto a tres fuentes mayores de incertidumbre:

- Calibración: la incertidumbre en el volumen interno certificado del material.
- Repetibilidad: la variación en el llenado del material hasta la marca.
- Temperatura: la temperatura del material y de la solución diferentes a la temperatura a la cual el material volumétrico fue calibrado.

Para el caso de ambos procedimientos, tanto de sólidos totales como de sólidos suspendidos totales, se utilizó el siguiente material volumétrico, con la respectiva incertidumbre:

- i) Calibración: El fabricante indica un volumen de $20 \pm 0,10$ mL medido a una temperatura de 20 °C. El valor de la incertidumbre está dado sin ninguna información acerca del nivel de confianza o de la distribución, por lo que es necesario hacer una suposición. La incertidumbre estándar se calcula asumiendo una distribución triangular, ⁽¹¹⁾

$$\frac{0.10 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ mL}$$

- ii) Repetibilidad: La incertidumbre debida a las variaciones en el llenado se pueden estimar por una repetibilidad del experimento del material volumétrico usado. En una serie de 10 llenadas y pesadas de la

pipeta de 20 mL usada para tomar el volumen de muestra, y teniendo en cuenta la densidad del agua, se obtuvo una desviación estándar de 0,01136 mL. Se puede usar directamente como incertidumbre estándar.

- iii) Temperatura: efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material, en este caso pipeta aforada de 20 mL, con la temperatura en el laboratorio. Según el fabricante la pipeta se calibró a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura de trabajo en el laboratorio varía entre los límites de 20 ± 4 °C. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura y el coeficiente de expansión del volumen. El coeficiente de expansión del volumen del líquido se considera mayor que el de la pipeta, por lo que solo se considera el del primero. El coeficiente de expansión para el agua es, $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ que lleva a una variación del volumen de,

$$\pm(20 * 4 * 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.0168 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar se calcula asumiendo una distribución rectangular para la variación de la temperatura,

$$\frac{0.0168 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Las tres contribuciones se combinan para dar una incertidumbre estándar, del volumen $u_{(V)}$,

$$u_{(V)} = \sqrt{[0.041^2 + 0.01136^2 + (9.7 \times 10^{-3})^2]} = 0.0436 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa del volumen está dada por:

$$IER_{(V)} = \frac{u_{(V)}}{V} = \frac{0.0436 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 2.18 \times 10^{-3}$$

4.3.3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LOS SÓLIDOS TOTALES.

$$ST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{M_f - M_i}{V_{Muestra}} * 1000$$

Para el cálculo de los sólidos totales, se tiene:

Las masas relevantes para este método son:

Tabla 4.9. Masas relevantes para los ST

| RANGO | Bajo | Medio | Alto | Unidades |
|--------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| M _i | 29,4197 | 29,6410 | 30,1802 | g |
| M _f | 29,4386 | 29,8343 | 30,5708 | g |
| M _f -M _i | 18,9 | 193,3 | 390,6 | mg |

La incertidumbre estándar relativa asociada a la balanza para cada rango está dada por ⁽¹¹⁾

$$IER_{(M)} = \frac{u_{(bal)}}{M^*} = \frac{0.097 mg}{M^*}$$

donde M* es la diferencia de masas, M_f-M_i

Tabla 4.10. Incertidumbre estándar relativa para la balanza

| RANGO | Bajo | Medio | Alto |
|--------------------|---------|---------|---------|
| IER _(M) | 0,00513 | 0,00050 | 0,00025 |

La incertidumbre para esta expresión, está dada por:

$$\frac{u_{(ST)}}{c_{ST}} = \sqrt{[IER_{(M)}^2 + IER_{(V)}^2]}$$

donde c_{ST} es la concentración de sólidos totales promedio hallada durante el proceso.

Para cada rango se tiene que la incertidumbre es:

Tabla 4.11. Incertidumbre para cada rango

| RANGO | Bajo | Medio | Alto |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| u _{ST} | 0,00558*Cst | 0,00224*Cst | 0,00219*Cst |

A continuación se da un ejemplo, con los valores obtenidos durante el procedimiento de los Sólidos Totales.

Tabla 4.12. Estimación de incertidumbres para tres muestras

| Identificación | Valores para rango | | | Unidades |
|----------------|--------------------|--------|---------|----------|
| | Bajo | Medio | Alto | |
| Valor medio | 944,3 | 9663,2 | 19531,1 | mg/L |
| U_{ST} | 5,3 | 21,6 | 42,9 | mg/L |
| k | 2 | 2 | 2 | |
| U_{ST} | 10,5 | 43,2 | 85,7 | mg/L |
| U_{rel} | 1,1 | 0,4 | 0,4 | % |

Las incertidumbres expandidas, U_{ST} , se dan con un factor de cobertura de 2, que da un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

4.3.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES

Para el cálculo de los sólidos suspendidos totales, se tiene:

$$SST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{M_f - M_i}{V_{muestra}} * 1000$$

Las masas relevantes para este método son:

Tabla 4.13. Masas relevantes para los SST

| RANGO | Bajo | Medio | Alto | Unidades |
|-------------|--------|--------|--------|-----------|
| M_i | 0,0945 | 0,0945 | 0,0950 | g |
| M_f | 0,1129 | 0,2792 | 0,4815 | g |
| $M_f - M_i$ | 18,3 | 184,7 | 386,5 | mg |

La incertidumbre estándar relativa asociada a la balanza para cada rango está dada por ⁽¹¹⁾

$$IER_{(M)} = \frac{u_{(bal)}}{M^*} = \frac{0.097 mg}{M^*}$$

donde M^* es la diferencia de masas, $M_f - M_i$.

Tabla 4.14. Incertidumbre estándar relativa para la balanza.

| RANGO | Bajo | Medio | Alto |
|--------------------|---------|---------|---------|
| IER _(M) | 0,00530 | 0,00053 | 0,00025 |

La incertidumbre para esta expresión, está dada por:

$$\frac{u_{(SST)}}{c_{SST}} = \sqrt{[IER_{(M)}^2 + IER_{(v)}^2]}$$

donde c_{SST} es la concentración de sólidos totales promedio hallada durante el proceso.

Para cada rango se tiene que la incertidumbre es:

Tabla 4.15. Incertidumbre para cada rango

| RANGO | Bajo | Medio | Alto |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| u_{SST} | $0,00573 * c_{SST}$ | $0,00224 * c_{SST}$ | $0,00219 * c_{SST}$ |

A continuación se da un ejemplo, con los valores promedio obtenidos durante el procedimiento de los Sólidos Suspendidos Totales.

Tabla 4.16. Estimación de incertidumbres para tres muestras

| Identificación | Valores para rango | | | Unidades |
|----------------|--------------------|--------|---------|----------|
| | Bajo | Medio | Alto | |
| Valor medio | 915,4 | 9234,3 | 19325,4 | mg/L |
| u_{SST} | 5,2 | 20,7 | 42,4 | mg/L |
| k | 2 | 2 | 2 | |
| U_{SST} | 10,5 | 41,4 | 84,8 | mg/L |
| U_{rel} | 1,1 | 0,4 | 0,4 | % |

Las incertidumbres expandidas, U_{SST} , se dan con un factor de cobertura de 2, que da un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

4.4. pH

4.4.1. FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Las principales fuentes de incertidumbre en la medición del pH se encuentran en:

- Calibración del equipo
- Resolución del equipo
- Material de Referencia utilizado
- Verificación del equipo
- Variación de las condiciones ambientales

4.4.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Calibración del equipo.

EL pH-metro se calibra utilizando materiales de referencia certificados de pH 4,00, 7,00 y 10,00, que cuentan con un certificado que indican la incertidumbre. Para esta calibración se tienen en cuenta las siguientes componentes de incertidumbre:

- Repetibilidad: desviación estándar de 4 mediciones de un material de referencia certificado.

Para cada valor de pH se presenta la incertidumbre estándar.

Tabla 4.17. Incertidumbre estándar por repetibilidad.

| Buffer / Lectura | 4,00 | 7,00 | 10,00 |
|----------------------------|---------|---------|---------|
| 1 | 3,99 | 7,00 | 9,92 |
| 2 | 3,99 | 7,01 | 9,94 |
| 3 | 4,00 | 7,01 | 9,94 |
| 4 | 4,01 | 7,01 | 9,95 |
| 5 | 4,00 | 6,99 | 9,92 |
| 6 | 4,01 | 7,01 | 9,96 |
| 7 | 3,99 | 7,00 | 9,94 |
| 8 | 4,01 | 6,99 | 9,93 |
| 9 | 3,99 | 6,98 | 9,95 |
| 10 | 3,99 | 6,99 | 9,96 |
| Desv. Estan (s) | 0,00919 | 0,00500 | 0,01258 |

- Trazabilidad del patrón: la establece el fabricante del buffer, y se asume un nivel de confianza del 95%, y un factor de cobertura $k=2$, su componente a la incertidumbre es:

Tabla 4.18. Incertidumbre estándar por el MRC

| Buffer | 4,00 | 7,00 | 10,00 |
|-----------|-------|-------|-------|
| U | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| k | 2 | 2 | 2 |
| u_{MRC} | 0,005 | 0,005 | 0,010 |

- Resolución del equipo: componente que se debe a la división de escala del pH-metro , ⁽¹¹⁾

$$u_{(res)} = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)}{\sqrt{3}} = \frac{\left(\frac{0.01u.pH}{2}\right)}{\sqrt{3}} = 2.88 \times 10^{-3} [u \text{ pH}]$$

Los componentes de la incertidumbre se combinan como sigue:

$$u_{(cal)} = \sqrt{\left[u_{(rep)}^2 + u_{(MRC)}^2 + u_{(eq)}^2\right]}$$

La incertidumbre combinada (u_{cal}) y la expandida (U_{cal}) por la calibración para cada valor de pH son:

Tabla 4.19. Incertidumbre combinada y expandida por la calibración

| Buffer | 4,00 | 7,00 | 10,00 |
|-----------|-------|-------|-------|
| u_{cal} | 0,011 | 0,008 | 0,016 |
| k | 2 | 2 | 2 |
| U_{cal} | 0,022 | 0,015 | 0,033 |

El equipo medidor de pH tiene compensador automático de temperatura, por lo tanto esta fuente de incertidumbre no se tiene en cuenta.

Luego que se tiene la incertidumbre por la calibración, se procede a hallar la incertidumbre en la medición del pH.

Medición del pH

Calibración del pHmetro

Esta componente de la incertidumbre se obtiene a partir de la calibración efectuada anteriormente, por lo que la incertidumbre estándar está dada por:

$$u_{(cal)} = \frac{U_{cal}}{2}$$

Resolución del equipo

Se obtiene de la resolución (d, división de escala) en unidades de pH.⁽¹¹⁾

$$u_{(res)} = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)}{\sqrt{3}} = \frac{\left(0,01 u.pH / 2\right)}{\sqrt{3}} = 2,88 \times 10^{-3} u.pH$$

Repetibilidad de las mediciones.

Se establece a través de la desviación estándar (s) de un grupo de 21 mediciones hechas en diferentes días, donde haya cambio en la temperatura. Se calcula como la desviación estándar relativa de los resultados.

$$u_{(R)} = \frac{s}{x}$$

Estas componentes de incertidumbre se combinan de la siguiente forma:

$$u_{(pH)} = \sqrt{\left[u_{(cal)}^2 + u_{(eq)}^2 + u_{(R)}^2 \right]}$$

La estimación de cada componente de incertidumbre (u_i), la incertidumbre combinada (u_{pH}) y la incertidumbre expandida (U_{pH}), para cada punto crítico del pH-metro se combinan y registran en la Tabla 4.20

Tabla 4.20. Incertidumbres para la medición del pH

| Buffer | 4,00 | 7,00 | 10,00 | Unidades |
|-----------|-------|-------|-------|----------|
| u_{cal} | 0,011 | 0,008 | 0,016 | u pH |
| u_{eq} | 0,003 | 0,003 | 0,003 | u pH |
| u_R | 0,005 | 0,005 | 0,007 | u pH |
| u_{pH} | 0,012 | 0,010 | 0,018 | u pH |
| k | 2 | 2 | 2 | |
| U_{pH} | 0,02 | 0,02 | 0,04 | u pH |

La incertidumbre estándar para la lectura del pH, para cada punto crítico, está dado por,

Tabla 4.21. Incertidumbre expandida para la medición del pH

| Buffer | 4,00 | 7,00 | 10,00 | Unidades |
|-------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-----------------|
| Conc. Promedio leída | 4,00 | 6,98 | 9,83 | u pH |
| U_{pH} | 0,02 | 0,02 | 0,04 | u pH |
| U_{rel} | 0,62 | 0,27 | 0,37 | % |

La expresión del resultado se da como: $x \pm U_{pH}$ unidades de pH. Luego para cada valor de pH, se tiene, que

4,00 \pm 0,03 unidades de pH

6,98 \pm 0,02 unidades de pH

9,83 \pm 0,04 unidades de pH

5. CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

La estandarización de los métodos genera un amplio conocimiento del procedimiento, una caracterización por medio del ordenamiento de los datos y un posterior estudio estadístico en el cual se estableció un lenguaje claro y preciso, con el fin de permitir la unificación de criterios a nivel mundial que permita el intercambio de información de forma adecuada. Así como también, permite garantizar la calidad de los resultados y el funcionamiento de los métodos.

En el caso del método para la determinación de la DQO, se halló una curva de calibración con coeficiente de correlación muy cercano a 1, $r=0,9998$, y se estableció como modelo para hallar la concentración de las muestras que se analizan en el laboratorio. Es importante destacar que, la preparación del blanco es indispensable hacerla cada vez que se analice un lote de muestras, ya que es necesario ajustar el valor del cero en el espectrofotómetro, con el fin de hallar la concentración verdadera debido a la reacción de oxidación por parte de la materia orgánica presente en la muestra.

También, en este método se establecieron unos límites, uno de detección y otro de cuantificación. Entre estos dos límites solo se puede establecer un rango cualitativo, es decir que no se puede establecer una concentración con un alto grado de precisión.

En los demás métodos la preparación y el uso del blanco se realiza como parte de una verificación del método, más no es indispensable su preparación cuando se vayan a analizar muestras, ya que no interfiere en el resultado final.

En el caso de la determinación de sólidos, tanto totales como suspendidos, es importante realizar una buena toma de muestra en el momento de la agitación, que garantice la homogeneidad de la solución y permita obtener valores reproducibles.

El uso de las cartas de control, es una buena práctica, ya que permite ver el comportamiento de los datos en función del tiempo, controlar el funcionamiento y realizar un seguimiento de los procesos analíticos. Permite la implementación de acciones correctivas en el momento en que los datos cambien su comportamiento o, se presente datos anómalos consecutivos que estén por fuera de los límites de acción; así como el establecimiento de programas de mantenimiento a los equipos involucrados en el proceso.

La estimación de la incertidumbre permite identificar las fuentes que influyen en el resultado final, expresa los errores aleatorios y sistemáticos de éstas, e identificar las que tienen mayor influencia en el resultado. Esto con el fin de corregir y controlar estas fuentes de ser posible, para minimizar los errores y realizar una medición más confiable.

Los resultados analíticos se suministran con una estimación realista de su incertidumbre, es decir, el intervalo dentro del cual está ubicado el verdadero valor de la cantidad que es medida, garantizando así la calidad de los resultados obtenidos en el laboratorio.

6. CAPÍTULO 6

6. RECOMENDACIONES

Antes de iniciar la estandarización de los métodos analíticos, es de gran importancia establecer cuales son las etapas críticas del procedimiento, para así conocer los pasos que influyen en gran medida al cálculo de la incertidumbre, con el fin de minimizar estos efectos mediante la proposición de soluciones o medidas preventivas. Esta práctica proporciona al analista adquirir un pensamiento crítico y constructivo con el cual se aporte crecimiento al laboratorio.

En la estandarización de los métodos analíticos es necesario contar con materiales de primera calidad, como material volumétrico clase A, patrones estándar con certificado, balanzas analíticas y reactivos grado analítico.

En cuanto al personal encargado de llevar a cabo los procedimientos, éste debería recibir un entrenamiento previo, en el cual se le suministre información suficiente sobre la importancia de la estandarización, información sobre el laboratorio en general, con el fin que el personal adquiera conciencia y se responsabilice por la labor que va a emprender. El personal encargado debería llevar una bitácora o un registro, en la cual indique clara y detalladamente la forma como está realizando cada procedimiento, incluyendo el manejo de los equipos utilizados.

Una vez realizada esta introducción, el analista debería presentar un modelo de trabajo, en el cual incluya todos los factores que influyen y que puedan influir en el análisis, indicando aquellas posibles fuentes de error, y a su vez aquellas fuentes que podrían afectar en gran proporción, las que se pueden controlar y demás; presentado de igual forma, posibles soluciones para minimizar estos errores e incrementar la calidad de los resultados que se vería reflejada en una menor incertidumbre.

Los equipos deben estar en perfecto funcionamiento. Se recomienda determinar cuales son determinantes en el procedimiento analítico para realizar calibraciones periódicas. Ejemplos de estos equipos: balanza analítica, estufa, nevera de incubación, pH-metros, espectrofotómetro, sonda para oxígeno disuelto. Otros instrumentos como el agitador magnético, el desecador, el equipo de filtración al vacío y el aireador, por ejemplo, no necesitan calibración, solo verificación.

Se recomienda utilizar las cartas de control para los equipos cuya participación es crítica, con el fin de establecer los periodos de calibración para asegurar el funcionamiento de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 20 ed., New York, 1998
2. **RODIER. J.;** *Análisis de Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar,* Editorial Omega, Barcelona, 1981.
3. **SAWYER. C, McCARTY. P.;** *Chemistry for Environmental Engineering,* McGraw Hill, New York, 1996.
4. **GARAY. J, PANIZZO. L, LESMES. L, RAMIREZ. G, SANCHEZ. J.;** *Manual de Técnicas Analíticas de Parámetros Físico-químicos y contaminantes marinos. Centro de investigaciones oceanográficas e hidrográficas,* Cartagena, 1993.
5. **PEDRAZA. J.;** *Laboratorio de Aguas. Tomo III. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1998.*
6. **SIERRA C. J.;** *Análisis de las aguas residuales, Medellín, 1983.*
7. **CLESCERI. L.;** Standard methods for the examination of water and wastewater, 17^a ed.
8. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. PROTOCOLO – ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.

9. **ROMERO R, J.:** *Acuíquímica*. Ed. **Escuela Colombiana de Ingeniería**.
10. **MILLER, J., MILLER, J.:** *Estadística y quimiometría para química analítica*, 4ª e, Madrid, **Pearson Education S.A., 2002**.
11. **EURACHEM/CITAC.** *Quantifying uncertainty in analytical measurement. GUIDE CG 4. 2nd ed. 2000*.
12. **MARÍN GALVÍN, R.:** *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*. **Universidad de Córdoba**. Ed. **Serv. Pub., España, 2003**.
13. **CHANG, R.:** *QUÍMICA*. **Williams College. McGRAW-HILL Companies, Inc., 6ª ed., México, 1999**.
14. **NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025:2005.** *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, ISO 2005*.
15. **DOMÉNECH, X.:** *Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos*, Madrid, Ed. **Miraguano, 3ª ed, 1997**.
16. **DOMÉNECH, X., PERAL, J.:** *Química Ambiental de sistemas terrestres*. Barcelona, Ed. **Reverté, 2006**.
17. **Manual de instrucciones para medidor de oxígeno disuelto sensION6**.
18. **Manual de procedimientos laboratorio Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales**.
19. **<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/mpc/section5/mpc541.htm>**

ANEXOS

ANEXO 4.1. PESOS ATÓMICOS DE LOS ELEMENTOS

IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances.

ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS 2007

The table is based on the 2005 table at *Pure Appl. Chem.*, **78**, 2051-2066 (2006) with 2007 changes to the values for lutetium, molybdenum, nickel, ytterbium and zinc. See Press release for details. Mass number of the longest-lived isotope of hassium from *Phys. Rev. Lett.*, **97** 242501 (2006)

<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>

A PDF format copy of the 2005 table is available from the abstract

World Wide Web version of atomic weight data originally prepared by G. P. Moss, from a file provided by D. R. Lide.

Previous values may be consulted from the 1993 table, the 1995 table, the 1997 table, the 1999 table, the 2001 table or the 2005 table.

The original paper should be consulted for details of the half life of the radioisotopes quoted below. Also there is a report on the different isotopic compositions of some non-terrestrial materials.

A number in parentheses indicates the uncertainty in the last digit of the atomic weight.

See also a copy of the periodic table with atomic weights to five significant figures.

See also below the list in Name order.

List of Elements in Atomic Number Order.

| At No | Symbol | Name | Atomic Wt | Notes | At No | Symbol | Name | Atomic Wt | Notes |
|-------|--------|------------|----------------|------------|-------|--------|------------|----------------|-------|
| 1 | H | Hydrogen | 1.00794(7) | 1, 2, 3 | 27 | Co | Cobalt | 58.933195(5) | |
| 2 | He | Helium | 4.002602(2) | 1, 2 | 28 | Ni | Nickel | 58.6934(4) | |
| 3 | Li | Lithium | [6.941(2)] | 1, 2, 3, 4 | 29 | Cu | Copper | 63.546(3) | 2 |
| 4 | Be | Beryllium | 9.012182(3) | | 30 | Zn | Zinc | 65.38(2) | |
| 5 | B | Boron | 10.811(7) | 1, 2, 3 | 31 | Ga | Gallium | 69.723(1) | |
| 6 | C | Carbon | 12.0107(8) | 1, 2 | 32 | Ge | Germanium | 72.64(1) | |
| 7 | N | Nitrogen | 14.0067(2) | 1, 2 | 33 | As | Arsenic | 74.92160(2) | |
| 8 | O | Oxygen | 15.9994(3) | 1, 2 | 34 | Se | Selenium | 78.96(3) | |
| 9 | F | Fluorine | 18.9984032(5) | | 35 | Br | Bromine | 79.904(1) | |
| 10 | Ne | Neon | 20.1797(6) | 1, 3 | 36 | Kr | Krypton | 83.798(2) | 1, 3 |
| 11 | Na | Sodium | 22.98976928(2) | | 37 | Rb | Rubidium | 85.4678(3) | 1 |
| 12 | Mg | Magnesium | 24.3050(6) | | 38 | Sr | Strontium | 87.62(1) | 1, 2 |
| 13 | Al | Aluminium | 26.9815386(8) | | 39 | Y | Yttrium | 88.90585(2) | |
| 14 | Si | Silicon | 28.0855(3) | 2 | 40 | Zr | Zirconium | 91.224(2) | 1 |
| 15 | P | Phosphorus | 30.973762(2) | | 41 | Nb | Niobium | 92.90638(2) | |
| 16 | S | Sulfur | 32.065(5) | 1, 2 | 42 | Mo | Molybdenum | 95.96(2) | 1 |
| 17 | Cl | Chlorine | 35.453(2) | 3 | 43 | Tc | Technetium | [98] | 5 |
| 18 | Ar | Argon | 39.948(1) | 1, 2 | 44 | Ru | Ruthenium | 101.07(2) | 1 |
| 19 | K | Potassium | 39.0983(1) | 1 | 45 | Rh | Rhodium | 102.90550(2) | |
| 20 | Ca | Calcium | 40.078(4) | 1 | 46 | Pd | Palladium | 106.42(1) | 1 |
| 21 | Sc | Scandium | 44.955912(6) | | 47 | Ag | Silver | 107.8682(2) | 1 |
| 22 | Ti | Titanium | 47.867(1) | | 48 | Cd | Cadmium | 112.411(8) | 1 |
| 23 | V | Vanadium | 50.9415(1) | | 49 | In | Indium | 114.818(3) | |
| 24 | Cr | Chromium | 51.9961(6) | | 50 | Sn | Tin | 118.710(7) | 1 |
| 25 | Mn | Manganese | 54.938045(5) | | 51 | Sb | Antimony | 121.760(1) | 1 |
| 26 | Fe | Iron | 55.845(2) | | 52 | Te | Tellurium | 127.60(3) | 1 |
| | | | | | 53 | I | Iodine | 126.90447(3) | |
| | | | | | 54 | Xe | Xenon | 131.293(6) | 1, 3 |
| | | | | | 55 | Cs | Caesium | 132.9054519(2) | |
| | | | | | 56 | Ba | Barium | 137.327(7) | |

Geological specimens are known in which the element has an isotopic composition outside the limits for normal material. The difference between the atomic weight of the element in such specimens and that given in the Table may exceed the stated uncertainty.

Range in isotopic composition of normal terrestrial material prevents a more precise value being given; the tabulated value should be applicable to any normal material. Modified isotopic compositions may be found in commercially available material because it has been subject to an undisclosed or inadvertant isotopic fractionation. Substantial deviations in atomic weight of the element from that given in the Table can occur.

Commercially available Li materials have atomic weights that range between 6.939 and 6.996; if a more accurate value is required, it must be determined for the specific material [range quoted for 1995 table 6.94 and 6.99].

Element has no stable nuclides. The value enclosed in brackets, e.g. [209], indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

The names and symbols for elements 112-118 are under review. The temporary system recommended by J Chatt, *Pure Appl. Chem.*, 51, 381-384 (1979) is used above.

FUENTE: <http://www.physics.curtin.edu.au/iupac/>

ANEXO 4.2. DENSIDAD DEL AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS.

**PROCEDIMIENTO PARA LA MEDICION DE RECIPIENTES
VOLUMETRICOS**

**TABLA DE LA DENSIDAD (kg/m³) DEL AGUA LIBRE DE AIRE PARA 101 325 Pa COMO
FUNCION DE LA TEMPERATURA CELSIUS CON BASE EN LA ESCALA INTERNACIONAL DE
TEMPERATURA DE 1990 (I TS - 90)**

| t (°C) | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 999.8396 | 999.8463 | 999.8528 | 999.8591 | 999.8553 | 999.8713 | 999.8771 | 999.8827 | 999.8882 | 999.8882 |
| 1 | 999.8986 | 999.9035 | 999.9082 | 999.9128 | 999.9172 | 999.9214 | 999.9254 | 999.9293 | 999.9330 | 999.9365 |
| 2 | 999.9399 | 999.9431 | 999.9461 | 999.9490 | 999.9516 | 999.9542 | 999.9565 | 999.9587 | 999.9607 | 999.9625 |
| 3 | 999.9642 | 999.9657 | 999.9671 | 999.9682 | 999.9693 | 999.9701 | 999.9708 | 999.9713 | 999.9717 | 999.9719 |
| 4 | 999.9720 | 999.9718 | 999.9716 | 999.9711 | 999.9705 | 999.9698 | 999.9689 | 999.9678 | 999.9666 | 999.9652 |
| 5 | 999.9637 | 999.9620 | 999.9602 | 999.9582 | 999.9560 | 999.9537 | 999.9513 | 999.9488 | 999.9459 | 999.9430 |
| 6 | 999.9399 | 999.9367 | 999.9333 | 999.9298 | 999.9261 | 999.9223 | 999.9184 | 999.9143 | 999.9100 | 999.9056 |
| 7 | 999.9011 | 999.8964 | 999.8915 | 999.8865 | 999.8814 | 999.8761 | 999.8707 | 999.8651 | 999.8594 | 999.8536 |
| 8 | 999.8476 | 999.8415 | 999.8352 | 999.8288 | 999.8222 | 999.8155 | 999.8087 | 999.8017 | 999.7946 | 999.7873 |
| 9 | 999.7799 | 999.7724 | 999.7647 | 999.7569 | 999.7490 | 999.7409 | 999.7327 | 999.7244 | 999.7159 | 999.7073 |
| 10 | 999.6985 | 999.6896 | 999.6806 | 999.6714 | 999.6622 | 999.6527 | 999.6432 | 999.6335 | 999.6237 | 999.6137 |
| 11 | 999.6037 | 999.5934 | 999.5831 | 999.5726 | 999.5620 | 999.5513 | 999.5405 | 999.5295 | 999.5184 | 999.5071 |
| 12 | 999.4958 | 999.4843 | 999.4728 | 999.4609 | 999.4490 | 999.4370 | 999.4249 | 999.4127 | 999.4003 | 999.3878 |
| 13 | 999.3752 | 999.3624 | 999.3495 | 999.3366 | 999.3234 | 999.3102 | 999.2968 | 999.2834 | 999.2698 | 999.2560 |
| 14 | 999.2422 | 999.2282 | 999.2141 | 999.1999 | 999.1856 | 999.1712 | 999.1566 | 999.1419 | 999.1271 | 999.1122 |
| 15 | 999.0972 | 999.0820 | 999.0667 | 999.0513 | 999.0358 | 999.0202 | 999.0045 | 998.9886 | 998.9726 | 998.9566 |
| 16 | 998.9404 | 998.9204 | 998.9076 | 998.8911 | 998.8744 | 998.8576 | 998.8407 | 998.8237 | 998.8066 | 998.7894 |
| 17 | 998.7721 | 998.7546 | 998.7371 | 998.7194 | 998.7016 | 998.6837 | 998.6657 | 998.6476 | 998.6293 | 998.6110 |
| 18 | 998.5928 | 998.5740 | 998.5553 | 998.5365 | 998.5177 | 998.4987 | 998.4796 | 998.4604 | 998.4410 | 998.4216 |
| 19 | 998.4021 | 998.3824 | 998.3627 | 998.3428 | 998.3229 | 998.3028 | 998.2826 | 998.2623 | 998.2419 | 998.2214 |
| 20 | 998.2008 | 998.1801 | 998.1593 | 998.1384 | 998.1174 | 998.0963 | 998.0751 | 998.0537 | 998.0323 | 998.0108 |
| 21 | 997.9891 | 997.9674 | 997.9455 | 997.9236 | 997.9015 | 997.8794 | 997.8571 | 997.8348 | 997.8123 | 997.7898 |
| 22 | 997.7671 | 997.7443 | 997.7215 | 997.6985 | 997.6755 | 997.6524 | 997.6300 | 997.6075 | 997.5852 | 997.5628 |
| 23 | 997.5350 | 997.5112 | 997.4874 | 997.4634 | 997.4394 | 997.4152 | 997.3910 | 997.3668 | 997.3422 | 997.3176 |
| 24 | 997.2930 | 997.2683 | 997.2434 | 997.2185 | 997.1935 | 997.1683 | 997.1431 | 997.1178 | 997.0924 | 997.0669 |
| 25 | 997.0413 | 997.0156 | 996.9898 | 996.9639 | 996.9379 | 996.9118 | 996.8857 | 996.8594 | 996.8330 | 996.8066 |
| 26 | 996.7800 | 996.7534 | 996.7267 | 996.6998 | 996.6729 | 996.6459 | 996.6188 | 996.5916 | 996.5643 | 996.5369 |
| 27 | 996.5095 | 996.4819 | 996.4542 | 996.4265 | 996.3986 | 996.3707 | 996.3427 | 996.3146 | 996.2864 | 996.2581 |
| 28 | 996.2297 | 996.2012 | 996.1726 | 996.1440 | 996.1152 | 996.0864 | 996.0574 | 996.0284 | 995.9993 | 995.9701 |
| 29 | 995.9408 | 995.9115 | 995.8820 | 995.8525 | 995.8228 | 995.7931 | 995.7633 | 995.7334 | 995.7034 | 995.6733 |
| 30 | 995.6431 | 995.6129 | 995.5826 | 995.5521 | 995.5216 | 995.4910 | 995.4603 | 995.4295 | 995.3987 | 995.3677 |
| 31 | 995.3367 | 995.3056 | 995.2744 | 995.2431 | 995.2117 | 995.1803 | 995.1487 | 995.1171 | 995.0854 | 995.0536 |
| 32 | 995.0217 | 994.9897 | 994.9577 | 994.9255 | 994.8933 | 994.8610 | 994.8286 | 994.7962 | 994.7636 | 994.7310 |
| 33 | 994.6983 | 994.6654 | 994.6325 | 994.5995 | 994.5665 | 994.5334 | 994.5002 | 994.4669 | 994.4335 | 994.4000 |
| 34 | 994.3665 | 994.3329 | 994.2992 | 994.2654 | 994.2315 | 994.1976 | 994.1635 | 994.1294 | 994.0952 | 994.0609 |
| 35 | 994.0266 | 993.9922 | 993.9576 | 993.9231 | 993.8884 | 993.8536 | 993.8188 | 993.7839 | 993.7489 | 993.7138 |
| 36 | 993.6787 | 993.6434 | 993.6081 | 993.5728 | 993.5373 | 993.5018 | 993.4661 | 993.4304 | 993.3947 | 993.3589 |
| 37 | 993.3229 | 993.2869 | 993.2508 | 993.2146 | 993.1784 | 993.1421 | 993.1057 | 993.0692 | 993.0327 | 992.9961 |
| 38 | 992.9594 | 992.9226 | 992.8857 | 992.8488 | 992.8118 | 992.7747 | 992.7376 | 992.7004 | 992.6631 | 992.6257 |
| 39 | 992.5882 | 992.5507 | 992.5131 | 992.4755 | 992.4377 | 992.3999 | 992.3620 | 992.3240 | 992.2860 | 992.2479 |
| | | | | 40 | 992.2097 | | | | | |