

Evaluación de Interferencias por Sales Disueltas en la Determinación de Demanda Química de Oxígeno, Fenoles y Surfactantes Aniónicos en Agua

Joel Leonardo Garrido Echavez y Cristian Leandro Pulido Coronado

Trabajo de Grado para Optar Título de Ingeniero Químico

Director:

Jeisson Fabian Rodríguez Barrera

MSc. Ingeniería Química

Codirector:

Andrea Paola Sandoval Correa

MSc. Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

### **Agradecimientos**

Los logros que obtenemos las personas siempre van acompañados por aquellas personas que apoyaron y aportaron grandes cosas durante el proceso que fue necesario de recorrer para conseguir lo que se tiene en el presente.

Por tal motivo, agradezco a mis incondicionales padres, a todos los profesores por sus enseñanzas, los compañeros que siempre brindaron su ayuda, en especial a Hellen que siempre me dio impulso que requería para avanzar.

**Joel Leonardo Garrido Echavez**

Quiero expresar mi gratitud a Dios, quien con su bendición llena siempre mi vida y a toda mi familia por estar siempre presentes.

Mi profundo agradecimiento al nuestro director de proyecto Jeisson Rodríguez y la Universidad Industrial de Santander, por confiar en mí, abrirme las puertas y permitirme realizar todo el proceso para lograr mis objetivos educativo.

Finalmente quiero expresar mi más grande y sincero agradecimiento a mis padres, principales colaboradores durante todo este proceso, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia, dedicación y apoyo incondicional.

**Cristian Leandro Pulido Coronado**

## Tabla de Contenido

Introducción .....	11
1. Descripción de la Empresa.....	12
2. Objetivos .....	13
2.1 Objetivo General.....	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
3. Marco Teórico.....	14
3.1 Validación de Métodos de Análisis .....	14
3.2 Características de Desempeño de un Método Analítico .....	14
3.2.1 Intervalo o Rango de Trabajo .....	14
3.2.2 Linealidad de la Curva de Calibración.....	15
3.2.3 Sensibilidad.....	15
3.2.4 Límite de Detección (LDM) .....	16
3.2.5 Límite de Cuantificación (LCM) .....	16
3.2.6 Precisión.....	16
3.2.7 Análisis de Duplicados .....	17
3.2.8 Exactitud .....	17
3.2.9 Recuperación.....	17
3.2.10 Selectividad.....	18
3.2.11 Incertidumbre.....	18
4. Características de Desempeño Físico Químicas .....	19

4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	19
4.1.1 Efectos Ambientales de DQO.....	19
4.1.2 Procedimiento de Determinación DQO.....	20
4.2 Fenoles.....	20
4.2.1 Efectos Ambientales de los Fenoles.....	21
4.2.2 Procedimiento de Determinación de Fenoles.....	21
4.3 Surfactantes.....	22
4.3.1 Efectos ambientales de Surfactantes.....	22
4.3.2 Procedimiento para Determinación de Surfactantes.....	23
5. Descripción Metodológica.....	24
5.1 Etapa metodológica I. Validación de la Determinación de los Métodos.....	24
5.1.1 Rechazo de Datos.....	24
5.1.2 Definición del Intervalo o Rango de Trabajo.....	25
5.1.3 Linealidad.....	25
5.1.4 Sensibilidad.....	26
5.1.5 Límite de Detección (LDM).....	26
5.1.6 Límite de Cuantificación (LCM).....	26
5.1.7 Análisis de Lotes.....	27
5.1.8 Precisión.....	27
5.1.9 Exactitud.....	27
5.1.10 Recuperación.....	27

5.2 Etapa Metodológica II. Estimación de Incertidumbre de los Métodos.....	28
5.3 Etapa Metodológica III. Evaluación del Efecto de la Concentración de Sales.....	28
6. Resultados .....	29
6.1 Determinación de las Curvas de Calibración.....	29
6.2 Determinación de Linealidad.....	30
6.3 Límite de Detección y Limite de Cuantificación.....	32
6.4 Precisión del Método .....	33
6.5 Determinación del Error .....	35
6.6 Recuperación de Adicionados.....	36
6.7 Incertidumbre.....	37
6.8 Estudio de Interferencias.....	41
7. Conclusiones .....	44
8. Recomendaciones .....	45
Referencias Bibliográficas .....	46
Apéndice .....	49

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Prueba de hipótesis para “t” para los métodos de surfactantes y fenoles. ....	31
Tabla 2. Cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación. ....	32
Tabla 3. Verificación de la desviación estándar de surfactantes. ....	33
Tabla 4. Verificación de la desviación estándar de fenoles. ....	34
Tabla 5. Verificación de la desviación estándar de DQO. ....	34
Tabla 6. Evaluación del porcentaje de error. ....	35
Tabla 7. Rango porcentual entre duplicados promedio. ....	36
Tabla 8. Porcentaje de recuperación promedio con adicionados. ....	37
Tabla 9. Componentes de incertidumbre surfactantes. ....	38
Tabla 10. Componentes de incertidumbre Fenoles. ....	38
Tabla 11. Componentes de incertidumbre DQO. ....	39
Tabla 12. Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de surfactantes. ....	40
Tabla 13. Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de fenoles. ....	40
Tabla 14. Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de DQO. ....	40
Tabla 15. Estudio de interferencia por sales presentes de surfactantes. ....	41
Tabla 16. estudio de interferencias por sales presentes de fenoles. ....	42
Tabla 17. Estudio de interferencia por sales presentes de DQO. ....	43

**Lista de Figuras**

Figura 1. Curvas de calibración promedio.....30

**Lista de Apéndice**

Apéndice A. Composición Química del Sustituto de Agua de Mar .....	49
Apéndice B. Cálculos de las curvas de calibración .....	50
Apéndice C. Cálculo del Límite de Detección y Límite de Cuantificación.....	53
Apéndice D. Cálculos de la Precisión del Método .....	56
Apéndice E. Cálculos del error del método .....	58
Apéndice F. Preparación de muestras adicionadas .....	60
Apéndice G. Cálculos en la recuperación de adicionados .....	61
Apéndice H. Diagramas de incertidumbre.....	67

## Resumen

**Título:** Evaluación de interferencias por sales disueltas en la determinación de demanda química de oxígeno, fenoles y surfactantes aniónicos en agua\*

**Autores:** Joel Leonardo Garrido Echavez, Cristian Leandro Pulido Coronado\*\*

**Palabras clave:** DQO, Fenoles, Surfactantes, Interferencias, Incertidumbre.

**Descripción:** En una de las sedes de la empresa de K2 INGENIERIA SAS, ubicada en Albania la Guajira, se llevó a cabo un proyecto de extensión para la prestación de sus servicios por parte del laboratorio de aguas. Para conseguir este objetivo, la empresa tuvo que realizar un proceso de validación de los métodos analíticos surfactantes (SM 5540 C), fenoles (5530 B-D) y demanda química de oxígeno (SM 5220 C) en las matrices de agua subterránea, superficial, residual y marina. Sin embargo, se cuestiona la aplicación normal de dichos métodos en la matriz de agua marina debido a la carencia de información de estudios enfocados en ella, y que adicionalmente, en los métodos de referencia se establecen indicios de posibles interferencias en la ejecución de estos para poder obtener resultados confiables. Por lo tanto, se verificaron las condiciones en las que es posible la ejecución de dichos métodos y se evaluó la posible interferencia ocasionada por las sales presentes en el agua marina, concluyendo que para los parámetros de surfactantes y fenoles no hay interferencia, pero, no es posible la aplicación del método de la determinación de la demanda química de oxígeno en muestras que contengan sales presentes en agua marina en concentraciones que aporten una salinidad superior al 0.5% sin un previo tratamiento para disminuir la interferencia como lo es una dilución.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jeisson Fabian Rodríguez Barrera, Codirector: Andrea Paola Sandoval Correa.

### Abstract

**Title:** Evaluation of interferences by dissolved salts in the determination of chemical oxygen demand, phenols and anionic surfactants in water \*

**Authors:** Joel Leonardo Garrido Echavez, Cristian Leandro Pulido Coronado \*\*

**Key words:** DQO, Phenols, Surfactants, Interferences, Uncertainty.

**Description:** At one of the headquarters of the company K2 INGENIERIA SAS, located in Albania la Guajira, an extension project was carried out for the provision of its services by the water laboratory. In order to achieve this goal, the company had to carry out a validation process of the surfactant's analytical methods (SM 5540 C), phenols (5530 B-D) and chemical oxygen demand (SM 5220 C) in the groundwater, surface, residual and marine water matrices. However, the normal application of such methods in the marine water matrix is questioned due to the lack of information from studies focused on it, and that additionally, the reference methods establish indications of possible interferences in the execution of these methods in order to obtain reliable results. Therefore, the conditions under which it is possible to carry out these methods were verified and the possible interference caused by salts in marine water was evaluated, concluding that for the parameters of surfactants and phenols there is no interference, although, it is not possible to apply the method of determination of the chemical oxygen demand in samples containing salts present in marine water in concentrations that provide more than 0.5% salinity without a previous treatment to reduce the interference, such as a dilution.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jeisson Fabian Rodríguez Barrera, Codirector: Andrea Paola Sandoval Correa.

## Introducción

En las últimas décadas, el comportamiento de los contaminantes químicos en el medio ambiente se ha convertido en un tema extremadamente importante. Por esta razón, se han desarrollado numerosos métodos para la investigación y vigilancia de un elevado número de compuestos, los cuales por su toxicidad representan un problema a resolver.

El laboratorio de aguas de K2 INGENIERIA sede Cerrejón se encuentra en proceso de acreditación de importantes parámetros fisicoquímicos como lo son la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Fenoles y Surfactantes Aniónicos como Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM). Lo anterior permite demostrar que los métodos de análisis son confiables, veraces, exactos y adecuados para su propósito, debido a que muchas de las decisiones que toman diferentes entidades estarán basadas en estos resultados. Sin embargo, estos carecen de información específica de la interferencia proporcionada por las sales en la matriz de aguas marinas, afectando los análisis rutinarios y las medidas que debe tomar la empresa.

Con el fin de garantizar la trazabilidad y confiabilidad de los datos analíticos obtenidos, para cada uno de los parámetros (DQO, fenoles y surfactantes aniónicos) se estudiaron las características de desempeño; rango de trabajo, linealidad, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud. Los anteriores análisis se realizaron teniendo como referencia los métodos de la sección 5520 C, 5540 C, 5530 B-D propuestos por el Standard Methods Ed. 23 2017.

## **1. Descripción de la Empresa**

K2 Ingeniería es una empresa colombiana, con más de 20 años en el mercado, ubicada su sede principal en Bucaramanga Santander, con sucursales en Bogotá, Lima y Albania la Guajira. La empresa integra experiencia en diferentes áreas, tales como ingeniería ambiental, civil, mecánica, electrónica, telecomunicaciones y sistemas, ofreciendo un amplio portafolio de servicios de consultoría, ingeniería del agua, integración de tecnologías y monitoreos ambientales.

Hoy en día, K2 Ingeniería se perfila como una de las principales organizaciones proveedoras de consultoría en el país por la investigación, desarrollo, implementación y distribución de nuevas tecnologías y metodologías al mercado corporativo y educacional. K2 Ingeniería posee la experiencia y el conocimiento para suministrar a sus clientes soluciones para el estudio de diferentes parámetros ambientales de acuerdo con estándares nacionales e internacionales de calidad.

La empresa ha desarrollado su actividad bajo dos premisas principales: desarrollo de proyectos integrales con visión de largo plazo y resultados remarcables de nivel nacional e internacional, y proyectos de integración y personalización de sistemas de administración ambiental y urbano, donde se fusiona el manejo, trasmisión y automatización de instrumentación y validación de información utilizando herramientas de alta tecnología (software base web, SIG, módulos telemétricos, Ciencia de datos, Big Data, Machine Learning, Deep Learning, etc.).

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Evaluar la interferencia por sales disueltas en la matriz de agua en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, Fenoles y Surfactantes Aniónicos como SAAM.

### 2.2 Objetivos Específicos

Validar los métodos analíticos de la Demanda Química Oxígeno, Fenoles y Surfactantes Aniónicos como SAAM en las diferentes matrices de agua continentales y marinas para la verificación de las condiciones en las cuales se deben ejecutar los análisis en el laboratorio.

Estimar la incertidumbre de los métodos analíticos que permita la caracterización de las fuentes que aportan aumento en el error de las determinaciones.

Determinar el efecto de la concentración de sales en la recuperación del analito de interés en los procedimientos analíticos mencionados.

### **3. Marco Teórico**

#### **3.1 Validación de Métodos de Análisis**

Es el proceso para confirmar si un método analítico cuenta con las capacidades necesarias para desarrollar resultados fiables y es adecuado para su uso previsto, demostrando que la evaluación de sus características de desempeño proporciona datos confiables para su finalidad garantizando la calidad, trazabilidad y validez de los resultado de análisis y de los ensayos realizados en el laboratorio, y en acuerdo con lo establecido por las autoridades reglamentaria u organización que otorgan reconocimiento, de modo que satisfaga las necesidades de los clientes.

#### **3.2 Características de Desempeño de un Método Analítico**

##### ***3.2.1 Intervalo o Rango de Trabajo***

Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el rango de concentraciones en el cual el método puede ser aplicado, donde el mínimo valor del rango corresponde al límite de detección y/o límite de cuantificación del método y el valor más alto depende del instrumento o del sistema de respuesta.

### ***3.2.2 Linealidad de la Curva de Calibración***

Es la representación gráfica que relaciona una señal en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo que mejor se ajuste, para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva, y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo (Dosal M. A. y Villanueva M.,2008).

### ***3.2.3 Sensibilidad***

Es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida, es decir, el gradiente de la curva de respuesta está dada por la derivada de la curva de calibración en un punto dado o en cada uno de los puntos de la curva de calibración.

Se dice, que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta. La sensibilidad permite observar la capacidad de respuesta instrumental frente a una determinada cantidad de analito.

### ***3.2.4 Límite de Detección (LDM)***

Es la mínima Concentración Detectable de un método está definido como la mínima concentración de una sustancia que puede ser medida y reportada con un 99% de confianza de que la concentración del analito es mayor que el cero y es determinada del análisis de una muestra en una matriz dada que contiene al analito.

### ***3.2.5 Límite de Cuantificación (LCM)***

Es la mínima concentración cuantificable (MCC) es la concentración del componente que produce una señal suficientemente mayor que el blanco, que puede detectarse con una precisión y exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas de la prueba (dando lugar a una respuesta reproducible). Típicamente es la concentración que produce una señal 10\*s (diez veces la desviación estándar) superior a la señal del blanco de agua reactivo.

### ***3.2.6 Precisión***

Es necesario comparar estadísticamente las dispersiones entre series de datos obtenidos con el método a validar. La serie de datos pueden provenir de análisis de duplicados, múltiples o adiciones conocidas. Este parámetro debe evaluarse en todo el rango de trabajo definido en el método de ensayo (K2 ingeniería S.A.S, 2015).

### ***3.2.7 Análisis de Duplicados***

Realizar análisis de muestras duplicadas para evaluar la precisión del método. Se debe realizar un duplicado y calcular la RPD (Porcentaje de diferencia relativa) para confirmar si se acepta o rechaza el duplicado (K2 ingeniería S.A.S, 2015).

### ***3.2.8 Exactitud***

Expresa la proximidad de un único resultado a un valor de referencia. Este parámetro debe ser evaluado estadísticamente en un número de puntos tal que asegure la exactitud en todo el rango de medida. Mediante las pruebas realizadas se comparan los valores y se determina si entre dicho valor medido y el valor de referencia no existen diferencias que se consideren inaceptables. Si existen diferencias inaceptables o significativas se redefinirá el procedimiento de manera que los resultados obtenidos con el replanteamiento sean coherentes y reflejen exactitud en el rango de medida. Puede ser más apropiado expresar la precisión como una desviación estándar relativa ya que ésta es aproximadamente constante a lo largo del rango de interés (Eurachem, 2016).

### ***3.2.9 Recuperación***

Consiste en añadir una cantidad conocida de estándar a la muestra y comparar la diferencia entre los resultados que se obtienen de la muestra sin adicionar y la muestra adicionada, con el valor teórico de la adición que se toma como valor de referencia.

### **3.2.10 Selectividad**

Es el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar. Se puede evaluar analizando muestras y patrones por el método evaluado y otros métodos independientes. Analiza varias muestras de ensayo que contengan varias interferencias sospechadas en la presencia de los analitos de interés o analizando un mínimo de tres blancos de reactivos, tres estándares y tres muestras observando si existen variaciones por medio de una prueba de varianzas (K2 ingeniería s.a.s 2015).

### **3.2.11 Incertidumbre**

Dentro del proceso de validación o verificación del método y utilizando los resultados obtenidos, el laboratorio debe establecer la incertidumbre del método de ensayo. Se deben evaluar las distintas contribuciones a la misma. Para ello se tiene en cuenta:

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

## **4. Características de Desempeño Físico Químicas**

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

Es la determinación de la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Dando una idea del grado de contaminación la muestra de agua. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia de oxígeno.

#### ***4.1.1 Efectos Ambientales de DQO***

Después de realizar la determinación DQO, se puede llegar a obtener cantidades considerables de ácido, cromo, plata y también mercurio. Por esta razón, actualmente se desaprueba y algunas veces se prohíbe el vertimiento de este residuo, por esto, las soluciones consumidas se deben guardar, empacar y disponer en sitios de almacenamiento aprobados para residuos peligrosos. Es posible reducir este problema extrayendo la plata y el mercurio de las muestras, pero esto requiere el permiso debido.

### ***4.1.2 Procedimiento de Determinación DQO***

En condiciones definidas, ciertas materias contenidas en el agua se oxidan mediante reflujo cerrado en solución fuerte ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con un exceso de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en presencia de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercuríco ( $\text{HgSO}_4$ ) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el remanente no reducido de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  es titulado con solución de sulfato amónico ferroso [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ], para determinar la cantidad de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumido, Luego la materia orgánica oxidable se calcula en términos de equivalente de oxígeno. Un mol de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) es equivalente a 1,5 moles de oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Las proporciones en masa, volumen y concentración de los reactivos deben mantenerse constantes, cuando se utilizan volúmenes de muestra diferentes a 50 [mL]. El tiempo estándar de reflujo de 2 [h] (Rodríguez C. L, 2007).

## **4.2 Fenoles**

Definidos como hidroxiderivados del benceno y sus núcleos condensados, pueden estar presentes en las aguas residuales domésticas e industriales, en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La cloración de tales aguas que tienen un alto contenido de fenol puede producir clorofenoles olorosos, que producen mal sabor y que son carcinógenos. Es importante la prevención y el manejo adecuado de productos que contienen fenol, los vertimientos de fenoles pueden permanecer en el agua durante una semana o más, la eliminación del fenol en los tratamientos de agua exige un tratamiento especial debido a la influencia de su anillo aromático para prevenir problemas y daños en el ecosistema, así evitar el riesgo a la salud humana siendo

fundamental conocer la proporción que se puede presentar en el ambiente, ya que una alta concentración de fenol puede provocar efectos adversos en los efluentes.

#### ***4.2.1 Efectos Ambientales de los Fenoles***

El fenol al ser más denso que el agua permanece en el fondo, disolviéndose lentamente formando soluciones tóxicas, Las mayores concentraciones de Fenol se han dado en aguas que funcionan como depósito de aguas industriales y aguas de uso sanitario. En el aire, el fenol no permanece durante mucho tiempo, debido a que la mayor parte se degrada por efecto de la luz solar, sin embargo, los fenoles son compuestos que se absorben rápidamente por la inhalación de vapor, el cual puede ser dañino en el ambiente por evaporación de temperaturas de 20 [°C].

#### ***4.2.2 Procedimiento de Determinación de Fenoles***

Se determinan por un método espectrofotométrico, los compuestos fenólicos destilados reaccionan con 4-aminoantipirina a pH  $7,9 \pm 0,1$  en presencia de ferricianuro de potasio, formando un compuesto coloreado de antipirina y la absorbancia es medida a 500 [nm].

La reacción de fenol con 4-aminoantipirina cambia su coloración dependiendo del compuesto fenólico que se presente en el agua y describe una aproximación de la cantidad mínima de fenoles que se encuentran, este es un método ágil y fácil que no requiere de equipos especializados (Rodríguez C. L, 2007).

### **4.3 Surfactantes**

Se encuentran presentes en una amplia variedad de productos con los cuales tenemos contacto a diario, estos se encuentran en distintas concentraciones, en productos como los detergentes, champús, lubricantes, dulces, pinturas, entre otros. los Surfactantes son moléculas anfifílicas, esto quiere decir que son ligeramente solubles en agua, dado que su composición está conformada por un grupo hidrofóbico y otro hidrofílico obteniendo diferentes características y propiedades en una misma molécula como lo son la solubilización, adherencia, dispersión, adsorción y emulsificación permitiendo darles múltiples usos en la industria (Brand D. 2019).

#### ***4.3.1 Efectos ambientales de Surfactantes***

Las instalaciones industriales usan detergentes para limpiar la maquinaria. Los fabricantes de jabón y los hogares también descargan detergentes de surfactantes aniónicos en la superficie del agua. El problema con estos tipos de vertidos es que los surfactantes pueden presentar importantes problemas de contaminación ambiental. En los ambientes acuáticos, pueden formar una película superficial y reducir la transferencia de oxígeno en la superficie del agua. Algunos Surfactantes pueden ser muy tóxicos para los organismos acuáticos (Ortega F. 2009). La formación de espuma en las corrientes de agua dificulta la transferencia de oxígeno atmosférico al agua, los detergentes tienen fosfatos y otros nutrientes que ayudan a la sobrepoblación de la flora acuática como las algas, cuya degradación biológica posterior a la muerte ocasiona una mayor demanda de oxígeno que es perjudicial para los peces y el agua (Zumba J, 2018).

### ***4.3.2 Procedimiento para Determinación de Surfactantes***

Este método se basa en la formación de un par iónico extraíble en cloroformo de color azul por la reacción del azul de metileno catiónico y un surfactante aniónico como el sulfato dodecilo de sodio. En medio ácido la muestra se mezcla con una disolución de azul de metileno, el par iónico hidrofóbico que se forma se extrae con cloroformo y se lava con una disolución ácida para remover los pares iónicos menos hidrófobos que pueden formarse por sustancias que interfieren potencialmente. La intensidad del color azul presente en la fase orgánica se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda de 652 [nm] y es proporcional a la cantidad de surfactantes aniónicos presentes en la muestra (Rodríguez C. L, 2007).

El método es aplicable para la determinación de surfactantes aniónicos en aguas superficiales y en aguas residuales, pero debe tenerse en cuenta la posible presencia de otro tipo de sustancias activas al azul de metileno. Mediante este método es posible la determinación de concentraciones de SAAM a partir de 0.50 [mg/L] en las condiciones de trabajo del laboratorio.

## 5. Descripción Metodológica

### 5.1 Etapa metodológica I. Validación de la Determinación de los Métodos

El Laboratorio de K2 Ingeniería S.A.S aplica metodologías normalizadas, por lo cual dichos métodos se verificaron para garantizar la trazabilidad y confiabilidad de los datos analíticos obtenidos y generados mediante la aplicación de estos. La validación se hizo teniendo como referencia los métodos de la sección 5520 C (Demanda Química de Oxígeno), 5540 C (Surfactantes Aniónicos Activos al Azul de Metileno), 5530 B-D (Fenoles) propuestos por el Standard Methods Ed. 23 2017. Adicionalmente se verificaron la disponibilidad de reactivos, instructivos de operación, formatos necesarios, verificación de equipos y materiales.

#### 5.1.1 Rechazo de Datos

Con el propósito de establecer si en los resultados obtenidos de cada una de las réplicas de las pruebas realizadas existe un valor diferente a los demás, se hace uso del estadístico T para evaluar los datos y determinar cuales se deben rechazar siguiendo los siguientes pasos: Calcular el promedio y la desviación estándar.

Encontrar el T de tablas de acuerdo con el número de datos, si el T calculado es mayor que el T de tablas el dato se rechaza, si la evaluación da como resultado el rechazo de más de dos datos,

el ensayo debe repetirse. Este estudio aplica únicamente para los resultados cuyos valores se encuentran por encima del límite de cuantificación el cual a su vez dependerá del parámetro que se esté analizando.

### ***5.1.2 Definición del Intervalo o Rango de Trabajo***

Para el método de DQO se estableció teniendo en cuenta lo indicado por el método de referencia y para los métodos de surfactantes y fenoles, fue necesario tener en cuenta la curva de calibración de dichos métodos (Concentración Vs Absorbancia), las cuales se construyeron de acuerdo con lo indicado en los métodos de referencia.

### ***5.1.3 Linealidad***

Para los métodos de fenoles y surfactantes, los cuales requieren de una curva de calibración, se elaboraron 3 curvas de calibración en días diferentes y su linealidad se evaluó estadísticamente por el coeficiente de correlación de Pearson cuyo criterio de aceptación es que sea mayor a 0,995 y la prueba t-Student, como un mejor indicador del modelo lineal. Se calculo un valor con n-2 grados de libertad y se compararon con el tabulado de t para el nivel de confianza requerido ( $\alpha = 0.05$ ). Adicionalmente se realizó una prueba de retrocálculo para cada una de las curvas y se verifico que cumpliera con los criterios de aceptación.

#### ***5.1.4 Sensibilidad***

Se determinó la sensibilidad del método analítico mediante el promedio de las tres curvas de calibración calculadas en los tres días anteriores, teniendo en cuenta además la desviación estándar de las pendientes. Si la pendiente es empinada el método tiene alta sensibilidad y si la pendiente es poco empinada, el método posee una baja sensibilidad.

#### ***5.1.5 Límite de Detección (LDM)***

Se preparó agua reactiva (blanco de reactivos) libre de analito tanto como fue posible. Se leyeron 10 réplicas y se determinó la concentración del analito a través de los pasos propuestos en el procedimiento para validación y especificación de métodos analíticos implementado por la empresa.

#### ***5.1.6 Límite de Cuantificación (LCM)***

Se prepararon estándares con una concentración de analito conocida cercana a 10 veces la desviación estándar obtenida con los datos de los blancos de reactivos. Se aceptaron los valores de LCM cumpliendo el criterio de Coeficiente de Variación y Error menor a 10%.

### ***5.1.7 Análisis de Lotes***

Se estableció un grupo básico de muestras y patrones para analizar durante 7 corridas. Teniendo en cuenta el procedimiento de muestreo, estabilidad de las muestras, condiciones de conservación, precauciones de uso y las condiciones específicas de cada análisis. Se consideraron los siguientes: blanco, LCM, estándar bajo, estándar medio, estándar alto, muestra, muestra adicionada y duplicado de la muestra adicionada. (Aguilera M, 2010)

### ***5.1.8 Precisión***

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

### ***5.1.9 Exactitud***

Este criterio se evaluó estadísticamente mediante las pruebas realizadas de los estándares bajo, medio y alto.

### ***5.1.10 Recuperación***

Se añadió una cantidad conocida de estándar a la muestra de cada una de las matrices y se comparó la diferencia entre los resultados que se obtienen de la muestra sin adicionar y la muestra adicionada, con el valor teórico de la adición que se toma como valor de referencia.

## **5.2 Etapa Metodológica II. Estimación de Incertidumbre de los Métodos.**

Se determino la incertidumbre de cada uno de los métodos de ensayo, evaluando las distintas contribuciones teniendo en cuenta: estudio de los resultados obtenidos durante el proceso de validación del método y el estudio de las posibles causas de incertidumbre agrupándolas bien por etapas (extracción, preparación de curvas de calibración, etc.) o por magnitudes implicadas (pesada, volumen, calidad de reactivos, etc.). Finalmente se realizó la suma de las contribuciones para estimar el rango de confiabilidad de los resultados. (Williams A, 2012)

## **5.3 Etapa Metodológica III. Evaluación del Efecto de la Concentración de Sales.**

Una vez sean estimadas las condiciones a las cuales se deben ejecutar los métodos de ensayo en el laboratorio y el valor de la incertidumbre en los resultados obtenidos se procede a evaluar el efecto de las concentraciones de las sales presentes en el agua marina.

Para el procedimiento de Demanda Química de Oxígeno se realizó un diseño experimental para determinar la recuperación del analito de interés en un estándar de 100 [mg/L] teniendo en cuenta la concentración de sales partiendo desde una salinidad del 10% hasta un valor en el cual los resultados de recuperación del analito sean satisfactorios.

Para los procedimientos de fenoles y surfactantes como SAAM se analizó la recuperación del analito de interés en concentraciones de 0.2 [mg/L] y 1.0 [mg/L] teniendo en cuenta la concentración de sales (0%, 5% y 10%).

De acuerdo con los compuestos y las concentraciones de la norma ASTM D 1141-98 se preparó la cantidad de solución necesaria para realizar las pruebas de cada parámetro, dicha solución tiene una salinidad aproximada del 5%. Teniendo en cuenta la proporcionalidad se preparó la solución con una salinidad aproximada al 10%, especificada su concentración en el apéndice A.

## **6. Resultados**

### **6.1 Determinación de las Curvas de Calibración**

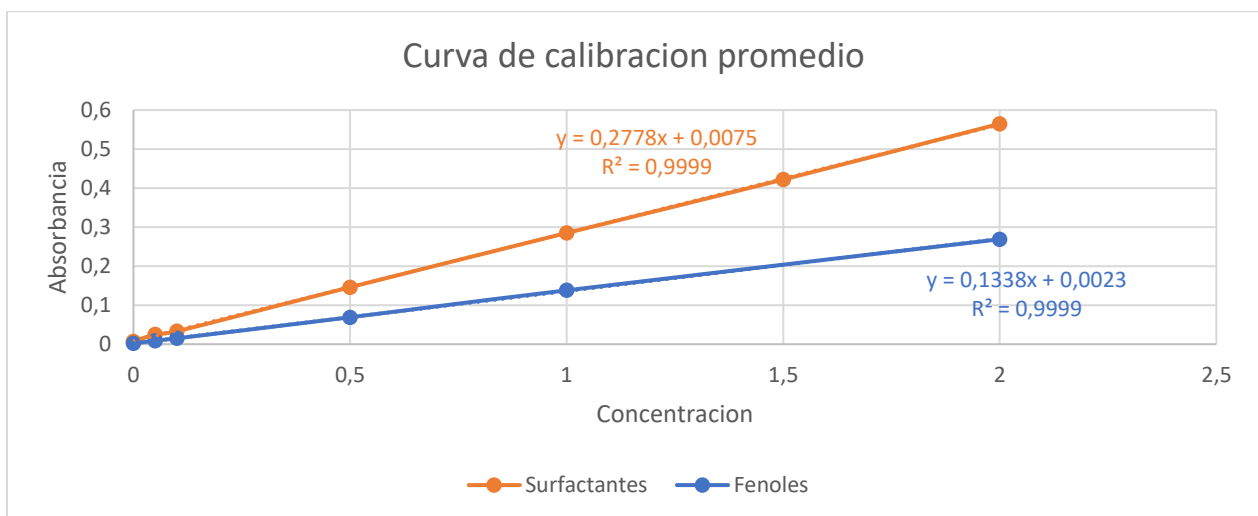
Para evaluar la linealidad de los métodos de surfactantes y fenoles, se realizaron tres curvas de calibración cada una con nueve puntos incluido el blanco en tres días diferentes, obteniendo 3 mediciones de absorbancias para cada punto y así calcular su promedio, denotando los valores de la curva de calibración donde se demuestra su linealidad y con estos valores, calculamos el coeficientes de correlación, la pendiente, el intercepto de cada curva de calibración evidenciados en el Apéndice B, donde encontramos coeficientes de correlación mayor al 0,995 indicando una fuerte relación de dependencia entre las dos variables y en la prueba de retro cálculo los resultados estuvieron dentro de los límites establecidos por el SM 5020B-1b.

## 6.2 Determinación de Linealidad

La linealidad del sistema para los métodos de Surfactantes y fenoles se determinó mediante los resultados promedio de las mediciones de absorbancia vs concentración y su coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenidos durante los tres días diferentes, estos resultados se muestran en el apéndice A, para las cuales los valores promedio de las pendientes fueron de 0,1338 para el método de fenoles y de 0,2778 para el método de surfactantes, tal como se muestra en la siguiente curva de calibración.

**Figura 1**

*Curvas de calibración promedio.*



**Tabla 1**

*Prueba de hipótesis para “r” para los métodos de surfactantes y fenoles.*

<b>PRUEBA DE HIPOTESIS PARA r:</b>			
<b>Parámetros estadísticos</b>	<b>Surfactantes</b>	<b>Fenoles</b>	<b>Formulas</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9999	0,9999	Coefficiente de determinación
<b>t exp</b>	224,42	183,64	$ r  \sqrt{(n-2)} / \sqrt{(1-r^2)}$
<b>n</b>	7	6	Numero Datos
<b>t teórico (p=0,05, n-2gl)</b>	2,57	2,78	tabulado

En los resultados obtenidos en las curvas de calibración promedio, para cada método el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue del 0,9999, confirmando de esta manera la linealidad de los métodos, ya que cumplen el criterio de aceptación de ser mayor a 0,995. Además, los valores de la prueba de t-student en la tabla 1, considerando que el valor de t-exp debe ser mayor al t-teórico. Se demostró que existe correlación lineal significativa entre la concentración y la absorbancia con un nivel de confianza del 95%, debido a que el valor de t-exp es mayor al t-teórico.

Considerando también el valor promedio de la pendiente de la curva, se demuestra que la sensibilidad del método es 0,1338 unidades de absorbancia para el método de fenoles y de 0,2778 unidades de absorbancia par el método de surfactantes, indicando la capacidad de respuesta de los métodos a pequeñas variaciones en la concentración del analito.

### 6.3 Límite de Detección y Limite de Cuantificación

Se emplearon patrones de concentración de 0,05 [mg/L] para los métodos de surfactantes y fenoles, y de 15 [mg/L] para DQO, se prepararon y se leyeron réplicas de 10 blancos de reactivos que se muestran en el Apéndice C, donde se calculó el Limite de detección a partir de la lectura de blancos de reactivos, aplicando la formula  $LDM = t_{\text{student}}(n-1) * S$ , siendo  $s$  la desviación estándar de los datos y el Limite de cuantificación calculado como  $LCM = 10 * S$ , el %RSD, el %error, prueba de rechazo de datos, los cuales fueron comprobados con la lectura de 10 estándares.

**Tabla 2**

*Cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación.*

	<b>Fenoles</b>	<b>Surfactantes</b>	<b>DQO</b>
<b>Desviación E (s)</b>	0,006	0,005	1,507
<b>T Crítico (Nivel Confianza 99%, n-1)</b>		2,82	
<b>Límite de Detección [mg/L]</b>	0,01	0,02	4,25
<b>Límite de Cuantificación [mg/L]</b>	0,05	0,05	15,07
<b>% RSD (CV)</b>	6,88	6,09	7,05

En la tabla 2, se evidencian que los valores encontrados demuestran que todos los resultados cumplen con un coeficiente de variación menor al 10% para el límite de cuantificación, indicando la concentración de analito más baja que puede ser medida con una aceptable precisión, si él %RSD de los resultados fuese superior al 10% indicaría que aún no se ha establecido una

concentración en la cual pueda ser medido el analito con la suficiente confiabilidad para establecer dicho valor como real.

#### 6.4 Precisión del Método

Se determinó la precisión en términos de repetibilidad, mediante la respuesta de la desviación estándar y el coeficiente de variación con la medición de 3 estándares (7 veces) de concentración conocida en rangos bajo, medio y alto, en cada una de las matrices evaluadas, manteniendo en todos los casos las mismas condiciones, analizando la influencia que se puede encontrar en los resultados y en su precisión demostrados en el apéndice D. El factor de concentración no influye en la variabilidad de los resultados.

**Tabla 3**

*Verificación de la desviación estándar de surfactantes.*

	Concentración de estándar [mg/L]			Matriz de agua			
	0,2	0,8	1,8	Superficial	Residual	Subterránea	Marinas
<b>Desviación estándar (S)</b>	0,008	0,022	0,037	0,002	0,678	0,003	0,003
<b>%RSD</b>	3,85	2,83	2,01	30,34	6,64	18,18	7,7

**Tabla 4**

*Verificación de la desviación estándar de fenoles.*

	Concentración de estándar [mg/L]			Matriz de agua			
	0,5	2,5	4,5	Superficial	Residual	Subterránea	Marinas
<b>Desviación estándar (S)</b>	0,011	0,051	0,045	0,004	0,004	0,004	0,005
<b>%RSD</b>	4,46	4,9	2,48	-231,78	3,72	25,76	18,92

**Tabla 5**

*Verificación de la desviación estándar de DQO.*

	Concentración de estándar [mg/L]			Matriz de agua		
	40	200	400	Superficial	Residual	Subterránea
<b>Desviación estándar (S)</b>	2,779	7,362	6,673	3,883	2,615	1,59
<b>%RSD</b>	6,67	3,72	1,86	6,88	1,65	5,79

El coeficiente de variación del método se establece como el mayor obtenido del conjunto de datos, siempre y cuando los valores de concentración no estén por debajo del límite de cuantificación del método. Por lo tanto, para el método de surfactantes el %RSD es del 7,70%, para el método de fenoles es 4,90%, para el todo método de DQO es 6,88%.

## 6.5 Determinación del Error

Se evaluó la exactitud del método como la comparación de la media de los resultados obtenidos experimentalmente con un valor de referencia, calculando el porcentaje de error aplicado en la concentración de estándares bajo, medio y alto, teniendo en cuenta 7 réplicas con el propósito de calcular el valor  $t$ , la desviación estándar y el porcentaje de error de los datos encontrados evidenciados en el apéndice E.

**Tabla 6**

*Evaluación del porcentaje de error.*

	Concentración estándar [mg/L]								
	Surfactantes			Fenoles			DQO		
	0,2	0,8	1,8	0,5	2,5	4,5	40	200	400
<b>Concentración promedio [mg/L]</b>	0,2	0,77	1,84	0,25	1,04	1,8	41,65	198,09	358,08
<b>%error</b>	1,79	3,14	2,06	0,69	3,59	0,12	4,11	0,96	0,53

El %error calculado para los parámetros a las distintas concentraciones, cumplen con el criterio de aceptación de ser menor al 10% tal como se muestra en la Tabla 6, permitiendo demostrar que no hay una diferencia significativa entre los resultados de la medición y el valor verdadero o teórico; lo anterior asegura la capacidad de los métodos analíticos para obtener resultados cercanos a los valores reales. En el caso de que las diferencias se consideren inaceptables, se deben tomar medidas correctivas como revisión de procedimiento, cálculo y repetir el análisis si es necesario.

## 6.6 Recuperación de Adicionados

Para la preparación de los adicionados, se tuvo en cuenta que la concentración final fuese menor o igual al punto medio de la curva de calibración y que no superara el valor de concentración conocida de la muestra, teniendo en cuenta una adición mayor a 10 veces el límite de detección del método, los valores para la preparación de cada uno de los adicionados se encuentran en el apéndice F.

Se determinó la recuperación del analito de interés en las muestras que fueron dopadas con una cantidad específica de patrón con una concentración conocida evidenciado en el apéndice G. Esto se realizó para cada una de las matrices, también se calculó el rango porcentual entre duplicados con el objetivo de evaluar que tanto difiere un resultado.

**Tabla 7**

*Rango porcentual entre duplicados promedio.*

		<b>Matriz de agua</b>			
		Superficial	Residual	Subterránea	Marinas
<b>%RPD promedio</b>	Surfactantes	3,10%	2,80%	2,90%	2,10%
	Fenoles	4,90%	3,90%	4,90%	4,80%
	DQO	2,70%	2,70%	2,50%	-

**Tabla 8***Porcentaje de recuperación promedio con adicionados.*

<b>Método</b>		<b>Superficial</b>	<b>Residual</b>	<b>Subterránea</b>	<b>Marinas</b>
<b>Surfactantes</b>	Muestra sin adición promedio [mg/L]	0,01	10,22	0,02	0,03
	Muestra con adición promedio [mg/L]	0,1	14,58	0,12	0,13
	%Recuperación	95%	97%	103%	94%
<b>Fenoles</b>	Muestra sin adición promedio [mg/L]	0	0,12	0,02	0,03
	Muestra con adición promedio [mg/L]	0,24	0,22	0,26	0,28
	%Recuperación	98%	106%	105%	101%
<b>DQO</b>	Muestra sin adición promedio [mg/L]	56,46	158,68	27,47	-
	Muestra con adición promedio [mg/L]	77,72	224,33	41,27	-
	%Recuperación	96%	103%	103%	-

En las tablas anteriores, los porcentajes de recuperación y RPD en adicionados cumplen con el criterio de aceptación el cual sugiere que se debe encontrar entre el 80 -120% y menor al 10% respectivamente, mostrando que el mayor porcentaje de recuperación promedio del analito de interés en la recuperación del adicionado en el A-subterránea con un valor de 103% y el menor porcentaje de recuperación fue del 94% para A-Marinas.

## 6.7 Incertidumbre

Inicialmente se analizaron las variables involucradas para el cálculo del valor de concentración de la muestra y sus aportes en el aumento de la incertidumbre. Para los métodos de surfactantes y fenoles, las fuentes de incertidumbre corresponden a la medición del volumen de la

muestra a analizar, el tratamiento de la muestra el cual está condicionado al proceso de extracción con solvente, el volumen final de aforo con solvente, valores de patrones de calibración y adicionalmente el factor de dimensión de la muestra. Demostrado en un diagrama de causa y efecto en las fuentes de incertidumbre de fenoles en agua en el apéndice H.

Una vez fueron identificadas las fuentes, se cuantifico la incertidumbre de cada de una de ellas evaluando cada fuente de manera individual para posteriormente combinarlas y expresarlas como incertidumbre estándar relativa.

**Tabla 9**

*Componentes de incertidumbre Surfactantes.*

<b>Descripción</b>	<b>Incertidumbre estándar relativa</b>	<b>%</b>
1. Volumen Muestra original [mL]	0,000648	0,06
2. Tratamiento Muestra (Extracción)	0,007744	0,77
3. Factor: Volumen Aforo Cloroformo [mL]	0,000648	0,06
4. Concentración [mg/L] Curva de Calibración	0,012874	1,29
5. Factor de Dilución.	0,000941	0,09

**Tabla 10**

*Componentes de incertidumbre Fenoles.*

<b>Descripción</b>	<b>Incertidumbre estándar relativa</b>	<b>%</b>
1. Volumen Muestra original [mL]	0,000506	0,05
2. Tratamiento Muestra (Destilación)	0,003790	0,38
3. Factor: Volumen Aforo [mL]	0,000648	0,06
4. Concentración [mg/L] Curva de Calibración	0,023820	2,38
5. Factor de Dilución.	0,000932	0,09

En los resultados obtenidos de las fuentes de incertidumbre, la que tuvo el mayor aporte en la incertidumbre del método corresponde a la concentración de la curva de calibración para ambos casos con un valores de 1,29% para surfactantes y de 2,38% para fenoles, esto se debe a que involucra la preparación de la solución madre, la preparación de todos los patrones y la lectura en el espectrofotómetro, además en el tratamiento de la muestra se evidencia una contribución considerable en el aumento de la incertidumbre del método.

**Tabla 11**

*Componentes de incertidumbre DQO.*

Descripción	Incertidumbre estándar relativa	%
1. Volumen Muestra original [mL]	0,016656	1,67
2.Volumen FAS gastado en el blanco [mL] Bureta Digital	0,000789	0,08
3.Volumen FAS gastado en la muestra [mL] Bureta Digital	0,000789	0,08
4.Concentración de solución de valoración	0,018010	1,80
5. Factor de Dilución.	0,000942	0,09
6.Tratamiento Muestra (Digestión)	0,105052	10,51

En la tabla 11, La fuente que mayor aporto en la incertidumbre del método corresponde al tratamiento de la muestra (digestión) con un valor 10,51%.

Finalmente se obtuvo la incertidumbre combinada total con la suma de la incertidumbre estándar relativa de las fuentes anteriormente evaluadas.

**Tabla 12***Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de surfactantes.*

	<b>uc (SAAM)</b>	<b>%</b>
Incertidumbre combinada total "uc"	0,0151	1,50808
Incertidumbre Expandida "U"	0,0302	3,016161

**Tabla 13***Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de fenoles.*

	<b>uc (Fenoles)</b>	<b>%</b>
Incertidumbre combinada total "uc"	0,0238	2,382024
Incertidumbre Expandida "U"	0,0476	4,764048

**Tabla 14***Incertidumbre combina e incertidumbre expandida de DQO.*

	<b>uc (DQO)</b>	<b>%</b>
Incertidumbre combinada total "uc"	0,0180	1,801018533
Incertidumbre Expandida "U"	0,0360	3,602037067

Los valores de incertidumbre obtenidos para cada uno de los parámetros no pueden ser cero. Sin embargo, es conveniente para la organización que bajo las condiciones de trabajo implementadas dichos valores sean muy cercanos a cero, ya que, para licitaciones de contratos, le es conferido al laboratorio mayor confiabilidad y exactitud en los resultados emitidos, como consecuencia un mayor índice de satisfacción con los clientes.

## 6.8 Estudio de Interferencias

Para los parámetros de surfactantes y fenoles se agruparon los resultados, teniendo en cuenta la salinidad de la matriz en la cual estaba contenido el analito y según la concentración del estándar, cambiando de una concentración baja a una más alta, calculando los porcentajes de error y recuperación para verificar la influencia en el resultado causado por las sales presentes en agua marina.

**Tabla 15**

*Estudio de interferencia por sales presentes de surfactantes.*

Estudio de interferencias proporcionadas por sales presentes en la matriz de agua marina para la determinación de SAAM	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 0%	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 5%	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 10%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 0%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 5%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 10%
1	0,205	0,202	0,198	1,010	0,998	0,985
2	0,192	0,205	0,205	1,016	0,998	1,007
3	0,208	0,192	0,195	0,988	1,004	1,019
Valor Teórico	0,200	0,200	0,200	1,000	1,000	1,000
Promedio	0,2015	0,1995	0,1995	1,0047	0,9999	1,0037
n Datos	3	3	3	3	3	3
Rechazo de Datos Valor Alto	0,76	0,80	1,09	0,78	1,15	0,90
Rechazo de Datos Valor Bajo	1,134	1,121	0,873	1,129	0,701	1,078
Valor t-rechazo de datos	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150
Desviación E (s)	0,008	0,006	0,005	0,014	0,003	0,017
% RSD (CV)	4,00	3,18	2,34	1,43	0,33	1,69
% Error	0,77	0,25	0,25	0,47	0,01	0,37
% Recuperación	101%	100%	100%	100%	100%	100%

**Tabla 16***Estudio de interferencias por sales presentes de fenoles.*

Estudio de interferencias proporcionadas por sales presentes en la matriz de agua marina para la determinación de Fenoles	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 0%	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 5%	Estándar de 0,2 [mg/L] en matriz con salinidad al 10%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 0%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 5%	Estándar de 1 [mg/L] en matriz con salinidad al 10%
1	0,205	0,202	0,198	1,010	0,998	0,985
2	0,192	0,205	0,205	1,016	0,998	1,007
3	0,208	0,192	0,195	0,988	1,004	1,019
Valor Teórico	0,200	0,200	0,200	1,000	1,000	1,000
Promedio	0,2015	0,1995	0,1995	1,005	1,000	1,004
n Datos	3	3	3	3	3	3
Rechazo de Datos Valor Alto	0,76	0,80	1,09	0,78	1,15	0,90
Rechazo de Datos Valor Bajo	1,134	1,121	0,873	1,129	0,701	1,078
Valor t-rechazo de datos	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150
Desviación E (s)	0,008	0,006	0,005	0,014	0,003	0,017
% RSD (CV)	4,00	3,18	2,34	1,43	0,33	1,69
% Error	0,77	0,25	0,25	0,47	0,01	0,37
% Recuperación	101%	100%	100%	100%	100%	100%

De acuerdo con los resultados obtenidos se evidencia que ningún porcentaje de error fue mayor al 10 % y ningún porcentaje de recuperación están fuera de los límites del 80 % - 120% demostrando que la respuesta no se ve afectada por la concentración de sales en la muestra.

Para el parámetro de DQO se agruparon los resultados verificando la recuperación del analito de interés contenido en una matriz con una salinidad desde el 10 %. Durante la ejecución experimental del análisis en las muestras que contenían 10% y 5% de salinidad, en la adición de la solución de dicromato de potasio se formaba un precipitado turbio y de color azul verdoso, indicando que la muestra requería de dilución sin necesidad de seguir al paso de digestión. En consecuencia, se disminuyó el valor de concentración de sales por medio de diluciones para finalmente evidenciar desde que valor esta variable no influye la concentración real de la muestra.

**Tabla 17***Estudio de interferencia por sales presentes de DQO.*

Estudio de interferencias proporcionadas por sales presentes en la matriz de agua marina para la determinación de DQO	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 10%	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5%	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5 % con factor de dilución 2	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5 % con factor de dilución 5	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5 % con factor de dilución 10	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5 % con factor de dilución 50	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 5 % con factor de dilución 100	Estándar de 100 [mg/L] en matriz con salinidad al 0 %
1	> 400	> 400	242,851	115,278	103,418	103,418	99,368	100,814
2	> 400	> 400	233,160	115,857	97,343	98,000	100,380	99,368
3	> 400	> 400	239,235	120,485	100,525	100,525	99,657	99,657
Valor teórico	100	100	100	100	100	100	100	100
Promedio	-	-	238,41	117,21	100,43	100,65	99,80	99,95
n Datos	3	3	3	3	3	3	3	3
Rechazo de datos valor alto	-	-	0,91	1,15	0,98	1,02	1,11	1,13
Rechazo de datos valor bajo	-	-	1,073	0,676	1,015	0,977	0,832	0,756
Valor t-rechazo de datos	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150	1,150
Desviación E(s)	0,000	0,000	4,897	2,854	3,039	2,711	0,522	0,765
% RSD (CV)	-	-	2,05	2,43	3,03	2,69	0,52	0,77
% Error	-	-	138,41	17,21	0,43	0,65	0,20	0,05
%Recuperación	-	.	238%	117%	100%	101%	100%	100%

En las muestras que contenían salinidad del 10% y el 5% no fue posible determinar una concentración. Los estándares que contienen salida al 5% con factor de dilución 2 y 5, el error supera el 10%. A partir de un factor de dilución 10 los criterios de porcentaje de error y de recuperación cumplen según lo establecido.

## 7. Conclusiones

Los métodos de análisis de surfactantes (SM 5540 C) en el rango de trabajo de 0.05 a 2.00 mg SAAM/L y fenoles (SM 5530 B-D) en el rango de trabajo de 0.05 a 2.00 [mg fenol/L] para las matrices de agua superficial, agua residual, agua subterránea y aguas marinas, y el método de análisis de DQO (SM 5220 C) en el rango de trabajo de 15 a 400 [mg O<sub>2</sub>/L] para las matrices de agua superficial, agua residual y agua subterránea, son aplicables produciendo resultados confiables y verificables en las condiciones particulares del laboratorio.

Las sales presentes en las sales marinas no interfieren en los resultados obtenidos en los métodos de análisis de surfactantes (SM 5540 C) y fenoles (SM 5530 B-D) verificados hasta concentraciones que aporten una salinidad del 10%.

El método para la determinación de la demanda química de oxígeno en agua (SM 5220 C) no es aplicable para muestras que contengan sales presentes en agua marina en concentraciones que aporten una salinidad superior al 0.5%. sin un previo tratamiento para disminuir la interferencia como lo es una dilución. En caso de efectuar dilución para disminuir la salinidad de la muestra es necesario tener en cuenta que el resultado no se encuentre por debajo del LCM, ya que a pesar de eliminar la interferencia no se asegura que el dato sea confiable.

Los valores de incertidumbre con los cuales se reportarán los resultados en los informes de resultados emitidos a los clientes son de  $\pm 0.0302$  para surfactantes,  $\pm 0.0476$  para fenoles,  $\pm 0.0360$  para DQO.

Los resultados obtenidos en el presente proyecto de bajo la modalidad de práctica empresarial permite establecer la confiabilidad de los resultados para los métodos de surfactantes, fenoles y demanda química de oxígeno en las matrices evaluadas, permitiendo que la empresa K2 INGENIERIA SAS participe en procesos de acreditación para extensión de métodos de ensayo y adicionalmente impactando positivamente en la mejora de la prestación de sus servicios como laboratorio dedicado a estudios medioambientales.

## **8. Recomendaciones**

La empresa debería tener en cuenta las concentraciones de sales en las cuales hay interferencia para el análisis de DQO al momento de realizar análisis de muestras de la matriz de agua marina.

Que la empresa evalúe otro método alternativo o algún procedimiento eficiente para eliminar la interferencia por cloruros.

### Referencias Bibliográficas

*Aguilera M. Duffau, B. Guerrero, I. Roa, L. Rodriguez, L. Rojas, F. Sandobal, S. Soto (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. "Aspectos generales sobre la validación". Chile, Santiago: Instituto de Salud Pública.*

ASTM INTERNACIONAL. (2003) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.

Brand, D. (2019). Efecto de los tensoactivos en el medio ambiente. Gerencia ambiental y desarrollo sostenible empresarial.

Dosal, M. A. Villanueva, M. (2008). CURVAS DE CALIBRACIÓN EN LOS MÉTODOS ANALÍTICOS.

Eurachem. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed.) España: EUROLAB.

Eurachem. Ellison S. L. R, Williams A, (2012). *Cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas* (1ª ed.-ES), España: EUROLAB.

Ideam. Fenoles. Consultado en:

<http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia14.pdf>

K2 Ingenieria S.A.S. (2015). PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN Y VERIFICACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS. Bucaramanga- Colombia.

Norma Mexicana. (2017). Análisis de Agua y Sedimentos - Evaluación de Toxicidad Aguda con *Vibrio fischeri* - Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-112-1995 SCFI). México.

Norma técnica NTC-ISO/IEC COLOMBIANA 17025. (2017). Editada por el instituto colombiano de normas técnicas y certificaciones (ICONTEC). Colombia.

Ortega, F. A. (2009). DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS EN AGUAS LIMPIAS Y RESIDUALES PARA LA VALIDACIÓN EN EL LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE, Sangolquí – Ecuador.

Rodríguez, C. L. (28 de diciembre de 2007). *Fenoles en agua por destilación, extracción con cloroformo y determinación espectrofotometría*, Bogotá: Ideam.

Rodríguez, C. L. (31 de agosto de 2007). *Tensoactivos aniónicos en agua - método SAAM*, Bogotá: Ideam.

Rodríguez, C. L. (28 de diciembre de 2007) *Demanda química de oxígeno por refluo cerrado y volumetría*, Bogotá: IDEAM.

Rodger, D. (2017) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition.

Zumba J. A. (2018). Validación de métodos de ensayo para DQO, tensoactivos; y aceites y grasas en aguas, en el Laboratorio Ambiental y Consultoría Environovalab Cía. Ltda [tesis de pregrado]. Universidad central del ecuador, Quito.

**Apéndice****Apéndice A. Composición Química del Sustituto de Agua de Mar****Tabla 18***Composición química del sustituto de agua de mar*

Composición química del sustituto de agua de mar (ASTM D 1141-98 2013)	
Compuesto	Concentración (g/L)
NaCl	24,53
MgCl <sub>2</sub>	5,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,09
CaCl <sub>2</sub>	1,16
KCl	0,695
NaHCO <sub>3</sub>	0,201
KBr	0,101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027
SrCl <sub>2</sub>	0,025
NaF	0,003

Nota: Chemical Composition of Substitute Ocean Water. This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2003.

## Apéndice B. Cálculos de las curvas de calibración

### Resultados del método de surfactantes

**Tabla 19**

*Curva de calibración del día 1 para el método de surfactantes.*

<b>Día 1</b>		<b>Curva de calibración 1</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 1</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,011	-0,01	-	
2	0,05	0,032	0,07	45,5	
3	0,10	0,034	0,08	19,6	
4	0,50	0,140	0,49	2,9	
5	1,00	0,289	1,06	5,5	
6	1,50	0,392	1,45	3,4	
7	2,00	0,540	2,01	0,7	

Pendiente	0,26159
Intercepto	0,01297
Correlacion (r)	0,999

CUMPLE  
NO CUMPLE

**Tabla 20**

*Curva de calibración del día 2 para el método de surfactantes.*

<b>Día 2</b>		<b>Curva de calibración 2</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 2</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,005	-0,01	-	
2	0,05	0,021	0,05	5,9	
3	0,10	0,035	0,10	3,9	
4	0,50	0,143	0,50	0,5	
5	1,00	0,268	0,95	4,7	
6	1,50	0,445	1,60	6,5	
7	2,00	0,542	1,95	2,5	

Pendiente	0,27451
Intercepto	0,00647
Correlación (r)	0,998

CUMPLE  
NO CUMPLE

**Tabla 21***Curva de calibración del día 3 para el método de surfactantes.*

<b>Día 3</b>		<b>Curva de calibración 3</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 3</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,004	0,00	-	
2	0,05	0,022	0,06	28,8	
3	0,10	0,030	0,09	8,8	
4	0,50	0,156	0,51	2,8	
5	1,00	0,299	0,99	0,6	
6	1,50	0,429	1,43	4,6	
7	2,00	0,614	2,05	2,6	

<b>Pendiente</b>	0,29791
<b>Intercepto</b>	0,00282
<b>Correlación (r)</b>	0,999

CUMPLE

NO CUMPLE

Resultados para el método de fenoles

**Tabla 22***Curva de calibración del día 1 para el método de fenoles.*

<b>Día 1</b>		<b>Curva de calibración 1</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 1</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,002	0,00	-	
2	0,05	0,009	0,05	0,3	
3	0,10	0,015	0,10	4,5	
4	0,50	0,068	0,50	0,2	
5	1,00	0,136	1,02	1,7	
6	2,00	0,264	1,99	0,4	

<b>Pendiente</b>	0,13130
<b>Intercepto</b>	0,00246
<b>Correlacion (r)</b>	1,000

CUMPLE

NO CUMPLE

**Tabla 23***Curva de calibración del día 2 para el método de fenoles.*

<b>Día 2</b>		<b>Curva de calibración 2</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 2</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,003	0,00	-	
2	0,05	0,010	0,05	0,9	
3	0,10	0,016	0,09	5,9	
4	0,50	0,071	0,50	0,4	
5	1,00	0,140	1,01	1,4	
6	2,00	0,272	1,99	0,4	

Pendiente	0,13482
Intercepto	0,00332
Correlación (r)	1,000

CUMPLE
NO CUMPLE

**Tabla 24***Curva de calibración del día 3 para el método de fenoles.*

<b>Día 3</b>		<b>Curva de calibración 3</b>		<b>Prueba Retrocálculo Curva 3</b>	
#	ESTANDAR (mg/L)	Absorbancia	Concentración mg(L)	%Error	
1	0,00	0,002	0,00	-	
2	0,05	0,009	0,05	3,4	
3	0,10	0,015	0,10	3,7	
4	0,50	0,068	0,49	1,9	
5	1,00	0,139	1,02	1,9	
6	2,00	0,270	1,99	0,3	

Pendiente	0,13443
Intercepto	0,00205
Correlación (r)	1,000

CUMPLE
NO CUMPLE

### Apéndice C. Cálculo del Límite de Detección y Límite de Cuantificación

**Tabla 25**

*Cálculo del LDM y el LCM del método de surfactantes.*

Concentración [mg/L]	Blanco	Verificación LCM
1	0,011	0,051
2	0,007	0,044
3	0,004	0,048
4	0,004	0,044
5	-0,003	0,044
6	-0,003	0,044
7	0,001	0,051
8	-0,003	0,051
9	0,001	0,044
10	0,004	0,048
<b>Valor Teórico</b>	-	0,050
<b>Promedio</b>	0,00	0,05
<b>n Datos</b>	10	10
<b>Rechazo de Datos Valor Alto</b>	1,87	1,18
<b>Rechazo de Datos Valor Bajo</b>	1,141	0,980
<b>Valor t-rechazo de datos</b>	2,180	2,180
<b>Desviación E (s)</b>	0,005	0,003
<b>T Crítico (Nivel Confianza 99%, n-1)</b>	2,82	2,82
<b>% RSD (CV)</b>	-	6,88
<b>% Error</b>	-	6
<b>LDM [mg/L]</b>	0,01	-
<b>LCM [mg/L]</b>	<b>0,05</b>	-

**Tabla 26***Cálculo del LDM y el LCM del método de fenoles.*

Concentración [mg/L]	Blanco	Verificación LCM
1	-0,004	0,048
2	0,011	0,048
3	-0,004	0,056
4	0,004	0,048
5	-0,004	0,048
6	0,011	0,048
7	-0,004	0,056
8	-0,004	0,048
9	0,004	0,048
10	-0,004	0,048
<b>Valor Teórico</b>	-	0,050
<b>Promedio</b>	0,00	0,05
<b>n Datos</b>	10	10
<b>Rechazo de Datos Valor Alto</b>	1,66	1,89
<b>Rechazo de Datos Valor Bajo</b>	0,712	0,482
<b>Valor t-rechazo de datos</b>	2,180	2,180
<b>Desviación E (s)</b>	0,006	0,003
<b>T Crítico (Nivel Confianza 99%, n-1)</b>	2,82	2,82
<b>% RSD (CV)</b>	-	6,29
<b>% Error</b>	-	0
<b>LDM [mg/L]</b>	0,02	-
<b>LCM [mg/L]</b>	<b>0,06</b>	-

**Tabla 27***Cálculo del LDM y el LCM de DQO.*

Concentración [mg/L]	Blanco	Verificación LCM
1	3,215	15,914
2	1,292	16,632
3	4,676	15,478
4	4,798	13,691
5	1,920	15,524
6	2,089	14,783
7	2,406	16,203
8	3,529	14,277
9	6,096	15,721
10	3,850	13,475
<b>Valor Teórico</b>	-	15,000
<b>Promedio</b>	3,39	15,15
<b>n Datos</b>	10	10
<b>Rechazo de Datos Valor Alto</b>	1,80	1,38
<b>Rechazo de Datos Valor Bajo</b>	1,390	1,570
<b>Valor t-rechazo de datos</b>	2,180	2,180
<b>Desviación E (s)</b>	1,507	1,069
<b>T Crítico (Nivel Confianza 99%, n-1)</b>	2,82	2,82
<b>% RSD (CV)</b>	-	7,05
<b>% Error</b>	-	1
<b>LDM [mg/L]</b>	4,25	-
<b>LCM [mg/L]</b>	<b>15,07</b>	-

## Apéndice D. Cálculos de la Precisión del Método

Tabla 28

Verificación de la desviación estándar de surfactantes.

	<b>0,20</b>	<b>0,80</b>	<b>1,80</b>				
Datos [mg/L]	Estándar bajo	Estándar medio	Estándar alto	Superficial	Residual	Subterránea	Marinas
1	0,215	0,759	1,870	0,004	11,500	0,017	0,034
2	0,199	0,786	1,793	0,004	10,480	0,021	0,031
3	0,209	0,746	1,786	0,004	9,540	0,014	0,031
4	0,192	0,786	1,870	0,007	9,480	0,024	0,031
5	0,202	0,752	1,867	0,007	10,280	0,017	0,034
6	0,199	0,799	1,853	0,004	10,020	0,021	0,038
7	0,209	0,796	1,820	0,007	10,220	0,017	0,034
<b>Promedio</b>	0,20	0,77	1,84	0,01	10,22	0,02	0,03
<b>n Datos</b>	7						
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	1,94						
<b>Desviación E (s)</b>	0,01	0,02	0,04	0,00	0,68	0,00	0,00
<b>% RSD (CV)</b>	3,85	2,83	2,01	30,34	6,64	18,18	7,70

Tabla 29

Verificación de la desviación estándar del método de fenoles.

	<b>0,25</b>	<b>1,00</b>	<b>1,80</b>				
Datos [mg/L]	Estándar bajo	Estándar medio	Estándar alto	Superficial	Residual	Subterránea	Marinas
1	0,249	1,042	1,725	-0,004	0,115	0,019	0,026
2	0,263	0,953	1,858	0,004	0,115	0,019	0,019
3	0,256	1,072	1,792	-0,004	0,115	0,011	0,033
4	0,241	1,035	1,821	-0,004	0,122	0,011	0,026
5	0,234	1,087	1,843	-0,004	0,115	0,019	0,026
6	0,256	1,079	1,799	0,004	0,108	0,019	0,033
7	0,263	0,983	1,777	-0,004	0,115	0,011	0,026
<b>Promedio</b>	0,25	1,04	1,80	0,00	0,12	0,02	0,03
<b>n Datos</b>	7						
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	1,94						
<b>Desviación E (s)</b>	0,01	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01
<b>% RSD (CV)</b>	4,46	4,90	2,48	-231,78	3,72	25,76	18,92

**Tabla 30***Verificación de la desviación estándar de DQO.*

	<b>40,00</b>	<b>200,00</b>	<b>360,00</b>			
<b>Datos [mg/L]</b>	<b>Estándar bajo</b>	<b>Estándar medio</b>	<b>Estándar alto</b>	<b>Superficial</b>	<b>Residual</b>	<b>Subterránea</b>
<b>1</b>	39,543	200,930	355,726	58,993	157,208	26,362
<b>2</b>	42,468	211,853	350,720	51,349	163,734	28,904
<b>3</b>	38,856	201,214	369,377	59,010	160,584	25,958
<b>4</b>	39,300	194,730	364,495	51,864	156,235	25,771
<b>5</b>	45,771	193,808	352,088	60,815	156,999	28,007
<b>6</b>	44,831	189,285	357,681	58,971	157,951	27,316
<b>7</b>	40,747	194,800	356,456	54,222	158,079	29,999
<b>Promedio</b>	41,65	198,09	358,08	56,46	158,68	27,47
<b>n Datos</b>	7					
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	1,94					
<b>Desviación E (s)</b>	2,78	7,36	6,67	3,88	2,62	1,59
<b>% RSD (CV)</b>	6,67	3,72	1,86	6,88	1,65	5,79

## Apéndice E. Cálculos del error del método

Tabla 31

*Evaluación del porcentaje de error en surfactantes.*

Concentración (mg/L)	Estándar bajo (0,2 mg/L)	Estándar medio (0,8 mg/L)	Estándar alto (1,8 mg/L)
1	0,215	0,759	1,870
2	0,199	0,786	1,793
3	0,209	0,746	1,786
4	0,192	0,786	1,870
5	0,202	0,752	1,867
6	0,199	0,799	1,853
7	0,209	0,796	1,820
<b>Valor Teórico</b>	0,200	0,800	1,800
<b>Promedio</b>	0,20	0,77	1,84
<b>n Datos</b>	7		
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	<b>1,94</b>		
<b>Desviación E (s)</b>	0,008	0,022	0,037
<b>%Error</b>	<b>1,79</b>	<b>3,14</b>	<b>2,06</b>

Tabla 32

*Evaluación del porcentaje de error en fenoles.*

Concentración (mg/L)	Estándar bajo (0,25 mg/L)	Estándar medio (1,0 mg/L)	Estándar alto (1,8 mg/L)
1	0,249	1,042	1,725
2	0,263	0,953	1,858
3	0,256	1,072	1,792
4	0,241	1,035	1,821
5	0,234	1,087	1,843
6	0,256	1,079	1,799
7	0,263	0,983	1,777
<b>Valor Teórico</b>	0,250	1,000	1,800
<b>Promedio</b>	0,25	1,04	1,80
<b>n Datos</b>	7		
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	<b>1,94</b>		
<b>Desviación E (s)</b>	0,011	0,051	0,045
<b>%Error</b>	<b>0,69</b>	<b>3,59</b>	<b>0,12</b>

Tabla 33

*Evaluación del porcentaje de error en DQO.*

Concentración [mg/L]	Estándar bajo (40 mg/L)	Estándar medio (200 mg/L)	Estándar alto (360 mg/L)
<b>1</b>	39,543	200,930	355,726
<b>2</b>	42,468	211,853	350,720
<b>3</b>	38,856	201,214	369,377
<b>4</b>	39,300	194,730	364,495
<b>5</b>	45,771	193,808	352,088
<b>6</b>	44,831	189,285	357,681
<b>7</b>	40,747	194,800	356,456
<b>Valor Teórico</b>	40,000	200,000	360,000
<b>Promedio</b>	41,65	198,09	358,08
<b>n Datos</b>	7		
<b>Valor t-rechazo de datos (p=0,05)</b>	<b>1,94</b>		
<b>Desviación E (s)</b>	2,779	7,362	6,673
<b>%Error</b>	<b>4,11</b>	<b>0,96</b>	<b>0,53</b>

**Apéndice F. Preparación de muestras adicionadas****Tabla 34***Preparación de muestras adicionadas de surfactantes.*

Matriz	Concentración Muestra [mg/L]	Vol. Muestra [mL]	Concentración Patrón [mg/L]	Vol. Patrón [mL]	Concentración de adición [mg/L]	Concentración final estimada [mg/L]
A-Superficial	0,005	99	10	1	0,10	0,11
A-Residual	10,217	95	100	5	5,00	15,22
A-Subterránea	0,019	99	10	1	0,10	0,12
A-Marina	0,033	99	10	1	0,10	0,13

**Tabla 35***Preparación de muestras adicionadas de fenoles.*

Matriz	Concentración Muestra [mg/L]	Vol. Muestra [mL]	Concentración Patrón [mg/L]	Vol. Patrón [mL]	Concentración de adición [mg/L]	Concentración final estimada [mg/L]
A-Superficial	-0,002	195	10	5	0,25	0,25
A-Residual	0,115	198	10	2	0,10	0,22
A-Subterránea	0,015	195	10	5	0,25	0,27
A-Marina	0,027	195	10	5	0,25	0,28

**Tabla 36***Preparación de muestras adicionadas de DQO.*

Matriz	Concentración Muestra	Vol. Muestra	Concentración Patrón	Vol. Patrón	Concentración de adición	Concentración final estimada
A-Superficial	56,460	47,5	500	2,5	25,00	81,46
A-Residual	158,684	46,25	1000	3,75	75,00	233,68
A-Subterránea	27,474	47	250	3	15,00	42,47

### Apéndice G. Cálculos en la recuperación de adicionados

#### Resultado para el método de surfactantes:

**Tabla 37**

*Recuperación de adicionadas para la matriz de agua superficial para surfactantes.*

Dato	Asup	Asup+A	Asup+AD	RPDad
1	0,004	0,091	0,088	3,4%
2	0,004	0,085	0,081	4,8%
3	0,004	0,098	0,095	3,1%
4	0,007	0,111	0,108	2,7%
5	0,007	0,098	0,098	0,0%
6	0,004	0,081	0,085	4,8%
7	0,007	0,105	0,108	2,8%
Promedio	0,01	0,10	0,09	3,1%
T (calculado) para el valor alto	1,07	1,45	1,24	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	0,802	1,365	1,278	No aplica
Desviación E (s)	0,002	0,011	0,011	No aplica
% Recuperación	No aplica	95,6%	94,7%	No aplica

**Tabla 38**

*Recuperación de adicionadas para la matriz de agua residuales para surfactantes.*

Dato	ARD	ARD+A	ARD+AD	RPDad
1	11,50	15,260	15,660	2,6%
2	10,48	14,320	14,720	2,8%
3	9,54	14,180	13,780	2,9%
4	9,48	13,980	14,120	1,0%
5	10,28	14,640	15,260	4,1%
6	10,02	14,580	14,320	1,8%
7	10,22	14,320	14,980	4,5%
Promedio	10,22	14,47	14,69	2,8%
T (calculado) para el valor alto	1,89	1,91	1,46	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	1,087	1,177	1,374	No aplica
Desviación E (s)	0,678	0,415	0,663	No aplica
% Recuperación	No aplica	95,2%	99,7%	No aplica

**Tabla 39***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua subterránea para surfactantes.*

Dato	ASub	Asub+A	Asub+AD	RPDad
1	0,017	0,111	0,115	3,5%
2	0,021	0,118	0,121	2,5%
3	0,014	0,125	0,121	3,3%
4	0,024	0,115	0,118	2,6%
5	0,017	0,132	0,128	3,1%
6	0,021	0,125	0,121	3,3%
7	0,017	0,128	0,125	2,4%
<b>Promedio</b>	0,02	0,12	0,12	2,9%
<b>T (calculado) para el valor alto</b>	1,55	1,33	1,57	No aplica
<b>T (calculado) para el valor bajo</b>	1,386	1,461	1,472	No aplica
<b>Desviación E (s)</b>	0,003	0,008	0,004	No aplica
<b>% Recuperación</b>	No aplica	<b>103,5%</b>	<b>102,8%</b>	No aplica

**Tabla 40***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua marina para surfactantes.*

Dato	AMar	AMar+A	AMar+AD	RPDad
1	0,034	0,142	0,145	2,1%
2	0,031	0,135	0,138	2,2%
3	0,031	0,118	0,115	2,6%
4	0,031	0,121	0,121	0,0%
5	0,034	0,118	0,121	2,5%
6	0,038	0,128	0,132	3,1%
7	0,034	0,121	0,118	2,5%
<b>Promedio</b>	0,03	0,13	0,13	2,1%
<b>T (calculado) para el valor alto</b>	1,84	1,71	1,58	No aplica
<b>T (calculado) para el valor bajo</b>	0,892	0,876	1,074	No aplica
<b>Desviación E (s)</b>	0,003	0,009	0,011	No aplica
<b>% Recuperación</b>	No aplica	<b>93,2%</b>	<b>94,2%</b>	No aplica

**Resultado para el método de fenoles****Tabla 41***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua superficial para fenoles.*

Dato	Asup	Asup+A	Asup+AD	RPDad
1	-0,004	0,271	0,286	5,3%
2	0,004	0,226	0,234	3,2%
3	-0,004	0,241	0,241	0,0%
4	-0,004	0,204	0,219	7,0%
5	-0,004	0,219	0,234	6,6%
6	0,004	0,249	0,226	9,4%
7	-0,004	0,286	0,278	2,6%
Promedio	0,00	0,24	0,25	4,9%
T (calculado) para el valor alto	1,46	1,51	1,55	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	0,586	1,322	1,019	No aplica
Desviación E (s)	0,004	0,029	0,026	No aplica
% Recuperación	No aplica	96,9%	98,1%	No aplica

**Tabla 42***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua residuales para fenoles*

Dato	ARD	ARD+A	ARD+AD	RPDad
1	0,12	0,211	0,226	6,8%
2	0,12	0,204	0,219	7,0%
3	0,12	0,234	0,234	0,0%
4	0,12	0,219	0,211	3,4%
5	0,12	0,211	0,226	6,8%
6	0,11	0,219	0,219	0,0%
7	0,12	0,219	0,226	3,3%
Promedio	0,12	0,22	0,22	3,9%
T (calculado) para el valor alto	1,73	1,82	1,46	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	1,732	1,368	1,610	No aplica
Desviación E (s)	0,004	0,009	0,007	No aplica
% Recuperación	No aplica	102,9%	109,2%	No aplica

**Tabla 43***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua subterránea para fenoles.*

Dato	ASub	Asub+A	Asub+AD	RPDad
1	0,019	0,271	0,249	8,6%
2	0,019	0,300	0,315	4,8%
3	0,011	0,219	0,234	6,6%
4	0,011	0,241	0,263	8,8%
5	0,019	0,286	0,278	2,6%
6	0,019	0,234	0,226	3,2%
7	0,011	0,278	0,278	0,0%
Promedio	0,02	0,26	0,26	4,9%
T (calculado) para el valor alto	0,80	1,30	1,70	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	1,069	1,404	1,213	No aplica
Desviación E (s)	0,004	0,030	0,031	No aplica
% Recuperación	No aplica	104,5%	105,4%	No aplica

**Tabla 44***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua marina para fenoles.*

Dato	AMar	AMar+A	AMar+AD	RPDad
1	0,026	0,241	0,249	3,0%
2	0,019	0,286	0,293	2,6%
3	0,033	0,323	0,300	7,1%
4	0,026	0,249	0,256	2,9%
5	0,026	0,271	0,263	2,8%
6	0,033	0,293	0,323	9,6%
7	0,026	0,263	0,278	5,5%
Promedio	0,03	0,28	0,28	4,8%
T (calculado) para el valor alto	1,24	1,70	1,59	No aplica
T (calculado) para el valor bajo	1,656	1,209	1,193	No aplica
Desviación E (s)	0,005	0,028	0,027	No aplica
% Recuperación	No aplica	99,5%	101,6%	No aplica

**Resultado para el método DQO****Tabla 45***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua superficial para DQO.*

Dato	Asup	Asup+A	Asup+AD	RPDad
1	58,993	77,639	78,443	1,0%
2	51,349	78,476	75,893	3,3%
3	59,010	76,261	77,551	1,7%
4	51,864	71,353	74,413	4,2%
5	60,815	78,900	80,820	2,4%
6	58,971	85,483	83,555	2,3%
7	54,222	76,040	73,313	3,7%
<b>Promedio</b>	56,46	77,74	77,71	2,7%
<b>T (calculado) para el valor alto</b>	1,12	1,83	1,62	No aplica
<b>T (calculado) para el valor bajo</b>	1,317	1,506	0,916	No aplica
<b>Desviación E (s)</b>	3,883	4,237	3,604	No aplica
<b>% Recuperación</b>	No aplica	<b>96,4%</b>	<b>96,3%</b>	No aplica

**Tabla 46***Recuperación de adicionadas para la matriz de agua residuales para DQO.*

Dato	ARD	ARD+A	ARD+AD	RPDad
1	157,21	217,004	208,324	4,1%
2	163,73	237,689	235,105	1,1%
3	160,58	218,949	213,629	2,5%
4	156,24	231,776	234,675	1,2%
5	157,00	235,579	237,980	1,0%
6	157,95	232,669	217,726	6,6%
7	158,08	212,237	207,264	2,4%
<b>Promedio</b>	158,68	226,56	222,10	2,7%
<b>T (calculado) para el valor alto</b>	1,93	1,09	1,18	No aplica
<b>T (calculado) para el valor bajo</b>	0,937	0,937	1,027	No aplica
<b>Desviación E (s)</b>	2,615	10,199	13,418	No aplica
<b>% Recuperación</b>	No aplica	<b>106,4%</b>	<b>100,4%</b>	No aplica

**Tabla 47**

*Recuperación de adicionadas para la matriz de agua subterránea para DQO.*

Dato	ASUb	Asub+A	Asub+AD	RPDad
1	26,362	41,150	41,954	1,9%
2	28,904	40,691	39,884	2,0%
3	25,958	38,856	40,146	3,3%
4	25,771	41,555	39,461	5,2%
5	28,007	42,411	41,610	1,9%
6	27,316	43,224	43,384	0,4%
7	29,999	41,068	42,351	3,1%
<b>Promedio</b>	27,47	41,28	41,26	2,5%
<b>T (calculado) para el valor alto</b>	1,59	1,41	1,46	No aplica
<b>T (calculado) para el valor bajo</b>	1,071	1,757	1,235	No aplica
<b>Desviación E (s)</b>	1,590	1,379	1,454	No aplica
<b>% Recuperación</b>	No aplica	<b>103,0%</b>	<b>102,9%</b>	No aplica

### Apéndice H. Diagramas de incertidumbre

Figura 2. Diagrama de causa y efecto en las fuentes de incertidumbre de surfactantes.

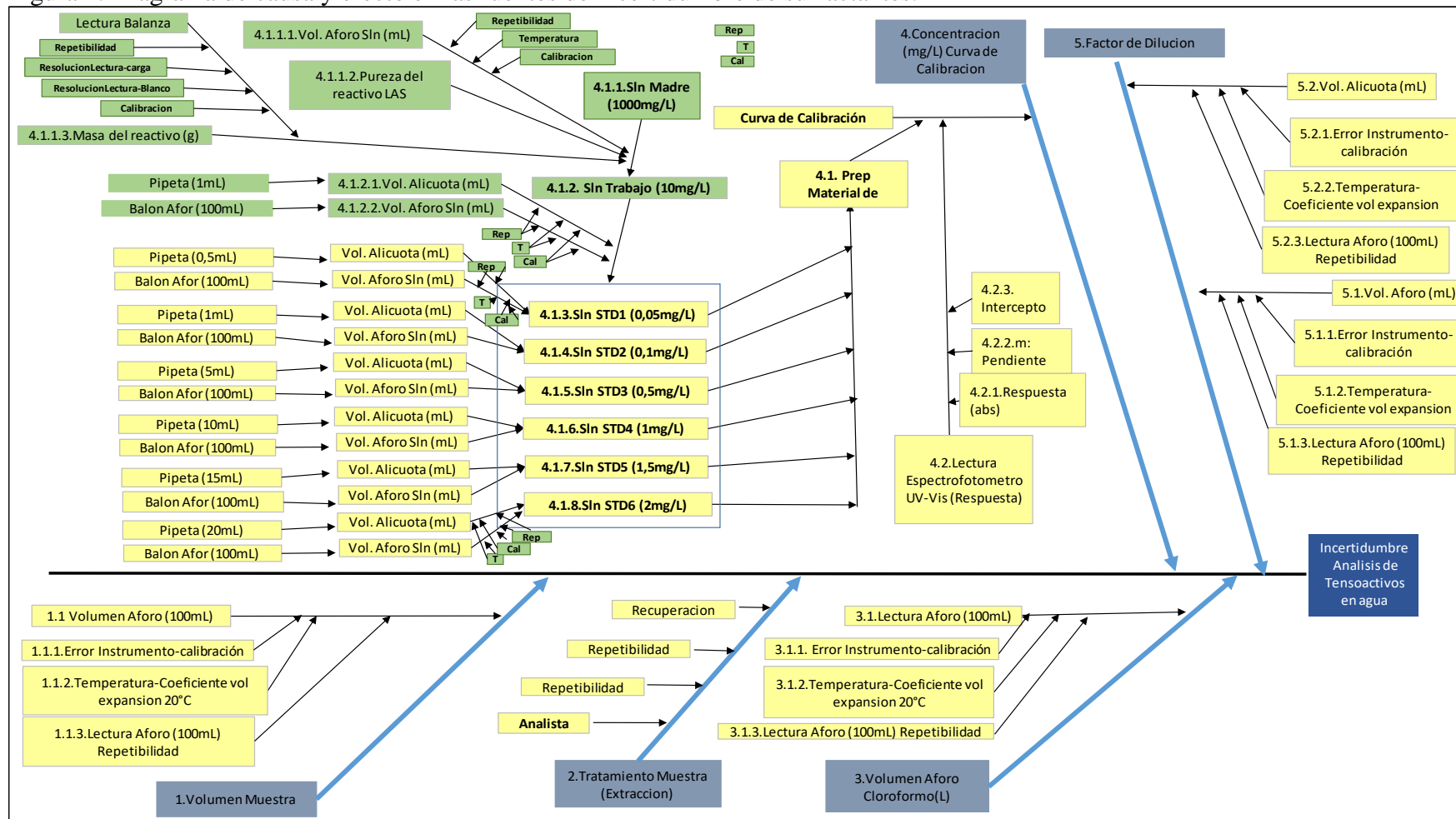


Figura 3. Diagrama de causa y efecto en las fuentes de incertidumbre de fenoles.

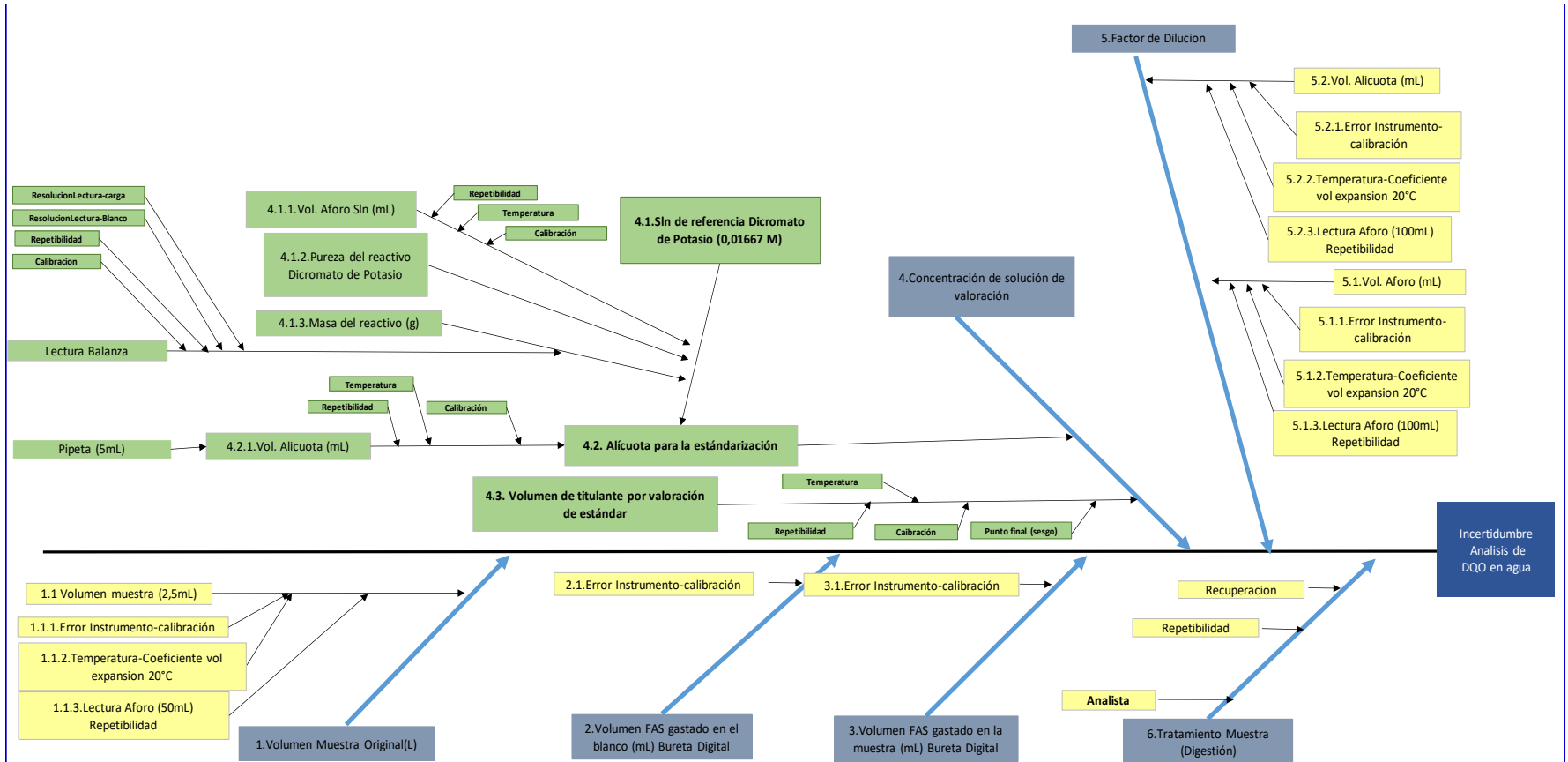


Figura 4. Diagrama de causa y efecto en las fuentes de incertidumbre de DQO.

