



**ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**PROYECTO DE GRADO PARA LA  
OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA**

**DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS  
EN AGUAS LIMPIAS Y RESIDUALES PARA LA VALIDACIÓN EN  
EL LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE**

**REALIZADO POR:**

**FABIO ALEJANDRO ORTEGA PESANTEZ**

**Sangolquí – Ecuador**

**Enero, 2009**

Sangolquí, Enero del 2009

## **CERTIFICACIÓN**

Certificamos que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por el Sr. Fabio Alejandro Ortega Pesántez, como requerimiento previo a la obtención del título de: INGENIERO GEOGRAFO Y DEL MEDIO AMBIENTE.

El proyecto aquí descrito no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional.

---

Ing. Oliva Atiaga  
DIRECTORA

---

Ing. Paulina Guevara  
COORDIRECTORA

## **Resumen**

El objetivo general de este trabajo es la validación de los métodos para la determinación de parámetros químicos de fenol, tensoactivos, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica o biológica de oxígeno en 5 días ( $DBO_5$ ), fosfatos y oxígeno disuelto (OD).

Fenoles, fue determinado por el método directo, tensoactivos determinados por el método de surfactantes aniónicos como sustancias activas en azul de metileno (MBAS), DQO fue determinado por el método colorimétrico de reflujo cerrado,  $DBO_5$  determinado por la prueba de los 5 días, fosfatos con el método Phosver 3 como ácido ascórbico y Oxígeno Disuelto (OD) determinado por el método de modificación de azida.

El proceso de validación se realiza para el cumplimiento de los requisitos de la norma ISO/IEC:17025. Tomando como referencia, las Guías Eurachem: Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados y la Guía para la Determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos

Para la validación de los parámetros químicos realizados en este estudio, se determinó los siguientes parámetros de calidad: límite de detección, límite de cuantificación, rango de trabajo, exactitud (veracidad y precisión), y la elaboración de gráficos de control.

Se concluye que, los métodos de ensayo validados cumplen con las políticas de calidad del laboratorio y aseguran que para todos los parámetros mencionados anteriormente; los métodos son adecuados para su aplicación en el análisis de aguas limpias y residuales, bajo condiciones particulares y requerimientos de la legislación nacional vigente en el país.

## Summary

The validation of the methods for determining chemical phenol, surfactants, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand in 5 days (BOD5), phosphates and dissolved oxygen (DO), in clean water and wastewater. It's the overall goal of this work.

The phenol, was determined by the direct method, the surface determined by the method of anionic surfactants as methylene blue active substances (MBAS), the COD was determined by the closed reflux colorimetric method, the BOD5 determined by the test of the 5 days, phosphates with the method Phosver 3 as ascorbic acid and dissolved oxygen (DO) determined by the method of modification azide.

This thesis project is one of the parties to comply with the requirements of ISO / IEC: 17025. Drawing on primary research, Eurachem Guides: The Fitness for Purpose of Analytical Methods a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics Guide and Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Guide.

For the validation of chemical parameters in this study, we have the values for determining the performance of each of the methods, such as: detection limit, limit of quantification, range work, accuracy (accuracy and precision) and the development of control charts.

As outcome of this analysis study, validated testing methods meet the performance levels set by the political quality of the laboratory. To ensure that all the parameters outlined above the methods are suitable for application in the analysis of clean water and wastewater, under the particular conditions and requirements of national legislation in force in the country.

## **Dedicatoria**

El presente proyecto lo dedico a mi mejor amigo David Heredia que desde lo más lejos me impulsó a seguir adelante, por una gran promesa antes de su muerte. Tú me ayudaste a saber que nada es imposible y que cualquier cosa se la puede lograr con esfuerzo, dedicación y que se lucha hasta el último latido de nuestros corazones.

Esto es para ti amigo mío, ya que nunca te fuiste de mi vida porque siempre estarás dentro de mi corazón.

## **Agradecimiento**

Doy las gracias a Dios, por la sabiduría, a todas las personas que estuvieron a mi lado brindándome su apoyo incondicional, a Fernanda Báez y así como también a mi familia por darme la comprensión durante todo el transcurso de mis estudios.

Muchas GRACIAS a la Ing. Oliva Atiaga y a la Ing. Paulina Guevara, por la dirección brindada, la paciencia y conocimientos brindados, que sin ustedes el presente proyecto no se llevaría a cabo.

Por último, agradecerme por nunca desmayar ante ningún problema y saber que solo estamos aquí por unos cuantos momentos y no para siempre.

## **Prólogo**

El presente trabajo es una fase para el proceso de acreditación del laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción.

Para un laboratorio la acreditación es muy importante, debido a que se mejora el sistema de gestión del laboratorio, y nuevas oportunidades de mercado. Dichos resultados tienen la oportunidad de ser comparados con otros laboratorios a nivel mundial, por medio de la intercomparación, que por consiguiente mejora la calidad y el prestigio del lugar, generando confianza en clientes por la veracidad de los resultados de los análisis.

Por otro lado, obtiene una mejora en los procesos debido al cumplimiento de las exigencias establecidas en la Norma ISO 17025 y, finalmente, consigue una aceptación nacional y, si se logran los acuerdos de reconocimiento, la aceptación internacional.

El objetivo general de este trabajo es validar una metodología analítica para la determinación de parámetros químicos en aguas limpias y residuales con el fin de acreditar al laboratorio ante el Organismo Ecuatoriano de Acreditación.

## Índice de Contenido

<b>ÍNDICE DE CONTENIDO .....</b>	<b>1</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE GRÁFICOS .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPITULO 1 .....</b>	<b>9</b>
<b>DEFINICIONES</b>	
<b>1.1 CONTROL DE CALIDAD .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE UN MÉTODO.....</b>	<b>11</b>
1.3.1 Limite de detección.....	11
1.3.2 Límite de cuantificación.....	12
1.3.3 Rango de Trabajo .....	13
1.3.4 Exactitud .....	13
1.3.6 Incertidumbre de medición .....	16
<b>1.4 GRÁFICOS DE CONTROL .....</b>	<b>18</b>
<b>1.5 PRINCIPIOS DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS QUÍMICOS. ....</b>	<b>22</b>
1.5.1 Fenoles.....	22
1.5.1.1 Consideraciones Generales.....	22
1.5.1.2 Efectos Ambientales.....	23
1.5.1.3 Principio Químico de Análisis (Método Directo) .....	24
1.5.2 Tensoactivos.....	24
1.5.2.1 Consideraciones Generales.....	24
1.5.2.2 Efectos Ambientales.....	26
1.5.2.3 Principio Químico de Análisis .....	27
1.5.3 Materia Orgánica.....	28
1.5.3.1 Consideraciones Generales.....	28
1.5.3.2 Efectos Ambientales.....	30
1.5.3.3 Principio Químico (por Dicromato) de Análisis para Demanda Química de Oxígeno.....	31
1.5.3.4 Principio Químico (Método de Medición Directo)de Análisis para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> ).....	32
1.5.4 Fosfatos.....	33
1.5.4.1 Consideraciones Generales.....	33
1.5.4.2 Efectos ambientales.....	34
1.5.4.3 Principio Químico (Ortofosfato phosVer 3) de Análisis .....	34
1.5.6 Oxígeno Disuelto.....	35
1.5.6.1 Consideraciones Generales.....	35
1.5.6.2 Efectos Ambientales.....	36
1.5.6.3 Principio Químico (Método de Modificación de Azida).....	37
<b>CAPITULO 2 .....</b>	<b>40</b>
<b>NORMAS Y GUÍAS PARA LA VALIDACIÓN</b>	
<b>2.1 NORMA NTE-INEN ISO/IEC 17025:2005 .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2 GUÍAS EURACHEM PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>



2.2.1 Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. ( <i>The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.</i> )	41
2.2.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. ( <i>Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement</i> )	42

## **CAPITULO 3 .....43**

### **DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS Y METODOLOGÍA**

<b>3.1 METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN</b>	43
<b>3.2 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN</b>	44
<b>3.3 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL RANGO DE TRABAJO</b>	44
<b>3.4 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD</b>	45
3.4.1 Determinación de la veracidad	45
3.4.2 Determinación de la precisión	46
<b>3.5 METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE</b>	48
3.5.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre	48
3.5.2 Cálculo de la incertidumbre	48
<b>3.6 METODOLOGÍA PARA LA ELABORACIÓN DE GRÁFICOS DE CONTROL</b>	69

## **CAPÍTULO 4 .....71**

### **CÁLCULOS Y RESULTADOS DE LOS PROCEDIMIENTOS DE VALIDACIÓN**

<b>4.1 DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN</b>	71
4.1.1 Resultados para Fenol	71
4.1.2 Resultados para Tensoactivos	72
4.1.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO)	74
4.1.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> )	75
4.1.5 Resultados para Fosfatos	76
4.1.6 Resultados para Oxígeno Disuelto (OD)	77
<b>4.2 RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN</b>	77
4.2.1 Resultados para Fenol	77
4.2.2 Resultados para Tensoactivos	78
4.2.3 Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	78
4.2.4 Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> )	79
4.2.5 Resultados para Fosfatos	79
4.2.6 Resultados para Oxígeno Disuelto	80
<b>4.3 RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL RANGO LINEAL</b>	80
4.3.1 Resultados para Fenol	80
4.3.2 Resultados para Tensoactivos	82
4.3.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO)	84
4.3.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> )	85
4.3.5 Resultados para Fosfatos	87
<b>4.4 RESULTADOS EXACTITUD</b>	88
4.4.1 Resultados Veracidad	88
▪ Resultados para el Fenol	88
▪ Resultados para el Tensoactivos	90
▪ Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	90
▪ Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> )	91
▪ Resultados para Fosfatos	91
4.4.2 Resultados para la determinación de la Precisión	91
▪ Resultados para el Fenol	91

▪ Resultados para Detergentes.....	95
▪ Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	98
▪ Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> ).....	101
▪ Resultados para Fosfatos.....	103
<b>4.5 ELABORACIÓN DE GRÁFICOS DE CONTROL.....</b>	<b>107</b>
4.5.1 Resultados para Fenol.....	107
4.5.2 Resultados para Tensoactivos.....	111
4.5.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO). ....	114
4.5.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO <sub>5</sub> ). ....	118
4.5.5 Resultados para Fosfatos.....	121
4.5.6 Resultados para Oxígeno Disuelto (OD).....	126
<b>CAPITULO 5.....</b>	<b>127</b>
<b>INFORME Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	
<b>CAPITULO 6.....</b>	<b>136</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
<b>6.1 CONCLUSIONES .....</b>	<b>136</b>
<b>6.2 RECOMENDACIONES.....</b>	<b>137</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>146</b>
<b>ANEXO 1: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE.....</b>	<b>146</b>
<b>ANEXO 2: CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO.....</b>	<b>148</b>
<b>ANEXO 3: TABLA DE FISHER SNEDECOR.....</b>	<b>152</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>153</b>

## Índice de Tablas

### CAPITULO 3

Tabla 1. Cálculo del volumen para preparación de alicuotas. ....	51
Tabla 2. Resultados de la Incertidumbre Estándar para Fenol. ....	53
Tabla 3. Datos para el cálculo del error tipo para el Fenol.....	56
Tabla 4. Incertidumbre por la curva de calibración para cada estándar. ....	58
Tabla 5. Datos de lecturas de absorbancia de los estándares para las concentraciones de Fenol. ....	59
Tabla 6. Blanco para Fenol.....	62
Tabla 7. Estándar 1 de Fenol: 0.05 ppm.....	62
Tabla 8. Estándar 2 de Fenol: 0.1 ppm.....	63
Tabla 9. Estándar 3 de Fenol: 0.3 ppm.....	63
Tabla 10. Estándar 4 de Fenol: 0.5 ppm.....	63
Tabla 11. Estándar 5 de Fenol: 1 ppm .....	63
Tabla 12. Estándar 6 de Fenol: 1.5 ppm.....	63
Tabla 13. Estándar 7 de Fenol: 2 ppm .....	63
Tabla 14. Incertidumbre combinada del método para cada estándar en unidades de Absorbancia .....	64
Tabla 15. Incertidumbre expandida del método para cada estándar en unidades de Absorbancia. ....	65
Tabla 16. Incertidumbre expandida del método para cada estándar en unidades de concentración .....	65

### CAPÍTULO 4

Tabla 17. Datos de absorbancia en función de su concentración para Fenol. ....	70
Tabla 18. Resultado del límite de detección para Fenol.....	71
Tabla 19. Datos de absorbancia en función de su concentración para Tensoactivos.....	72
Tabla 20. Resultado del límite de detección para Tensoactivos.....	72
Tabla 21. Datos de absorbancia en función de su concentración de O <sub>2</sub> .....	73
Tabla 22. Resultado del límite de detección para DQO.....	73
Tabla 23. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml), en función de su concentración O <sub>2</sub> .....	74
Tabla 24. Resultado del límite de detección para DBO <sub>5</sub> .....	74
Tabla 25. Datos de Absorbancia en función de las concentraciones de fosfatos (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )... ..	75
Tabla 26. Resultados de límite de detección para Fosfatos.....	75
Tabla 27. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml). ....	76
Tabla 28. Resultado del límite de detección para OD.....	76
Tabla 29. Datos de absorbancia en función de su concentración para el blanco de Fenol.....	76
Tabla 30. Resultado del límite de cuantificación para Fenol .....	77
Tabla 31. Datos de absorbancia en función de su concentración para el blanco de Tensoactivos .....	77
Tabla 32. Resultado del límite de cuantificación para Tensoactivos.....	77
Tabla 33. Datos de absorbancia en función de su concentración para el blanco de la DQO.....	77
Tabla 34. Resultado del límite de cuantificación para DQO.....	78
Tabla 35. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml), para el blanco de DBO <sub>5</sub> .....	78
Tabla 36. Resultado del límite de cuantificación para DBO <sub>5</sub> .....	78
Tabla 37. Datos de absorbancia en función de su concentración para el blanco de Fosfatos.....	78
Tabla 38. Resultado del límite de cuantificación para Fosfatos.....	78
Tabla 39. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml) para el blanco de OD.....	79
Tabla 40. Resultado del límite de cuantificación para OD.....	79
Tabla 41. Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Fenol. ....	80
Tabla 42. Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Tensoactivos.....	81
Tabla 43. Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de DQO.....	83
Tabla 44. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml) para DBO <sub>5</sub> .....	84

Tabla 45. Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Fosfatos. ....	85
Tabla 46. Porcentaje de error para Fenol. ....	88
Tabla 47. Porcentaje de error para Tensoactivos. ....	89
Tabla 48. Porcentaje de error para DQO. ....	89
Tabla 49. Porcentaje de error para DBO <sub>5</sub> . ....	90
Tabla 50. Porcentaje de error para Fosfatos. ....	90
Tabla 51. Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de Fenol. ....	91
Tabla 52. Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de Fenol. ....	91
Tabla 53. Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de Fenol. ....	92
Tabla 54. Test de Fisher para fenol. ....	94
Tabla 55. Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de Tensoactivos ....	94
Tabla 56. Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de Tensoactivos ....	95
Tabla 57. Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de Tensoactivos ....	96
Tabla 58. Test de Fisher para Tensoactivos ....	96
Tabla 59. Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de O <sub>2</sub> ....	97
Tabla 60. Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de O <sub>2</sub> . ....	97
Tabla 61. Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de O <sub>2</sub> . ....	98
Tabla 62. Test de Fisher para DQO ....	99
Tabla 63. Datos de la lectura 1 de Volumen de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración de O <sub>2</sub> . ....	100
Tabla 64. Datos de la lectura 2 de Volumen de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración de O <sub>2</sub> ....	100
Tabla 65. Datos de la lectura 3 de Volumen de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración de O <sub>2</sub> . ....	101
Tabla 66. Test de Fisher para DBO <sub>5</sub> ....	102
Tabla 67. Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . ....	102
Tabla 68. Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . ....	103
Tabla 69. Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . ....	104
Tabla 70. Test de Fisher para Fosfatos. ....	105
Tabla 71. Datos de Absorbancia vs. Concentración de Fenol ....	106
Tabla 72. Datos de límites del blanco de Fenol. ....	106
Tabla 73. Datos de límites de 0.05 ppm de Fenol. ....	107
Tabla 74. Datos de límites de 0.1 ppm de Fenol. ....	107
Tabla 75. Datos de límites de 0.3 ppm de Fenol. ....	108
Tabla 76. Datos de límites de 0.5 ppm de Fenol. ....	108
Tabla 77. Datos de límites de 1 ppm de Fenol ....	109
Tabla 78. Datos de límites de 1.5 ppm de Fenol. ....	109
Tabla 79. Datos de límites de 2 ppm de Fenol ....	110
Tabla 80. Datos de Absorbancia vs. Concentración de Tensoactivos. ....	110
Tabla 81. Datos de límites de 0.04 ppm de Tensoactivos. ....	111
Tabla 82. Datos de límites de 0.1 ppm de Tensoactivos ....	111
Tabla 83. Datos de límites de 0.2 ppm de Tensoactivos ....	112
Tabla 84. Datos de límites de 0.4 ppm de Tensoactivos ....	112
Tabla 85. Datos de límites de 0.5 ppm de Tensoactivos ....	113
Tabla 86. Datos de Absorbancia vs. Concentración de O <sub>2</sub> . ....	113
Tabla 87. Datos de límites del blanco de DQO. ....	114
Tabla 88. Datos de límites de 50 ppm de O <sub>2</sub> . ....	114
Tabla 89. Datos de límites de 100 ppm de O <sub>2</sub> ....	115
Tabla 90. Datos de límites de 200 ppm de O <sub>2</sub> ....	115
Tabla 91. Datos de límites de 300 ppm de O <sub>2</sub> ....	116
Tabla 92. Datos de límites de 400 ppm de O <sub>2</sub> ....	116
Tabla 93. Datos de límites de 500 ppm de O <sub>2</sub> ....	117
Tabla 94. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml), en función de la concentración de O <sub>2</sub> . ....	117
Tabla 95. Datos de límites del blanco de DBO <sub>5</sub> ....	118

Tabla 96. Datos de límites de 1 ppm de O <sub>2</sub> .....	118
Tabla 97. Datos de límites de 3 ppm de O <sub>2</sub> .....	119
Tabla 98. Datos de límites de 5 ppm de O <sub>2</sub> .....	119
Tabla 99. Datos de límites de 8 ppm de O <sub>2</sub> .....	120
Tabla 100. Datos de Absorbancia vs. Concentración PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	120
Tabla 101. Datos de límites del blanco de Fosfatos.....	121
Tabla 102. Datos de límites de 0.05 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	121
Tabla 103. Datos de límites de 0.1 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	122
Tabla 104. Datos de límites de 0.2 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	122
Tabla 105. Datos de límites de 0.3 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	123
Tabla 106. Datos de límites de 0.4 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	123
Tabla 107. Datos de límites de 0.5 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	124
Tabla 108. Datos de límites de 0.7 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	124
Tabla 109. Volumen de Tiosulfato de sodio consumido (ml) para el blanco de OD.....	125
Tabla 110. Datos de límites del blanco de OD .....	125

## CAPITULO 5

Tabla 111. Informe y análisis de los resultados de Fenol .....	126
Tabla 112. Informe y análisis de los resultados de Tensoactivos .....	127
Tabla 113. Informe y análisis de los resultados de la DQO .....	129
Tabla 114. Informe y análisis de los resultados de DBO <sub>5</sub> .....	130
Tabla 115. Informe y análisis de los resultados de Fosfatos .....	132
Tabla 116. Informe y análisis de los resultados de OD.....	133

## Índice de Gráficos

### CAPITULO 1

Gráfico 1. Gráfico de control.....	20
------------------------------------	----

### CAPÍTULO 4

Gráfico 2. Absorbancia vs. Concentración de Fenol.....	70
Gráfico 3. Absorbancia vs. Concentración de Tensoactivos.....	72
Gráfico 4. Absorbancia vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	73
Gráfico 5. Volumen de tiosulfato de sodio consumido (ml) vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	74
Gráfico 6. Absorbancia vs. Concentración de Fosfatos.....	75
Gráfico 7. Absorbancia vs. Concentración de Fenol.....	80
Gráfico 8. Residuales para Fenol.....	81
Gráfico 9. Absorbancia vs. Concentración de Tensoactivos.....	82
Gráfico 10. Residuales para Tensoactivos.....	82
Gráfico 11. Absorbancia vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	83
Gráfico 12. Residuales para la DQO.....	84
Gráfico 13. Volumen de tiosulfato de sodio consumido (ml) vs Concentración O <sub>2</sub> .....	85
Gráfico 14. Residuales para DBO <sub>5</sub> .....	85
Gráfico 15. Absorbancia vs. Concentración de Fosfatos.....	86
Gráfico 16. Residuales para Fosfatos.....	87
Gráfico 17. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de Fenol.....	91
Gráfico 18. Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de Fenol.....	92
Gráfico 19. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de Fenol.....	93
Gráfico 20. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de Tensoactivos.....	95
Gráfico 21. Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de Tensoactivos.....	95
Gráfico 22. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de Tensoactivos.....	96
Gráfico 23. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	97
Gráfico 24. Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	98
Gráfico 25. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de O <sub>2</sub> .....	99
Gráfico 26. Volumen de tiosulfato de sodio consumido (ml) de la lectura 1 vs. Concentración O <sub>2</sub> ...	100
Gráfico 27. Volumen de tiosulfato de sodio consumido (ml) de la lectura 2 vs. Concentración O <sub>2</sub> ...	101
Gráfico 28. Volumen de tiosulfato de sodio consumido (ml) de la lectura 3 vs. Concentración O <sub>2</sub> ...	102
Gráfico 29. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	103
Gráfico 30. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	104
Gráfico 31. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	105
Gráfico 32. Gráfico de control para el blanco de Fenol.....	106
Gráfico 33. Gráfico de control para 0.05 ppm de Fenol.....	107
Gráfico 34. Gráfico de control para 0.1 ppm de Fenol.....	107
Gráfico 35. Gráfico de control para 0.3 ppm de Fenol.....	108
Gráfico 36. Gráfico de control para 0.5 ppm de Fenol.....	108
Gráfico 37. Gráfico de control para 1 ppm de Fenol.....	109
Gráfico 38. Gráfico de control para 1.5 ppm de Fenol.....	109
Gráfico 39. Gráfico de control para 2 ppm de Fenol.....	110
Gráfico 40. Gráfico de control para 0.04 ppm de Tensoactivos.....	111
Gráfico 41. Gráfico de control para 0.1 ppm de Tensoactivos.....	111
Gráfico 42. Gráfico de control para 0.2 ppm de Tensoactivos.....	112
Gráfico 43. Gráfico de control para 0.4 ppm de Tensoactivos.....	112
Gráfico 44. Gráfico de control para 0.5 ppm de Tensoactivos.....	113

Gráfico 45. Gráfico de control para el blanco de la DQO.....	114
Gráfico 46. Gráfico de control para 50 ppm de O <sub>2</sub> .....	114
Gráfico 47. Gráfico de control para 100 ppm de O <sub>2</sub> .....	115
Gráfico 48. Gráfico de control para 200 ppm de O <sub>2</sub> .....	115
Gráfico 49. Gráfico de control para 300 ppm de O <sub>2</sub> .....	116
Gráfico 50. Gráfico de control para 400 ppm de O <sub>2</sub> .....	116
Gráfico 51. Gráfico de control para 500 ppm de O <sub>2</sub> .....	117
Gráfico 52. Gráfico de control para el blanco de DBO <sub>5</sub> .....	118
Gráfico 53. Gráfico de control para 1 ppm de O <sub>2</sub> .....	118
Gráfico 54. Gráfico de control para 3 ppm de O <sub>2</sub> .....	119
Gráfico 55. Gráfico de control para 5 ppm de O <sub>2</sub> .....	119
Gráfico 56. Gráfico de control para 8 ppm de O <sub>2</sub> .....	120
Gráfico 57. Gráfico de control para el blanco de Fosfatos.....	121
Gráfico 58. Gráfico de control para 0.05 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	121
Gráfico 59. Gráfico de control para 0.1 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	122
Gráfico 60. Gráfico de control para 0.2 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	122
Gráfico 61. Gráfico de control para 0.3 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	123
Gráfico 62. Gráfico de control para 0.4 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	123
Gráfico 63. Gráfico de control para 0.5 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	124
Gráfico 64. Gráfico de control para 0.7 ppm de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	124
Gráfico 65. Gráfico de control para el blanco de OD.....	125

## **CAPITULO 1**

### **DEFINICIONES**

#### **1.1 Control de Calidad**

La aceptación de los resultados de ensayo y de calibración entre laboratorios debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen la norma ISO 17025 mediante la implantación de un Sistema de Gestión de Calidad, entendiéndose por Sistema de Calidad a la estructura organizacional con un conjunto de políticas, procesos y procedimientos establecidos para asegurar que los productos cumplan satisfactoriamente con el fin a que están destinados y conducir a una mejora de los resultados.

El objetivo del control de calidad de procesos, y su consecución y mantenimiento exige un esfuerzo sistemático, en primer lugar para eliminar las causas asignables y en segundo para mantenerlo dentro de los estándares de calidad fijados.

#### **1.2 Validación de los métodos.**

La validación de métodos es un procedimiento para establecer por medio de estudios de laboratorio una demostración científica que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas. Por lo tanto, es un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos fiables.



“La validación de un método se puede definir como el proceso desarrollado con la finalidad de confirmar, por medio de evidencia objetiva, que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación.”<sup>1</sup>

La validación de métodos se considera diferente de las actividades que se realizan repetidamente, como el control de calidad interno o los ensayos de aptitud. La validación de métodos se lleva a cabo una vez, o a intervalos relativamente infrecuentes, durante la vida útil de un método y se obtienen mediante acreditación según la norma internacional ISO/IEC 17025.

Por lo general, muchos de los parámetros de desempeño del método que están asociados a su validación son evaluados (Figura N° 1), por lo menos aproximadamente, como parte del desarrollo del método.

La validación implica la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y aleatorio de un procedimiento, no solo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico, en este caso se validarán métodos para el desarrollo de procedimientos de análisis químicos en aguas limpias y residuales.

---

<sup>1</sup> EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*

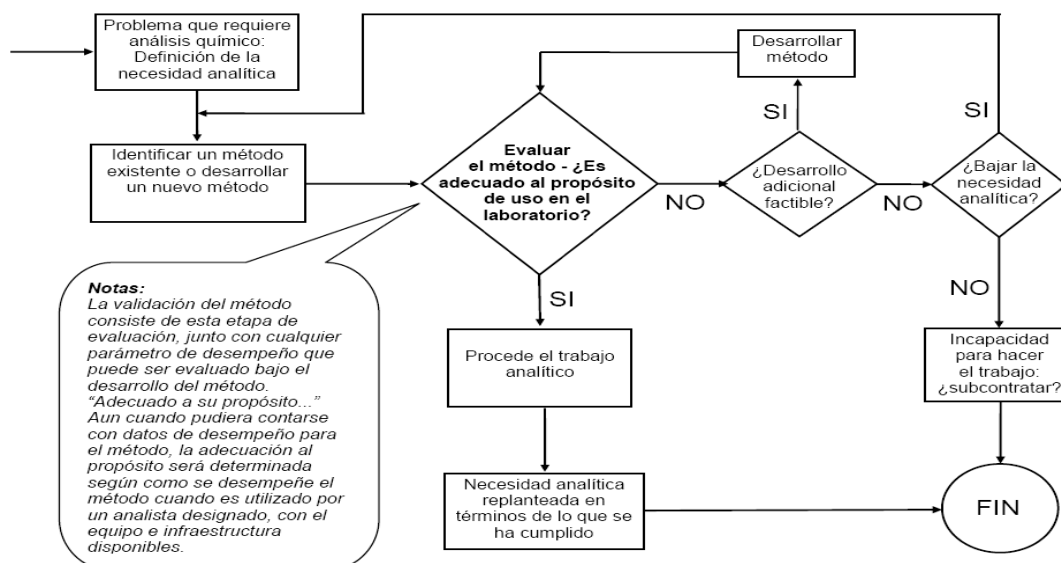


Figura N° 1 Elección, desarrollo y evaluación de métodos<sup>2</sup>

A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide.

El laboratorio tiene que decidir cuáles de los parámetros de desempeño del método necesitan caracterizarse con el fin de validar el método.

### 1.3 Parámetros de validación de un método.

#### 1.3.1 Limite de detección.

El límite de detección, se define como la cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con exactitud.

Para una apropiada validación y selección de un procedimiento o método analítico, es importante tener la información del menor límite al cual el analito puede ser detectado o determinado con suficiente confianza. Para ello, se usan algunos conceptos como *límite de detección* (que a menudo se confunde con *sensibilidad*) y *límite de detección del método* que se aplica al procedimiento completo, a diferencia del primero que se aplica a las mediciones como parte del método.

<sup>2</sup> Fuente: The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

La definición para límite de detección, es la concentración de analito que da una señal igual al blanco más 3 veces la desviación estándar del blanco, calculada de al menos 10 determinaciones del blanco.

Se lo define como la menor concentración de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%). (Farías, 2008)

La Guía Eurachem define al límite de detección como: “El menor contenido de analito presente, que será detectado y que puede ser identificado”.

La ISO utiliza como un término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”.

### **1.3.2 Límite de cuantificación.**

Es la concentración más baja de analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Este se establece cuando es necesario especificar el límite más bajo de las medidas en el rango de trabajo del método, que permite obtener un nivel aceptable de exactitud.

Al límite de cuantificación también se lo define como la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Es un parámetro del análisis cuantitativo para niveles bajos de compuestos en matrices de muestra y se usa particularmente para impurezas y productos de degradación. Se expresa como concentración del analito. Algunas veces también se conoce como “límite de determinación”.

El Manual de Calidad define al Límite de cuantificación como “el contenido igual o mayor que el menor punto de concentración de la curva de calibración”

El límite de cuantificación estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, de repetibilidad y veracidad. También se define como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

### **1.3.3 Rango de Trabajo**

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse.

El rango validado es el intervalo de concentración del analito dentro del cual el método puede considerarse validado.

Cuando se introduce un método nuevo este rango debe determinarse, especialmente el límite superior del rango de concentraciones, las limitaciones serán impuestas por varios efectos como las condiciones de temperatura, la realización de los reactivos, el tiempo de conservación de los mismos; que dependen del sistema de respuesta del instrumento, y el límite inferior del intervalo de concentración que corresponde al límite de detección y/o límite de cuantificación como factores limitantes.

Esto se refiere al intervalo de concentraciones o a los valores de la propiedad relacionada, de las disoluciones medidas realmente más que de las muestras originales.

### **1.3.4 Exactitud**

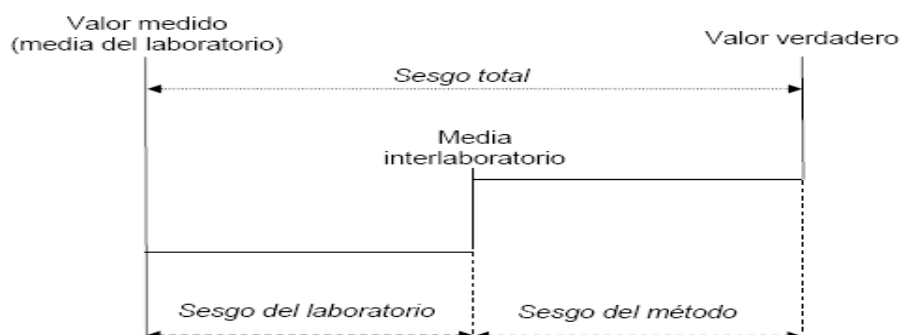
Una de las principales características de un método que se debe conocer es si el resultado refleja el valor “verdadero” para el analito o propiedad. Y, si no es así, si puede cuantificarse y posiblemente corregirse el sesgo.

El sesgo es la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. El sesgo es el error sistemático total en contraste con el error aleatorio. Puede existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una mayor diferencia sistemática con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo mayor.

La exactitud de un resultado analítico puede ser sensible a variaciones en las condiciones (concentración de analito, matriz, extracto, temperatura, etc.). Por lo tanto, si un método se aplica a un amplio rango de materiales, debe validarse en distintas muestras de diferentes concentraciones de analito.

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados.

El sesgo del método surge de los errores sistemáticos inherentes al método cualquiera que sea el laboratorio que lo usa. El sesgo del laboratorio surge de errores sistemáticos adicionales característicos del laboratorio y de la interpretación que éste hace del método. En forma aislada, un laboratorio puede estimar solamente el sesgo combinado (Figura N°. 2).



**Figura N°. 2: Tipos de Sesgo<sup>3</sup>**

**Fuente:** The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

EURACHEM Guide.

Para la mayoría de los propósitos, la aceptación del sesgo debe decidirse sobre la base del sesgo total medido contra materiales o métodos de referencia apropiados, tomando en cuenta la precisión del método, la incertidumbre en los valores de los materiales de referencia y la exactitud requerida para el uso pretendido.

Adicionalmente, una expresión cada vez más común de exactitud es la “incertidumbre de medición”, la cual proporciona una figura única de expresión de la exactitud.

### 1.3.5 Precisión

Numéricamente, la precisión se expresa por el valor absoluto de la desviación estándar o, más universalmente, por la desviación estándar relativa. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”.

Éstas representan las dos medidas extremas de precisión que pueden obtenerse. La repetibilidad (la precisión más pequeña esperada) dará una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se ejecuta por un solo analista, con un equipo

<sup>3</sup> Fuente: The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

en un período corto de tiempo, es decir, es la clase de variabilidad que se espera entre resultados cuando una muestra se analiza por duplicado. Si la muestra se analiza por varios laboratorios para fines comparativos, entonces una medida de precisión más significativa a usarse es la reproducibilidad (ésta es la medida de precisión más grande normalmente encontrada, a pesar de que formalmente se excluye la variación con respecto del tiempo).

El Manual de Calidad define a la precisión como la proximidad entre resultados de análisis independientes obtenidas bajo condiciones estipuladas.

La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado.

El tratamiento estadístico consiste en el análisis de varianza (Anova) de los residuos de las líneas de ajustes por mínimos cuadrados, mediante la prueba de Fisher o prueba F. La prueba F es especialmente relevante en las situaciones de control de la calidad ya que una manera de mejorar la calidad es reduciendo la variabilidad.

De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

### **1.3.6 Incertidumbre de medición**

En el Manual de Calidad define a la incertidumbre como el parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analito.

La Guía Eurachem lo define como un parámetro único (usualmente una desviación estándar o un intervalo de confianza) que expresa el intervalo de posibles valores sobre la base de los resultados de medición. Una estimación de la incertidumbre de medición

considera todos los efectos reconocidos que influyen en el resultado; las incertidumbres asociadas a cada efecto son combinadas de acuerdo a procedimientos bien establecidos.

La importancia de la incertidumbre es que la misma expresa los errores aleatorios y sistemáticos, mientras que la **desviación estándar** indica los errores aleatorios y el **sesgo** los errores sistemáticos.

### 1.3.6.1 Fuentes de Incertidumbre

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varias fuentes, como por ejemplo interferencias, muestreo, condiciones de almacenamiento, efectos instrumentales, pureza de los reactivos, condiciones ambientales, incertidumbre en el peso y volumen de reactivos, aproximaciones y suposiciones incorporadas al método de análisis y a procedimientos, y variaciones aleatorias.

### 1.3.6.2 Componentes de la Incertidumbre

1. Cuando un componente de la incertidumbre está expresado como una desviación estándar se la conoce como **Incertidumbre estándar**.
2. **La Incertidumbre estándar combinada o incertidumbre total** es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida mediante la combinación de todos los componentes de incertidumbre.
3. **La incertidumbre expandida** provee un intervalo dentro del cual el valor de la medición es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida es obtenida multiplicando la incertidumbre estándar combinada



por un factor  $k$ . La elección del factor  $k$  es en el nivel de confianza deseado (para un nivel de confianza del 95%,  $k$  es 2).<sup>4</sup>

## 1.4 Gráficos de Control

Un gráfico de control es una herramienta estadística utilizada para evaluar la estabilidad de un proceso. Permite distinguir entre las causas de variación.

Un gráfico de control es una gráfica lineal en la que se han determinado estadísticamente un límite superior (límite de control superior) y un límite inferior (límite de control inferior) a ambos lados de la media o línea central. La media refleja el producto del proceso. Los límites de control proveen señales estadísticas que sirven para controlar la variabilidad o estabilidad de un proceso<sup>5</sup>.

Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general se utilizan límites de control de 2 sigmas observaciones ó de 3 sigmas como límite de acción (Figura N° 3).

Una particularidad muy utilizada de la curva normal es que:

- Entre el valor de la media más sigma y el valor de la media menos sigma está comprendido el 68,26% de los individuos de un población.
- Entre el valor de la media más dos sigma y el valor de la media menos dos sigma está comprendido el 95,44% de los individuos de un población.
- Entre el valor de la media más tres sigma y el valor de la media menos tres sigma está comprendido el 99,74% de los individuos de un población.

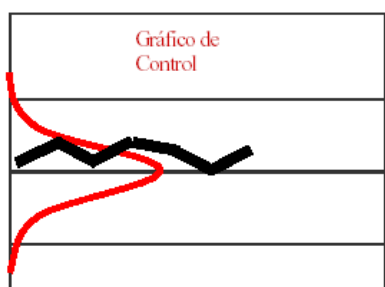
---

<sup>4</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000

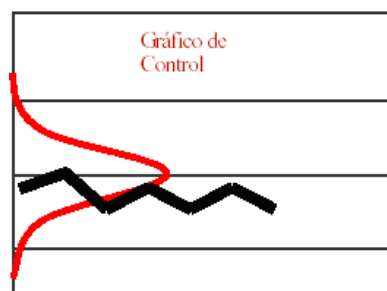
<sup>5</sup> Arias María Cristina. *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en aguas por espectrometría de absorción atómica*, Edición, 2008.



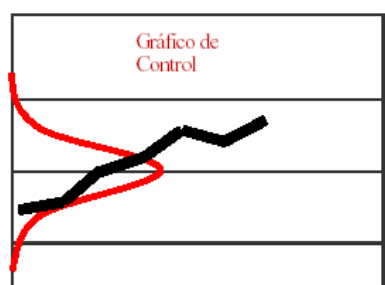
Es difícil decir como es el gráfico de un conjunto de puntos que siguen un patrón aleatorio de distribución normal, pero sí es fácil darse cuenta cuando no lo es. Veamos algunos ejemplos de patrones no aleatorios en la Figura N° 5:<sup>7</sup>



a) Sucesión de puntos sobre la media



b) Sucesión por debajo de la media



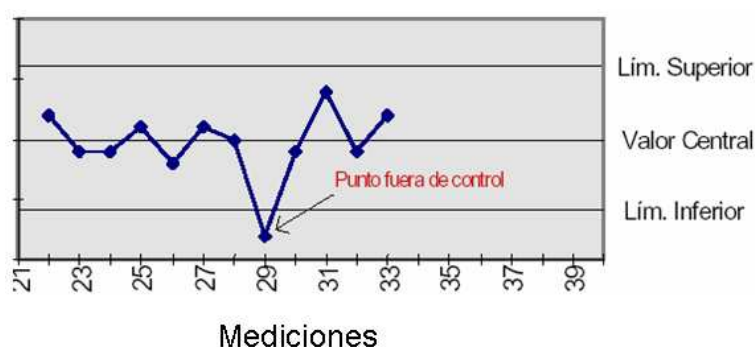
c) Sucesión de puntos creciente



d) Sucesión de puntos decreciente

**Figura N° 5. Patrones no aleatorios en los gráficos de control**

Las nuevas observaciones que van surgiendo del proceso se representan en el gráfico, y se controlan verificando que estén dentro de los límites (Figura N° 6.), y que no se produzcan patrones no aleatorios:



<sup>7</sup> FARÍAS, Silvia, "Aseguramiento de la calidad", *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, Lima-Perú, Diciembre 2007.

**Figura N° 6. Verificación en una carta de control.<sup>8</sup>**

La finalidad de los gráficos de control es por tanto monitorizar dicha situación para controlar su buen funcionamiento, y detectar rápidamente cualquier anomalía respecto al patrón correcto, puesto que ningún proceso se encuentra espontáneamente en ese estado de control, y conseguir llegar a él supone un éxito, así como mantenerlo.

Tiene como objetivo monitorizar de forma continua, mediante técnicas estadísticas, la estabilidad del proceso, y mediante los gráficos de control este análisis se efectúa de forma visual, representando la variabilidad de las mediciones para detectar la presencia de un exceso de variabilidad no esperable por puro azar, y probablemente atribuible a alguna causa específica que se podrá investigar y corregir. El interés de los gráficos de control radica en que son fáciles de usar e interpretar.

Todo proceso tendrá variaciones, pudiendo estas agruparse en:

- Causas aleatorias de variación. Son desconocidas y con poca significación, debidas al azar y presentes en todo proceso.
- Causas específicas (imputables o asignables). Normalmente no deben estar presentes en el proceso. Provocan variaciones significativas.

Las causas aleatorias son de difícil identificación y eliminación. Las causas específicas sí pueden ser descubiertas y eliminadas, para alcanzar el objetivo de estabilizar el proceso.

En la siguiente gráfica se puede apreciar un ejemplo de un gráfico de control.

---

<sup>8</sup> FARÍAS, Silvia, “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, Lima-Perú.

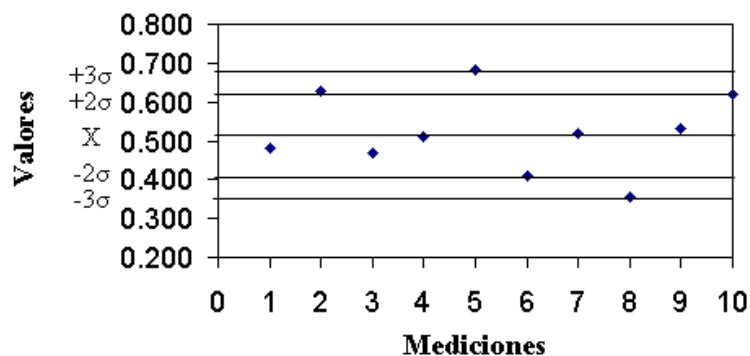


Gráfico N°. 1 Gráfico de control

Donde el Límite de Control es igual a  $\pm 2$  sigmas de observaciones ó de  $\pm 3$  sigmas como Límite de Acción.

## 1.5 Principios de los Métodos de Análisis de los parámetros químicos.

### 1.5.1 Fenoles.

#### 1.5.1.1 Consideraciones Generales

Los fenoles, definidos como hidroxiderivados del benceno y sus núcleos condensados, pueden estar presentes en las aguas residuales domésticas e industriales (desinfectantes, fungicidas, germicidas y conservadores), en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La cloración de tales aguas pueden producir clorofenoles olorosos, que producen mal sabor y que son carcinogénicos. Los procesos de eliminación de los fenoles en el tratamiento del agua incluyen la supercloración, tratamiento con dióxido de cloro o cloramina, la ozonización y adsorción con carbón activado. Para poder realizar de manera adecuada esta eliminación, el prevenir problemas y daños a los ecosistemas, así como de evitar los riesgos a la salud humana es muy importante el conocer cuantitativamente la presencia de éstos.

Fenol (hidroxibenceno) es el más simple de un grupo similar de productos químicos orgánicos, que incluye cresoles y xilenos. Fenol es un ingrediente común de los desinfectantes. En agua potable, un bajo nivel de las concentraciones de compuestos fenólicos dan un mal sabor y olor, especialmente a la cloración. Alta concentración de fenol puede indicar la contaminación de los efluentes industriales o la aprobación de la gestión de residuos.<sup>9</sup>

### 1.5.1.2 Efectos Ambientales

En el agua el fenol por ser más pesado se hunde y se disuelve lentamente y forma, incluso en dilución, soluciones tóxicas. En el aire los vapores son más pesados que el aire y, expuestos al calor, forman mezclas explosivas; la oxidación del fenol en el aire se acelera por efecto de la luz o de impurezas que actúan como catalizadores. Debido a la degradación microbiana (aeróbica o anaeróbica) la acumulación de fenol en el suelo es escasa; el nivel de esta acumulación depende de la presencia de minerales arcillosos

La biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en plantas o animales. La degradación bacteriana del fenol continúa hasta la descomposición total en dióxido de carbono. En el suelo puede producirse su condensación a ácido húmico. Los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. El fenol es tóxico para los seres vivos.

En los humanos y otros mamíferos los vapores del Fenol, pueden ingresar fácilmente al cuerpo por vía cutánea. Los vapores inhalados ocasionan lesiones en las vías respiratorias y en el pulmón, mientras que el contacto con los líquidos produce severas quemaduras en la piel y en los ojos. Además, una exposición prolongada paraliza el sistema nervioso central, pudiendo provocar la muerte. En las plantas inhibe la permeabilidad pasiva y el crecimiento.

---

<sup>9</sup> Baird Colin, Química Ambiental, España, Segunda Edición. 2005.

Las aguas naturales contienen pequeñas concentraciones de fenol, pero estas cantidades pueden verse incrementadas por la contaminación con aguas residuales industriales y domésticas, así como por la degradación de pesticidas, fungicidas o herbicidas.<sup>10</sup>

### **1.5.1.3 Principio Químico de Análisis (Método Directo)<sup>11</sup>**

El método está basado en la destilación de los fenoles y la subsecuente reacción de estos con 4-aminoantipirina a un pH de  $7,9 \pm 0,1$  en presencia de ferricianuro de potasio, formando compuestos de un color amarillo intenso a rojo, midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 500 nm.

El método es aplicable al control de los compuestos fenólicos en aguas residuales. Los compuestos fenólicos reaccionan con 4-AAP (4-amino antipirina) en una solución alcalina en presencia de ferricianuro para producir como producto una reacción de un intenso color rojo. Fenol, meta-, y orto-fenol sustituido, y algunos para-fenoles sustituidos, en las debidas condiciones de pH, se detectan con este método.

Los resultados se expresan como ppm (mg / L) fenol.

## **1.5.2 Tensoactivos.**

### **1.5.2.1 Consideraciones Generales**

Los tensoactivos se clasifican en Hidrófobos e Hidrófilos; los grupos hidrófobos están compuestos por un radical hidrocarburo (R) de por lo menos 10 a 20 átomos de carbono. Mientras que los hidrófilos se dividen en tensoactivos iónicos y no iónicos.

---

<sup>10</sup> MANAHAN, Stanley E., Introducción a la química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.

<sup>11</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001





superficie del agua permitiendo así que la suciedad o grasa adherida a diversos artículos sean lavadas por fuera.<sup>12</sup>

Los tensoactivos entran en las aguas limpias y residuales principalmente por descarga de residuos acuosos del lavado doméstico e industrial de ropa y otras operaciones de limpieza.

La mayoría de los tensoactivos de las aguas residuales domésticas se combinan con cantidades proporcionales de las partículas adsorbidas. En las aguas la concentración de tensoactivos suele ser inferior a 0,1 mg/L excepto en las proximidades de una desembocadura u otra fuente de entrada puntual.

El método del azul de metileno puede emplearse para estudios de monitoreo de biodegradabilidad.

Los resultados se expresan en ppm (mg / L) como alquilbenzénico sulfonato lineal (LAS). Un surfactante con un tensoactivo hacen exactamente la misma función, son sinónimos, son sustancias que aun cuando estén presentes en pequeña cantidad, tienden a concentrarse en la interfase entre el disolvente y alguna otra fase, ocasionando una disminución en la tensión superficial entre las dos fases.

Los tensoactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro). Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan como emulgentes o surfactantes; esto es, sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión.

### **1.5.2.2 Efectos Ambientales**

---

<sup>12</sup> MANAHAN, Stanley E., Introducción a la química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=5NR8Dik1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=5NR8Dik1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.

Las instalaciones industriales usan detergentes para limpiar la maquinaria. Los fabricantes de jabón y los hogares también descargan detergentes tensoactivos aniónicos en la superficie del agua. El problema con estos tipos de vertidos es que los tensoactivos pueden presentar importantes problemas de contaminación ambiental. En los ambientes acuáticos, los tensoactivos pueden formar una película superficial y reducir la transferencia de oxígeno en la superficie del agua. Algunos tensoactivos pueden ser muy tóxicos para los organismos acuáticos. Los detergentes pueden dañar las agallas del pescado y despojarlos de sus aceites naturales, por lo tanto, interrumpir la transferencia de oxígeno. Los tensoactivos y los detergentes también pueden causar espuma que se forma en las aguas superficiales, que es estéticamente desagradable. Además, esta espuma a menudo contiene nutrientes tales como nitrógeno y fósforo que pueden, a su vez, provocar la proliferación de algas. Tensoactivos también pueden alterar las características hidráulicas de los suelos, que afectan a la circulación de los contaminantes a través de los suelos y en las aguas subterráneas.

### 1.5.2.3 Principio Químico de Análisis<sup>13</sup>

El principio de este método se basa en la formación de un par iónico extractable en cloroformo de color azul por la reacción del azul de metileno catiónico y un tensoactivo aniónico incluyendo al sulfonato de alquilbenceno lineal, otros sulfonatos y ésteres de sulfonatos. La muestra se acidifica y se mezcla con una disolución de azul de metileno. El par iónico hidrofóbico que se forma se extrae con cloroformo.

Los extractos de cloroformo son lavados con una disolución ácida para remover los pares iónicos menos hidrófobos (con coeficientes de partición bajos) que pueden formarse por sustancias que interfieren potencialmente. El cloroformo retiene los pares iónicos altamente hidrófobos. La intensidad del color azul presente en la fase orgánica se mide

---

<sup>13</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001

espectrofotométricamente a una longitud de onda de 652 nm y es proporcional a la cantidad de surfactantes aniónicos presentes en la muestra.

El método MBAS se ha aplicado con éxito a muestras de agua potable. En las aguas residuales, desechos industriales, lodos y, normalmente numerosos materiales presentes puede interferir seriamente si se intenta la determinación directa de MBAS. El método es aplicable ha concentraciones de MBAS bajas de 0.025 mg/L.

Los resultados se expresan en ppm (mg / L) como sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).

### **1.5.3 Materia Orgánica.**

#### **1.5.3.1 Consideraciones Generales<sup>14</sup>**

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia de oxígeno.

La prueba de la demanda química de oxígeno (DQO) es ampliamente usada como una forma de medir la cantidad de la materia orgánica en los residuos domésticos e industriales. Esta prueba permite medir en un residuo la cantidad total de oxígeno que se requiere para la oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua.

La prueba se basa en que todos los compuestos orgánicos, con unas pocas excepciones, pueden ser oxidados por la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas. Los nitrógenos aminados (con un número de oxidación de -3) se convierten a nitrógeno amoniacal. Sin embargo, el nitrógeno orgánico en estados más altos de oxidación se convierte a nitratos.

---

<sup>14</sup> MANAHAN, Stanley E., Introducción a la química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.

Durante la determinación de la DQO, la materia orgánica es convertida a dióxido de carbono y agua independientemente de la capacidad biológica de las sustancias para ser asimiladas.

Una de las principales limitaciones de la prueba de la DQO es la imposibilidad para diferenciar entre materia biológicamente oxidable y materia orgánica biológicamente inerte. Además, no proporciona ningún dato de la velocidad a la que el material biológicamente activo se estabiliza en las condiciones existentes en la naturaleza.

La principal ventaja de la prueba de la DQO es el poco tiempo que se necesita para la evaluación; la determinación se puede hacer aproximadamente en tres horas.

DQO se utiliza a menudo como una medición de los contaminantes en aguas naturales y las aguas residuales y para evaluar la fuerza de los residuos, tales como aguas residuales y aguas de efluentes industriales.

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se define usualmente como la cantidad de oxígeno que requieren las bacterias durante la estabilización de la materia orgánica susceptible de descomposición, en condiciones aeróbicas. Al decir “susceptible de descomposición”, se hace referencia a que la materia orgánica pueda servir de alimento a las bacterias y que su oxidación genera energía.

La prueba de la DBO se utiliza mucho para determinar el poder contaminante de los residuos domésticos e industriales, en términos de la cantidad de oxígeno que requieren si son descargados a las corrientes naturales de agua en las que existen condiciones aeróbicas. Esta prueba es una de las más importantes en las operaciones de control de la contaminación de las corrientes. También tiene gran importancia para establecer criterios de regulación, y para realizar estudios que evalúan la capacidad de purificación de cuerpos de agua receptores

La prueba de la DBO se puede considerar como un procedimiento de oxidación húmeda en el que los organismos vivos son el medio para la oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua.

La DBO es una medida del agotamiento del oxígeno disuelto durante un período de 5 días de incubación a una temperatura de 20° C. Las unidades son miligramos por litro de oxígeno molecular.<sup>15</sup>

Es la prueba más importante que se aplica a los residuos domésticos e industriales para determinar su concentración, en términos del oxígeno que se requiere para su estabilización. Es la única prueba aplicada que da una medida de la cantidad de materia orgánica biológicamente oxidable presente que se puede usar para determinar las velocidades a las que ocurre la oxidación, o a las que se lleva a cabo la DBO, en las aguas receptoras. Por tanto, la DBO 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.

### 1.5.3.2 Efectos Ambientales<sup>16</sup>

Para la DQO en las aguas superficiales, podían llegar a cantidades considerables de ácido, cromo, plata y también mercurio. Por esta razón, actualmente se desaprueba y algunas veces se prohíbe la disposición por drenaje, y 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.

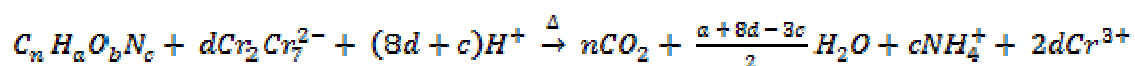
---

<sup>15</sup> MANAHAN, Stanley E., Introducción a la química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=5NR8Dik1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=5NR8Dik1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.

<sup>16</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001

### 1.5.3.3 Principio Químico (por Dicromato) de Análisis para Demanda Química de Oxígeno (DQO).<sup>17</sup>

El dicromato de potasio es un compuesto relativamente poco costoso que se puede obtener en alto estado de pureza. El dicromato con calidad de reactivo analítico, después de haber sido secado a 103°C, se puede utilizar para la preparación de soluciones de normalidad exacta, midiendo el peso directamente y diluyendo hasta obtener el volumen apropiado. El ion dicromato es un agente oxidante muy potente en soluciones fuertemente ácidas. La reacción que normalmente ocurre cuando todo el nitrógeno orgánico se encuentra en estado reducido (número de oxidación -3) por lo general se puede representar de la siguiente manera:

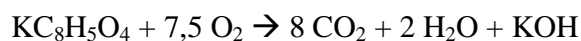


Donde  $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$ . Por estas y otras razones mencionadas previamente, el dicromato se aproxima al reactivo ideal para la medición de la DQO.

Cuando una muestra se digiere, el material de la DQO en la muestra que es oxidada por el ión dicromato. El resultado es el cambio de cromo hexavalente (VI) al estado trivalente (III). Ambas especies de cromo, exhiben un color y absorben la luz en la región visible del espectro. En la región de 400 nm el ión dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) absorbe fuertemente, mientras que el ión crómico ( $Cr_3$ ) absorbe mucho menos. En la región de 600 nm es el ión crómico que absorbe fuertemente y el ión dicromato tiene casi cero de absorción.

Una de las soluciones más usadas para la calibración de los analizadores de DQO, reconocido como estándar, es el Talato Ácido de Potasio (KHP) que se basa en la cantidad teórica de oxígeno requerido para oxidar los compuestos orgánicos a  $CO_2$  y  $H_2O$ . La demanda teórica de oxígeno del KHP se establece en la siguiente ecuación:

<sup>17</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001



Esto quiero decir, que siete moléculas y media de oxígeno consumen una molécula de KHP. En peso, la demanda teórica de oxígeno del KHP es de 1.175 mg O<sub>2</sub> por cada mg de KHP.

#### **1.5.3.4 Principio Químico (Método de Medición Directo) de Análisis para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).<sup>18</sup>**

En las muestras en la que la DBO en cinco días no excede 7 mg/l no es necesaria la dilución, siempre que sean aireadas para acercar el nivel de oxígeno disuelto a la saturación al comienzo de la prueba. Muchas de las aguas de río están en esta categoría.

Para la preparación del agua de dilución es importante que esté libre de sustancias tóxicas, de las cuales el cloro o las cloraminas y el cobre son las más comúnmente encontradas. En muchos casos, es necesario declorar el agua que alimenta el aparato de destilación para obtener un destilado libre de cloro.

El pH del agua de dilución puede variar entre 6.5 y 8.5 sin afectar la actividad de las bacterias heterótrofas. Se acostumbra amortiguar la solución mediante un sistema de fosfato a un pH de 7.0. este procedimiento es esencial para mantener siempre el pH en condiciones favorables.

Las sales de potasio, sodio, calcio y magnesio que se agregan para dar capacidad de amortiguación, también sirven para proporcionar a los microorganismos estos elementos que son necesarios para su crecimiento y metabolismo. El cloruro férrico, el sulfato de magnesio y el cloruro de amonio aportan los requerimientos de hierro, azufre y nitrógeno. El *buffer* de fosfatos suministra el fósforo que se pueda necesitar. El nitrógeno se debe eliminar cuando se mida la demanda de oxígeno de los nitrogenados.

---

<sup>18</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001

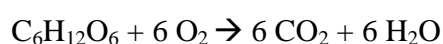
Por último el agua de dilución debe ser aireada para saturarla con oxígeno antes del uso.

El procedimiento actual consiste en ajustar la muestra a aproximadamente 20 °C y airearla por difusión para tratar de alcanzar la saturación, aumentando o disminuyendo la cantidad de gas disuelto en la muestra. Se llenan dos o más recipientes con la muestra; se hace inmediatamente el análisis de oxígeno disuelto al menos en uno de ellos y los demás se incuban a 20 °C por cinco días. Después de este tiempo, se determina la cantidad de oxígeno disuelto que queda en las muestras incubadas y se calcula la DBO en cinco días.

El método directo de medición de la DBO no hace modificaciones en la muestra, y por tanto, da resultados en las condiciones más parecidas a las del ambiente natural. Infortunadamente, la DBO de muy pocas muestras está dentro de 1 margen del oxígeno disuelto disponible en esta prueba.

La DBO se expresa como la cantidad de oxígeno disuelto en mg utilizada por 1 litro de la muestra durante 5 días período de incubación a 20° C.

La oxidación de la Glucosa se la representa en la siguiente ecuación:



#### **1.5.4 Fosfatos.**

##### **1.5.4.1 Consideraciones Generales**

La importancia de la determinación del fosfato ha crecido rápidamente en la práctica de ingeniería ambiental a medida que los profesionales han descubierto las muchas formas diferentes en que los compuestos del fósforo afectan los fenómenos medio ambientales. Los únicos compuestos inorgánicos del fósforo que interesan en la práctica de la ingeniería son los fosfatos en sus formas moleculares deshidratadas, usualmente llamadas polifosfatos. Por lo general, el fósforo unido en forma estructural tiene poca importancia.



El fósforo es un elemento esencial para el crecimiento de las algas y otros organismos biológicos. Una cierta cantidad de fosfatos es necesaria para estos organismos, pero fosfatos en elevadas concentraciones pueden producir la eutrofización de aguas receptoras, especialmente si hay gran cantidad de nitratos.

#### 1.5.4.2 Efectos ambientales<sup>19</sup>

Los fosfatos tienen muchos efectos sobre los organismos. Los efectos son mayormente consecuencias de las emisiones de grandes cantidades de fosfatos en el ambiente debido a la minería y los cultivos. Durante la purificación del agua los fosfatos no son a menudo eliminados correctamente, así que pueden expandirse a través de largas distancias cuando se encuentran en la superficie de las aguas.

La presencia de un exceso del ion fosfato en aguas naturales tiene un efecto devastador en la ecología acuática debido a la eutrofización de la vida vegetal, ello da lugar a un rápido crecimiento de vegetación acuática y una disminución del oxígeno disuelto.

Demasiado fosfato puede causar problemas de salud, como el daño a los riñones y osteoporosis. Estas son causadas por uso extensivo de medicinas.

#### 1.5.4.3 Principio Químico (Ortofosfato fosVer 3) de Análisis<sup>20</sup>

El fósforo en forma de Ortofosfato ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) se puede medir cuantitativamente por métodos gravimétricos, volumétricos o colorimétricos. El método gravimétrico es aplicable cuando existen grandes cantidades de fósforo, pero estas situaciones no son usuales en la práctica de la ingeniería. El método volumétrico se aplica

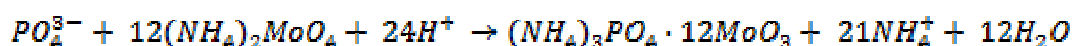
---

<sup>19</sup> ESCALONA, Hector, Environmental science and engineering, <http://books.google.com.ec/books?id=ToQmAKnPpzIC&pg=PA166&dq=quimica+ambiental+en+agua&lr=&ei=f6glSeWvKoSUzATA9qGYCQ>.

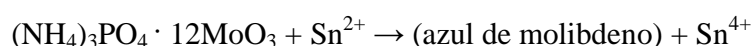
<sup>20</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001

cuando las concentraciones de fosfato exceden 50 mg/l, pero estas concentraciones rara vez se encuentran.

Para la medición del ortofosfato se emplean tres métodos colorimétricos que se basan esencialmente en el mismo principio pero se diferencian en la naturaleza del agente añadido para la obtención del color final. Fundamentalmente, la química que interviene es la siguiente: el ion fosfato se combina con el molibdato de amonio en condiciones ácidas para formar un complejo de molibdofosfato,



El molibdato contenido en el fosfomolibdato de amonio es fácilmente reducido para producir un color azul, que es proporcional a la cantidad de fosfato presente. El exceso de molibdato de amonio no es reducido y por tanto, no interfiere. El ácido ascórbico o el cloruro estañoso se pueden usar como agentes reductores. El compuesto coloreado que se forma se llama azul de molibdeno o heteropoli azul. La química que interviene con el cloruro estañoso como agente reductor se puede representar cualitativamente de la siguiente manera:



## 1.5.6 Oxígeno Disuelto.

### 1.5.6.1 Consideraciones Generales

El Oxígeno Disuelto (OD) es la cantidad de oxígeno que está disuelta en el agua y que es esencial para los riachuelos y lagos saludables. El nivel de oxígeno disuelto puede ser un indicador de cuán contaminada está el agua y cuán bien puede dar soporte esta agua a la vida vegetal y animal. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir.

Gran parte del oxígeno disuelto en el agua proviene del oxígeno en el aire que se ha disuelto en el agua. Parte del oxígeno disuelto en el agua es el resultado de la fotosíntesis de las plantas acuáticas. Otros factores también afectan los niveles de OD; por ejemplo, en un día soleado se producen altos niveles de OD en áreas donde hay muchas algas o plantas debido a la fotosíntesis. La turbulencia de la corriente también puede aumentar los niveles de OD debido a que el aire queda atrapado bajo el agua que se mueve rápidamente y el oxígeno del aire se disolverá en el agua.

Además, la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el agua (OD) depende de la temperatura también. El agua más fría puede guardar más oxígeno en ella que el agua más caliente. Una diferencia en los niveles de OD puede detectarse en el sitio de la prueba si se hace la prueba temprano en la mañana cuando el agua está fría y luego se repite en la tarde en un día soleado cuando la temperatura del agua haya subido. Una diferencia en los niveles de OD también puede verse entre las temperaturas del agua en el invierno y las temperaturas del agua en el verano. Asimismo, una diferencia en los niveles de OD puede ser aparente a diferentes profundidades del agua si hay un cambio significativo en la temperatura del agua.

#### **1.5.6.2 Efectos Ambientales**

En los desechos líquidos el oxígeno disuelto es el factor que determina que los cambios biológicos sean producidos por organismos aeróbicos o anaeróbicos. Los aeróbicos usan oxígeno libre para la oxidación de la materia orgánica e inorgánica y forman productos finales inocuos, mientras que los anaeróbicos llevan a cabo la oxidación mediante la reducción de algunas sales inorgánicas como sulfatos, y los productos finales generalmente son muy perjudiciales. Puesto que las dos clases de organismos están propagados en la naturaleza, es muy importante que se mantengan condiciones favorables para los organismos aeróbicos (condiciones aeróbicas); de otra manera, proliferan los organismos anaeróbicos y se generan condiciones nocivas. Consecuentemente, para mantener las condiciones aeróbicas es vital hacer mediciones de oxígeno disuelto en las aguas naturales que reciben material contaminante y en los procesos aeróbicos de tratamiento que se realizan para purificar las aguas residuales domésticas e industriales.

La determinación del oxígeno disuelto se utiliza para muchos otros fines. En la mayoría de los casos relacionados con la contaminación de una corriente, es deseable mantener las condiciones favorables para el crecimiento y la reproducción de la población de peces y de otros organismos. Estas condiciones requieren niveles de oxígeno disuelto en forma permanente para asegurar las condiciones saludables de la vida acuática.

Las determinaciones de oxígeno disuelto son la base del análisis de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), por tanto, son el principio para las mediciones más importantes que se usan para evaluar la magnitud de la contaminación de los desechos domésticos e industriales.

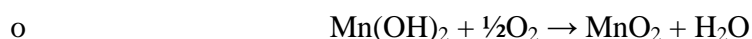
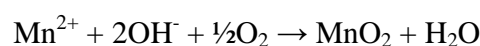
Todos los procedimientos de tratamiento aeróbico dependen de la presencia de oxígeno disuelto, y el análisis de este es un medio indispensable para controlar que la velocidad de aireación asegure el aporte de suficiente cantidad de aire para mantener las condiciones aeróbicas, y evitar el uso excesivo de aire y energía.

### 1.5.6.3 Principio Químico (Método de Modificación de Azida)<sup>21</sup>

Las reacciones que ocurren en el procedimiento Winkler son las siguientes:



Si no hay oxígeno presente, se forma un precipitado blanco de  $\text{Mn(OH)}_2$  al añadir a la muestra  $\text{MnSO}_4$  y yoduro alcalino ( $\text{NaOH} + \text{KI} + \text{NaN}_3$ ). Si hay oxígeno en la muestra, una parte del  $\text{Mn(II)}$ , que se precipita como un óxido hidratado de color marrón. La reacción usualmente se representa en la siguiente forma:



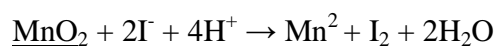

---

<sup>21</sup> SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001

La oxidación de Mn(II) a MnO<sub>2</sub>, llamada algunas veces fijación del oxígeno, ocurre lentamente, en especial a bajas temperatura. Además, es necesario mover el material floculado por toda la solución para hacer que todo el oxígeno reaccione. Se necesita agitar vigorosamente las muestras al menos por 20 segundos. En el caso de aguas salinas o aguas de mar, se requiere un tiempo de contacto mucho más largo.

Después de haber agitado las muestras durante un tiempo suficiente para permitir que todo el oxígeno reaccione, se deja al flóculo sedimentarse hasta que quedan al menos 5 cm de líquido claro por debajo del tapón; luego se añade el ácido sulfúrico.

En las condiciones de pH bajo obtenidas, el MnO<sub>2</sub> oxida el I<sup>-</sup> para producir I<sub>2</sub>.



El I<sub>2</sub> es bastante soluble en agua, pero forma un complejo con el exceso de yoduro presente para formar el triyodato, que es más soluble, mediante una reacción reversible, evitando de este modo que el I<sub>2</sub> escape de la solución:



La muestra se debe cerrar con un tapón y agitar por lo menos 10 segundos para permitir que la reacción finalice, y para distribuir uniformemente el yodo en toda la muestra.

La muestra está ahora lista para la titulación con tiosulfato; el uso de éste se basa en la premisa que la titulación se hará con una muestra de 200 ml. Cuando se emplean recipientes de 300 ml para la prueba, se utilizan 1 ml de la solución de MnSO<sub>4</sub> y 1 ml de la solución de yoduro alcalino; al añadirlos se sacan del recipiente 2 ml de la muestra y se hace la corrección. Cuando se añade 1 ml de ácido no se retira ninguno de los flóculos oxidados, por tanto no se necesita corrección. Para la corrección por la adición de los dos primeros reactivos se toman para la titulación 200 ml de la muestra tratada.

La titulación con tiosulfato de una muestra de un volumen equivalente a 200 ml de la muestra original da el resultado en mililitros, que se pueden interpretar directamente como

miligramos por litro de oxígeno disuelto, y para la demostración de que 1ml de 0.025M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mg OD/L}$ , se lo hace de la siguiente forma:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2;$$

$$0.025 \text{ Eq-g/L} * 0.001 \text{ L} = C_2 * 0.2 \text{ L}$$

$$C_2 = \frac{0.025 \text{ Eq-g } O_2 * 0.001 \text{ L}}{0.2 \text{ L}} * \frac{8 \text{ g } O_2}{1 \text{ Eq-g } O_2} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$

$$C_2 = 1 \text{ mg } O_2/\text{L}$$

## **CAPITULO 2**

### **NORMAS Y GUÍAS PARA LA VALIDACIÓN**

#### **2.1 Norma NTE-INEN ISO/IEC 17025:2005**

En 1982 se publica la Guía ISO 25 para el caso de los laboratorios, y en año 2005 fue sustituida por la norma ISO/ IEC 17025: “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”

La ISO/IEC 17025 establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o de calibraciones, incluido el muestreo. Cubre los ensayos y las calibraciones que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio.

Esta norma fue elaborada por diferentes organismos internacionales, opera bajo un sistema de gestión de calidad, evalúa la administración y la competencia técnica del laboratorio, los laboratorios acreditados tienen como función principal de crear resultados válidos y hay un reconocimiento mutuo con otros laboratorios del mundo.

Esta norma cumple con los requerimientos técnicos de la ISO 9001. Por lo tanto, toda organización que cumple con los requerimientos de ISO 17025 también cumple con los requerimientos de ISO 9001, pero no del modo inverso.

Mientras que los requerimientos de la ISO 9001 son genéricos y se pueden aplicar a todo tipo de organización, los requerimientos de la ISO 17025 son específicos para los laboratorios de ensayo y calibración. La norma trata temas tales como: la competencia técnica del personal, la conducta ética del personal, la utilización de ensayos bien definidos y procedimientos de

calibración, participación en ensayos de pericia y contenidos de informes de ensayos y certificados.

Por tanto las normas de acreditación ISO 17025 tiene un propósito y contenido distinto al de la norma de certificación ISO 9001. Así, la acreditación otorga al laboratorio un reconocimiento de su competencia técnica en el alcance de su acreditación además de un sistema de calidad implementado. Mientras que la certificación con ISO 9001 de un laboratorio únicamente certifica la existencia de un sistema de la calidad implementado, no proveyendo aseguramiento de su competencia técnica.

## **2.2 Guías Eurachem para la validación de Métodos**

EURACHEM es una red de organizaciones en Europa cuyo objetivo es establecer un sistema internacional para asegurar la trazabilidad en mediciones analíticas y la promoción de prácticas de calidad. Esta organización provee una amplia lista de documentos con protocolos que se pueden establecer como guías en diferentes aspectos del trabajo de laboratorios analíticos.

Las guías Eurachem se usan para validación de métodos de análisis y estimación de la incertidumbre ya que son aceptadas internacionalmente y además han demostrado ser aplicables para laboratorios alrededor del mundo.

### **2.2.1 Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados.** *(The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.)*

El propósito de esta guía es discutir los aspectos relacionados a la validación de métodos. La guía pretende dirigir al lector hacia los protocolos establecidos si éstos existen y cuando no, además da una introducción sencilla al proceso involucrado en la validación y proporciona algunas ideas básicas que permitan al lector diseñar sus propias estrategias de validación.



Esta guía es de utilidad para la mayoría de:

- a) Los directores de laboratorio que son responsables de garantizar los métodos en el marco de sus responsabilidades estén adecuadamente validados, y
- b) Los analistas responsables de llevar a cabo estudios sobre los métodos de validación.

### **2.2.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos.** *(Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement)*

La Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos proporciona una guía detallada para la evaluación de la incertidumbre en análisis químicos cuantitativos. Es aplicable a todos los niveles de precisión en todos los campos, desde análisis de rutina a investigaciones básicas y métodos empíricos.

Algunas áreas en las cuales mediciones químicas son requeridas y en donde los principios de la Guía son aplicables se enlistan a continuación:

- Control de la calidad y aseguramiento en industrias de manufactura.
- Pruebas para cumplimiento de regulaciones
- Calibración de estándares y equipos
- Mediciones asociadas al desarrollo y certificación de material de referencia
- Investigación y desarrollo

La Guía Eurachem define un modelo para la evaluación de las incertidumbres de las medidas analíticas.

De este modo se tiene una base para validar los métodos de ensayo empleados y para asegurar la calidad de los resultados obtenidos, para lo cual se deben incluir algunas medidas como por ejemplo, el personal debidamente calificado, adecuado mantenimiento y calibración de equipos y reactivos, el uso adecuado de normas de referencia y control de gráficos de control.<sup>22</sup>

---

<sup>22</sup> EURACHEM Guide, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Editor: Ellison, LGC, April 2000.

## CAPITULO 3

### DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS Y METODOLOGÍA

#### 3.1 Metodología para el cálculo del Límite de Detección

Para calcular el límite de detección se analizaron 9 blancos de muestra independientes medidos una vez cada uno, se obtiene la lectura de su absorbancia y se calcula la desviación estándar respectiva

El límite de detección puede ser estimado multiplicando por tres la desviación estándar de la concentración de un blanco tomando un número de lecturas no menor de 10.<sup>23</sup> De esta forma, el límite de detección se calcula mediante la expresión:

$$X_{(LoD)} = X_{(B)} + 3 \text{ sigma }_{(B)} \quad (1)$$

Donde:

$X_{(B)}$  : media de los blancos

$\text{Sigma }_{(B)}$  : desviación estándar

Posteriormente mediante la ecuación de regresión lineal se obtiene el valor del límite de detección en valores de concentración (mg/L).

---

<sup>23</sup> EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.

### 3.2 Metodología para la determinación del Límite de Cuantificación

Se analizan 9 blancos de muestra independientes medidos una vez cada uno. El límite de cuantificación puede ser estimado multiplicando por cinco veces la desviación estándar de la concentración de un blanco tomando un número de lecturas no menor de 9. De esta forma, el límite de detección se calcula mediante la expresión:

$$X_{(LoQ)} = X_{(B)} + 5 \text{ sigma}_{(B)} \quad (2)$$

Donde:

$X_{(B)}$  : media de los blancos

$\text{Sigma}_{(B)}$  : desviación estándar

Posteriormente mediante la ecuación de regresión se obtiene el valor del límite de cuantificación en valores de concentración (mg/L)

### 3.3 Metodología para la determinación del Rango de Trabajo

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito.

La linealidad se determina midiendo la señal de respuesta para una serie de soluciones estándares del analito de concentraciones diferentes. Los resultados que se obtienen, se utilizan para construir una línea de regresión ó curva de calibración mediante el método de los mínimos cuadrados.

Para establecer la linealidad puede ser suficiente una inspección visual de la línea. Sin embargo para comprobar la linealidad en el rango analizado se usa el coeficiente de

correlación mínimo especificado para el método. Si el coeficiente de correlación mínimo no está especificado, un valor igual o mayor a 0.995 es recomendado.<sup>24</sup>

El cálculo de la línea de regresión y del coeficiente de correlación se efectuó por mínimos cuadrados, a partir de las lecturas de absorbancia promedio de tres réplicas para cada caso y de los valores de concentración respectivos.

Se necesitan al menos 6 concentraciones, más el blanco. Se grafica la respuesta de medición (eje y) contra la concentración del mensurando (eje x) Visualmente se examina para identificar valores aberrantes (“outliers”) los cuales pueden no estar reflejados en la regresión. Posteriormente se calcula el coeficiente apropiado de regresión.

Después se debe calcular y graficar los valores residuales (diferencia entre el valor observado de “y” y el valor predicho por la línea de regresión, para cada valor de “x”). La distribución aleatoria alrededor de la línea recta confirma la linealidad. Tendencias sistemáticas indican no-linealidad. El límite de cuantificación, LoQ, forma el extremo inferior del intervalo de trabajo.

### **3.4 Metodología para la determinación de la Exactitud**

#### **3.4.1 Determinación de la veracidad**

La evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, la veracidad se determina contra un valor de referencia.

---

<sup>24</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998, página 1-7.

En este trabajo para la determinación de la veracidad se prepararon muestras a las que se les adicionó una cantidad conocida de los patrones o soluciones madre, para obtener una concentración específica.

La exactitud del método se expresa como porcentaje de error, mediante la ecuación:

$$\% \text{ de error} = \frac{\text{promedio concentración calculada} - \text{concentración conocida}}{\text{concentración conocida}} \times 100 \quad (3)$$

Los materiales de referencia para una validación pueden ser por consiguiente:

- Preparados por adición de materiales típicos con materiales de referencia de pureza certificada u otros materiales de pureza y estabilidad adecuadas.
- Materiales típicos bien caracterizados, de estabilidad verificada internamente y conservados para control de calidad interno.

Se recomienda que para esta metodología de análisis el porcentaje de error no debe ser mayor que el  $\pm 15\%$ .<sup>25</sup>

### 3.4.2 Determinación de la precisión

Para la prueba F se determina un valor experimental que se calcula de la siguiente manera:

$$F_{\text{exp}} = \frac{(Sr1)^2}{(Sr2)^2} \quad (4)$$

Donde Sr1 y Sr2 son las desviaciones estándar de los residuos para las dos curvas de calibración que se están comparando; siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir  $(Sr1)^2 > (Sr2)^2$ .

---

<sup>25</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

Para el cálculo de  $S_r$  se aplica la siguiente expresión:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (a_j - \bar{a})^2}{n-2}} \quad (5)$$

Donde:

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

$a_j$ : las “j” lecturas observadas correspondientes a las concentraciones conocidas con las que se elaboró la curva de calibración

$a$ : las lecturas ajustadas (valores predichos)

$n$ : número total de datos

El valor de  $F$  experimental se compara con el valor de  $F$  de la tabla de distribución  $F$  (Ver Anexo 3), que debe tener un nivel de significancia del 5%.

El valor de  $F$  aparece en la tabla de Snedecor donde  $F(v_A, v_B, \alpha)$  con  $v_A=n_A-1$  y  $v_B=n_B-1$  ( $n_A$  y  $n_B$  son los tamaños de las muestras respectivas), la muestra  $A$  será aquella que tenga mayor varianza.

Una vez que se tienen los valores de  $F_{exp}$  y  $F_{tab}$  se confirma una de las hipótesis que se establecen:

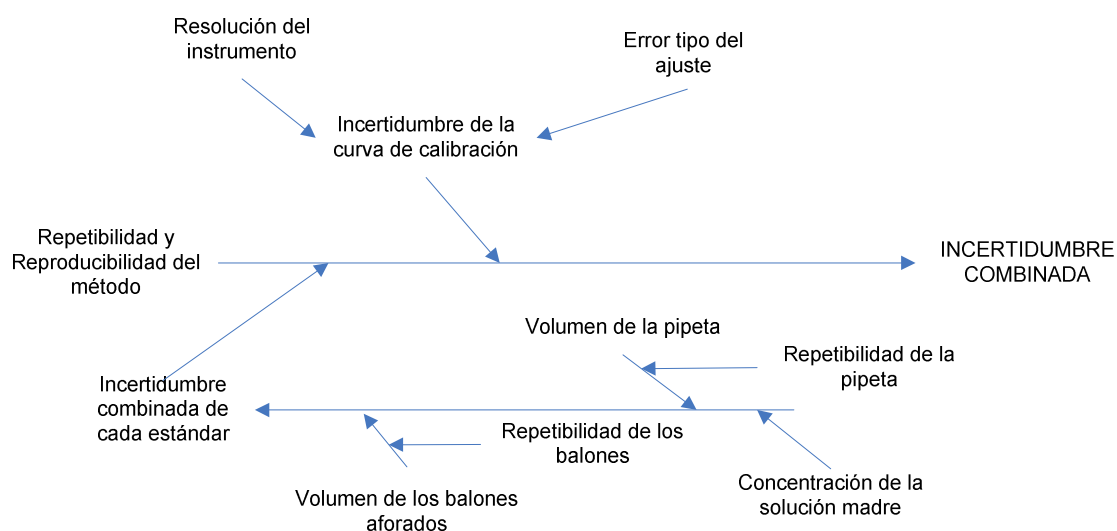
1. Si  $F_{exp} < F_{tab}$  se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.
2. Si  $F_{exp} > F_{tab}$  se confirma la hipótesis alternativa, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se

están comparando y el método no cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo<sup>26</sup>.

### 3.5 Metodología para el cálculo de la incertidumbre

#### 3.5.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre

Para el cálculo de la incertidumbre en este caso se consideró la incertidumbre de las soluciones de referencia, la incertidumbre de aforo y de preparación de la alícuota para las soluciones estándar y la bondad del ajuste por mínimos cuadrados, así como la repetibilidad y reproducibilidad del método. Para entender mejor el cálculo de incertidumbre se muestra un diagrama causa-efecto en la figura N° 8.



**Figura N°. 8** Diagrama Causa – Efecto para la determinación de metales en agua usando EAA.

#### 3.5.2 Cálculo de la incertidumbre

- **Cálculo de la Incertidumbre Estándar**

<sup>26</sup> Arias María Cristina. *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en aguas por espectrometría de absorción atómica*, Primera Edición, 2008.

- **Incertidumbre de la solución madre**

Para convertir estos componentes de la incertidumbre a una desviación estándar se utilizó las siguientes reglas:

- “Si los límites de  $\pm a$  son proporcionados sin un nivel de confianza y existe una razón que asegure que los valores son confiables, es apropiado asumir una distribución rectangular, con una desviación estándar igual a  $a/\sqrt{3}$ ”.<sup>27</sup>
- Se divide la incertidumbre proporcionada por el certificado para el factor de cobertura respectivo.

Así, como ejemplo para el parámetro químico Fenol, el certificado puede proporcionar una incertidumbre de 5 ppm, por lo tanto la incertidumbre estándar está dada por:  $5/\sqrt{3} = 2.887$  ppm.

Una vez que se prepara una alícuota, la incertidumbre de esta debe ser calculada utilizando las incertidumbres de la solución de la que partió. Por ejemplo si se prepara una solución de 100 ppm a partir de una de 1000 ppm y luego se procede a preparar una solución de 10 ppm a partir de la de 100 ppm; la incertidumbre de la última debe ser calculada a partir de la incertidumbre de la solución de 100 ppm.

- **Incertidumbre de alícuota e incertidumbre del aforo**

Se procedió a calibrar el material volumétrico utilizado (balones aforados, pipetas volumétricas y pipetas automáticas).

---

<sup>27</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.



El material volumétrico se calibra por pesada del agua que contiene (matraz, balones, etc.) o del agua que emite (pipetas y buretas) a una temperatura determinada.

A cada temperatura un gramo de agua ocupa un volumen determinado que se consulta en tablas. Calculando el peso del agua contenida o vertida para cada aparato volumétrico a la temperatura T, se determina el volumen exacto que mide el aparato y se calcula la desviación estándar respectiva para cada material.<sup>28</sup>

Posteriormente se divide la desviación estándar calculada para la raíz de 3 y se obtiene la incertidumbre estándar.

- **Cálculo de la Incertidumbre Combinada**

La relación general entre la incertidumbre  $U(y)$  de un valor  $y$  y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de los cuales depende es:

$$u(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} C_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (6)$$

Donde  $y(x_1, x_2, \dots)$  es una función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots$ , etc.

En este caso, la expresión para incertidumbre combinada se reduce a formas más sencillas. En este punto se debe mencionar las siguientes reglas:

Para modelos los cuales son una suma o diferencia de cantidades, por ejemplo  $y = (p + q + r + \dots)$ , la incertidumbre combinada  $\mu_c(y)$  está dada por:

$$\mu_c(y) = y \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (7)$$

---

<sup>28</sup> Los cálculos y resultados de la calibración del material volumétrico se encuentran en el anexo .....

Para modelos los cuales solo involucran un producto o coeficiente. Por ejemplo  $y = (p \times q \times r \dots)$  o  $y = p / (q \times r \times \dots)$ , la incertidumbre estándar combinada  $\mu_c(y)$  está dada por:

$$\mu_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (8)$$

Donde  $(u(p)/p)$ , etc. son las incertidumbres de los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas.<sup>29</sup>

#### ▪ Incertidumbre combinada de cada estándar

Por lo expuesto anteriormente se calculó la incertidumbre combinada para la preparación de cada estándar ( $\mu_{Std}$ ) con la siguiente fórmula:

$$\mu_{Std} = C_{Std} \sqrt{\left(\frac{\mu_{Std-sm}}{con\_sm}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Std-p1}}{v\_smu}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Std-b1}}{v\_af}\right)^2} \quad (9)$$

Donde:

$C_{Std}$ : Concentración de cada estándar.

$\mu_{Std}$ : Incertidumbre estándar.

$\mu_{Std-sm}$ : Incertidumbre estándar de la solución madre.

**con\_sm**: Concentración de la solución madre.

$\mu_{Std-p1}$ : Incertidumbre estándar de la pipeta.

$v\_smu$ : Volumen de la solución madre utilizada.

$\mu_{Std-b1}$ : Incertidumbre estándar del balón.

$v\_af$ : Volumen de aforo.

<sup>29</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.

Es importante señalar que cada uno de estos componentes, puede ser diferente para cada estándar, por lo tanto debe ser tratado de forma individual.

Así para las concentraciones de Fenol en primer lugar se calcula la incertidumbre de la solución estándar de 1000 ppm, se prepara alícuota de 10 ppm para preparar las soluciones estándar. La primera solución estándar de 0.1 ppm y se prepara con la alícuota de 10 ppm, por lo tanto para el cálculo de su incertidumbre, la solución madre considerada es de 10 ppm.

En este paso se debe tener en cuenta el volumen de solución madre utilizado y el volumen de aforo. Cada uno de los estándares se preparó utilizando la ecuación:

$$C1 * V1 = C2 * V2 \quad (10)$$

Donde :

C1: Concentración de la solución madre

V1: Volumen de solución madre requerido para la preparación de la alícuota

V2: Volumen de la alícuota a ser preparada

C2: Concentración de la alícuota.

Usando la ecuación (10), para preparar 100 mL de la primera alícuota de 10 ppm a partir de la solución madre de 1000 ppm, se tiene:

$$V1 = \frac{10 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}}{1000 \text{ ppm}} = 1 \text{ mL}$$

Por lo tanto se requiere 1 mL de la solución madre de 1000 ppm para preparar 100 mL de la alícuota de 10 ppm.

Para las concentraciones de Fenol se obtuvo los siguientes resultados:

**Tabla 1** Cálculo de volumen para preparación de alícuotas

<b>Concentración alícuota (ppm)</b>	<b>Volumen de solución madre requerido (mL)</b>	<b>Concentración de solución madre (ppm)</b>	<b>Volumen de aforo de la alícuota (mL)</b>
10	1	1000	100
2	10	10	50
1.5	7.5	10	50
1	5	10	50
0.5	2.5	10	50
0.3	1.5	10	50
0.1	0.5	10	50
0.05	0.25	10	50

Para calcular la incertidumbre del volumen de solución madre de 1000 ppm requerido para preparar la primera alícuota de 10 ppm se procede como se describe a continuación reemplazando los valores en la ecuación (9):

$$\mu_{Std} 10 \text{ ppm} = 1000 \text{ ppm} \sqrt{\left(\frac{2.887}{1000}\right)^2} = 2.887 \text{ ppm}$$

Por lo tanto la incertidumbre que deberá considerarse para la solución madre para la primera alícuota de 10 ppm es  $\pm 2.887$  ppm.

Para el cálculo de la incertidumbre combinada para la primera alícuota de 10 ppm primero se procede a convertir las desviaciones estándar obtenidas de la calibración del material volumétrico a una incertidumbre estándar dividiendo la desviación estándar para la raíz de tres. Para este caso en particular se usó el balón aforado de 100 mL y una pipeta volumétrica de 1 mL.

Para el balón aforado de 100 mL se obtuvo una desviación igual a  $\pm 0.054$  mL, por lo tanto:

$$\mu_{st} \text{ del balón} = 0.054 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.031 \text{ mL}$$

Para el balón aforado de 50 mL se obtuvo una desviación igual a  $\pm 0.026$  mL, por lo tanto:

$$\mu_{st} \text{ del balón} = 0.026 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.015 \text{ mL}$$

Para la pipeta de 1 ml se obtuvo una desviación estándar igual a  $\pm 0.0046$  mL, por lo tanto:

$$\mu_{st} \text{ de la pipeta} = 0.0046 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.003 \text{ mL}$$

Reemplazando los datos anteriores en la ecuación (9), se tiene el cálculo de la incertidumbre combinada para la primera alícuota de 10 ppm:

$$\mu_{Std} = 10 \text{ ppm} \sqrt{\left(\frac{2.887 \text{ ppm}}{1000 \text{ ppm}}\right)^2 + \left(\frac{0.003 \text{ mL}}{1 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0.031 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)^2} = 0.039 \text{ ppm}$$

Por lo tanto para la alícuota siguiente de 2 ppm se parte de la incertidumbre de 0.039 ppm:

$$\mu_{Std} = 2 \text{ ppm} \sqrt{\left(\frac{0.039 \text{ ppm}}{10 \text{ ppm}}\right)^2 + \left(\frac{0.003 \text{ mL}}{1 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0.015 \text{ mL}}{50 \text{ mL}}\right)^2} = 0.009 \text{ ppm}$$

Para cada una de las siguientes soluciones se analizará de igual manera en forma sucesiva.

En el caso de la solución de 1.5 ppm de Fenol se utilizaron tres pipetas para preparar el estándar, por lo tanto la incertidumbre de la pipeta debe obtenerse combinando la incertidumbre de la pipeta de 5 mL, la pipeta de 2 ml y la pipeta de 1 mL graduada a 500  $\mu\text{L}$ , con la segunda regla que se mencionó anteriormente para combinar incertidumbres (ecuación 8).

**Tabla 2** Resultados de la Incertidumbre Estándar para Fenol.

NOMBRE	Conc. ppm	Vol. Sol. solución madre (ml)	Incertidumbre Sol. madre ppm	Incertidumbre Estándar ppm	Incertidumbre pipeta	Incertidumbre Estándar pipeta	Incertidumbre del balón	Incertidumbre Estándar aforo μst del balón.	Incert. Comb. del estándar
Solución Madre	1000	1	5	2.887	0.0046			0.000	2.887
1era alicuota	10	1	2.887	2.887	0.0046	0.003	0.054	0.031	0.039

NOMBRE	Conc. ppm	Vol. Sol. solución madre (ml)	Incertidumbre Sol. madre ppm	Incert. St. Sol. Madre ppm	Instrumento Pipeta μ del Instr.	Incertidumbre Estándar alic. μst del Instr.	Vol. de aforo 50 mL μ del Instr.	Incertidumbre Estándar aforo μst del balón.	Incert. comb.de cada estándar
STD 1	2	10	0.039	0.039	0.0052	0.003	0.026	0.015	0.0098
STD 2	1.5	7.5	0.009	0.009	0.0255	0.015	0.026	0.015	0.008
STD 3	1	5	0.008	0.008	0.0039	0.002	0.026	0.015	0.0054
STD 4	0.5	2.5	0.005	0.005	0.0083	0.005	0.026	0.015	0.0029
STD 6	0.3	1.5	0.0029	0.0029	0.0071	0.004	0.026	0.015	0.0019
STD 7	0.1	0.5	0.0019	0.0019	0.0005	0.0003	0.026	0.015	0.0006
STD 8	0.05	0.25	0.0006	0.0006	0.0005	0.0003	0.026	0.015	0.0003

#### ▪ Incertidumbre de la curva de error para cada estándar

Para estos cálculos se considero la incertidumbre combinada para cada estándar, así como el error tipo del ajuste.

#### **Error tipo del ajuste (S<sub>xy</sub>)**

Se trabajó con los datos de concentración vs. Absorbancia, en la mayoría de los parámetros obtenidos en tres días de trabajo con tres repeticiones cada día.

Para cada valor  $x_i$  de X (concentración), se obtiene una diferencia (el residuo) entre el valor observado de Y (absorbancia) en la nube de puntos y el correspondiente valor teórico (valores predichos) obtenido en la función de regresión.

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_I \quad (11)$$

Donde;

$e_i$  = varianza residual,

$Y_i$  = valor ajustado con la curva promedio.

$Y^{\wedge}_i$  = valor observado en la lecturas.

Como se mencionó anteriormente la varianza residual es la media de todos los residuos elevada al cuadrado

$$S_{xy}^2 = \frac{\sum (Y_i - Y^{\wedge}_i)^2}{n} \quad (12)$$

El error típico de estimación,  $S_{xy}$ , es la sumatoria de la raíz cuadrada de la varianza residual.

Interpretación de la varianza residual:

- Si la varianza residual es pequeña (cerca de cero), la dependencia será grande, el ajuste entre la recta y la nube de puntos será bueno.
- Si la varianza residual es grande, los residuos serán grandes y la dependencia será pequeña, el ajuste entre la recta y la nube de puntos será malo.

Por lo tanto el error tipo es un indicador de la bondad del ajuste. Se obtiene el error tipo en unidades de concentración mediante la ecuación de ajuste con los datos obtenidos en tres días no necesariamente seguidos, de trabajo.<sup>30</sup>

Entonces, la primera lectura para el blanco fue de 0.043 unidades de absorbancia, el valor ajustado usando la ecuación de ajuste fue de 0.0479.

El valor residual para la primera lectura, reemplazando en la ecuación (11) está dado por:

$$e^2 = (0.0479 - 0.043)^2 = 0.000024$$

---

<sup>30</sup> Arias María Cristina. *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en aguas por espectrometría de absorción atómica*, Edición, 2008.

Se obtiene el valor residual para todas las lecturas efectuadas, al final se combinan todos los residuales mediante una sumatoria, usando la ecuación (12)

Para el cálculo del error tipo del Fenol se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3 Datos para el cálculo del error tipo para el Fenol**

<b>Determinación / curva</b>	<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Residuales al cuadrado</b>
1 / 1	0.00	0.043	0.000024
1 / 1	0.05	0.09	0.000516
1 / 1	0.10	0.105	0.000335
1 / 1	0.30	0.184	0.000389
1 / 1	0.50	0.238	0.000015
1 / 1	1.00	0.406	0.000888
1 / 1	1.50	0.562	0.004590
1 / 1	2.00	0.708	0.013386
1 / 2	0.00	0.077	0.000847
1 / 2	0.05	0.115	0.002276
1 / 2	0.10	0.129	0.001790
1 / 2	0.30	0.192	0.000769
1 / 2	0.50	0.251	0.000084
1 / 2	1.00	0.403	0.001076
1 / 2	1.50	0.578	0.002678
1 / 2	2.00	0.735	0.007868
1 / 3	0.00	0.045	0.000008
1 / 3	0.05	0.053	0.000204
1 / 3	0.10	0.104	0.000300
1 / 3	0.30	0.14	0.000589
1 / 3	0.50	0.209	0.001079
1 / 3	1.00	0.366	0.004872
1 / 3	1.50	0.548	0.006683
1 / 3	2.00	0.7	0.015302
2 / 1	0.00	0.031	0.000286
2 / 1	0.05	0.05	0.000299
2 / 1	0.10	0.078	0.000076
2 / 1	0.30	0.133	0.000978
2 / 1	0.50	0.197	0.002012
2 / 1	1.00	0.364	0.005155
2 / 1	1.50	0.512	0.013865
2 / 1	2.00	0.687	0.018687
2 / 2	0.00	0.058	0.000102
2 / 2	0.05	0.094	0.000713
2 / 2	0.10	0.108	0.000454
2 / 2	0.30	0.154	0.000105



Determinación / curva	Concentración (ppm)	Absorbancia	Residuales al cuadrado
2 / 2	0.50	0.228	0.000192
2 / 2	1.00	0.386	0.002480
2 / 2	1.50	0.557	0.005293
2 / 2	2.00	0.706	0.013853
2 / 3	0.00	0.049	0.000001
2 / 3	0.05	0.076	0.000076
2 / 3	0.10	0.094	0.000053
2 / 3	0.30	0.164	0.000000
2 / 3	0.50	0.225	0.000284
2 / 3	1.00	0.384	0.002683
2 / 3	1.50	0.541	0.007877
2 / 3	2.00	0.696	0.016307
3 / 1	0.00	0.056	0.000066
3 / 1	0.05	0.087	0.000388
3 / 1	0.10	0.101	0.000205
3 / 1	0.30	0.157	0.000053
3 / 1	0.50	0.239	0.000008
3 / 1	1.00	0.381	0.003003
3 / 1	1.50	0.547	0.006848
3 / 1	2.00	0.7	0.015302
3 / 2	0.00	0.057	0.000083
3 / 2	0.05	0.066	0.000002
3 / 2	0.10	0.075	0.000137
3 / 2	0.30	0.135	0.000857
3 / 2	0.50	0.188	0.002900
3 / 2	1.00	0.355	0.006529
3 / 2	1.50	0.486	0.020664
3 / 2	2.00	0.645	0.031934
3 / 3	0.00	0.049	0.000001
3 / 3	0.05	0.064	0.000011
3 / 3	0.10	0.073	0.000187
3 / 3	0.30	0.139	0.000639
3 / 3	0.50	0.186	0.003119
3 / 3	1.00	0.353	0.006856
3 / 3	1.50	0.511	0.014102
3 / 3	2.00	0.673	0.022710
$S_{xy}^2$			0.004097
$S_{xy}$			0.06401

$S_{xy}$  debe ser transformado a valores de concentración mediante la recta de ajuste (ecuación promedio de todas las analizadas en el laboratorio), así el error tipo en valores de concentración es igual a 0.04 ppm, este valor es un indicador que el ajuste es bueno para esta serie de datos.

Para el cálculo de la incertidumbre combinada de la curva de error para cada estándar se utilizó la siguiente fórmula:

$$\mu_{Cal} = \sqrt{\mu_{Std}^2 + \mu_{resolución}^2 + (Sxy)_{Conc}^2} \quad (13)$$

Como ejemplo podemos utilizar la  $\mu_{Std}$  de la concentración de 0.05 ppm de Fenol. Y la  $\mu_{resolución}^2 = \mu_{balanza}^2 + \mu_{equipo}^2 = (0.0001/\sqrt{3})^2 + (0.001/\sqrt{3})^2 = 4E-07$

Se reemplaza los valores de las tablas 2 y 3, se tiene:

$$\mu_{Cal} = \sqrt{9E-08 + 4E-07 + 0.0016} = 0.040$$

Por lo tanto los resultados para el Fenol en esta fase son:

**Tabla 4** Incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	Incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
2	ppm	$\mu_{cal.std1}$	0.0412
1.5	ppm	$\mu_{cal.std2}$	0.0408
1	ppm	$\mu_{cal.std3}$	0.0404
0.5	ppm	$\mu_{cal.std4}$	0.0401
0.3	ppm	$\mu_{cal.std5}$	0.04005
0.1	ppm	$\mu_{cal.std6}$	0.040
0.05	ppm	$\mu_{cal.std7}$	0.040

▪ **Incertidumbre combinada del método para cada estándar**

Para estos cálculos se consideró la incertidumbre de la curva de error para cada estándar y la varianza total.

Se tomó en cuenta la varianza total, ya que la desviación estándar de reproducibilidad representa una estimación de la incertidumbre de medición. Esto es a condición de que el sesgo del laboratorio, medido sobre materiales adecuados, sea pequeño con respecto a la desviación estándar de reproducibilidad; que la precisión de repetibilidad interna sea comparable a la repetibilidad del método de referencia; y que la precisión intermedia del laboratorio no sea mayor que la desviación estándar de reproducibilidad publicada.<sup>31</sup>

### **Varianza entre grupos y varianza dentro de los grupos**

Se analizó un estudio de la varianza para datos de concentración (obtenidos de cada uno de los estándares) leídos en tres días no necesariamente continuos de trabajo o determinaciones con tres réplicas para cada día como se muestra en la tabla 5:

**Tabla 5. Datos de lecturas de absorbancia de los estándares para las concentraciones de Fenol.**

	<b>Blanco</b>		<b>0 ppm</b>
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.043	0.031	0.056
<b>2</b>	0.077	0.058	0.057
<b>3</b>	0.045	0.049	0.049
	<b>ESTÁNDAR 1</b>		<b>0.05 ppm</b>
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.09	0.05	0.087
<b>2</b>	0.115	0.094	0.066
<b>3</b>	0.053	0.076	0.064
	<b>ESTÁNDAR 2</b>		<b>0.1 ppm</b>
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.105	0.078	0.101
<b>2</b>	0.129	0.108	0.075
<b>3</b>	0.104	0.094	0.073
	<b>ESTÁNDAR 3</b>		<b>0.3 ppm</b>

<sup>31</sup> EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*

<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.184	0.133	0.157
<b>2</b>	0.192	0.154	0.135
<b>3</b>	0.14	0.164	0.139
<b>ESTÁNDAR 4      0.5 ppm</b>			
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.238	0.197	0.239
<b>2</b>	0.251	0.228	0.188
<b>3</b>	0.209	0.225	0.186
<b>ESTÁNDAR 5      1 ppm</b>			
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.406	0.364	0.381
<b>2</b>	0.403	0.386	0.355
<b>3</b>	0.366	0.384	0.353
<b>ESTÁNDAR 6      1.5 ppm</b>			
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.562	0.512	0.547
<b>2</b>	0.578	0.557	0.486
<b>3</b>	0.548	0.541	0.511
<b>ESTÁNDAR 7      2 ppm</b>			
<b>REPETICIONES</b>	1	2	3
<b>1</b>	0.708	0.687	0.7
<b>2</b>	0.735	0.706	0.645
<b>3</b>	0.7	0.696	0.673

Se realizó un estudio de la varianza dentro de los grupos y un estudio de la varianza entre los grupos. Esto nos indica que el primero es un indicador de la repetibilidad de método, mientras que el cálculo de la varianza entre grupos es un indicador de la reproducibilidad. Consecuentemente para la presente tesis la varianza dentro de los grupos debe ser menor que la varianza entre los grupos, ya que si se obtiene lo contrario esto puede evidenciar la presencia de errores sistemáticos en el método de análisis.<sup>32</sup>

Estimación de la varianza entre grupos:

---

<sup>32</sup> EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*

La varianza entre grupos (sólo contribuye a ella la varianza entre las distintas muestras), o varianza de los tratamientos, o cuadrados medios de los tratamientos se calcula de la siguiente manera<sup>33</sup>:

$$\sigma_1^2 = \sum n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 \quad (14)$$

$n_i$ : Tamaño de cada una de las muestras

$X_i$ : Media de cada una de las muestras

$X$ : Media de todas las muestras

Estimación de la varianza dentro de los grupos:

La varianza dentro de los grupos (ya que sólo contribuye a ella la varianza dentro de las muestras), o varianza de error, o cuadrados medios del error se calcula de la siguiente manera:

$$\sigma_2^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (15)$$

Donde:

$x_i$ : Valor de cada una de las lecturas

$x$ : Media de cada una de las muestras

Este cálculo se realiza para cada uno de los grupos, luego se procede a sumar cada una de estas varianzas para obtener la varianza dentro de los grupos.

La varianza total se obtiene de la sumatoria de la varianza entre grupos y la varianza dentro de los grupos.

---

<sup>33</sup> WEIMER, Richard, Estadística, Compañía Editorial Continental, México, 2007.

En los datos del blanco mostrados en la tabla N° 5, se tiene que, el promedio para el primer día es igual a 0.055 ppm, el promedio para el segundo día es igual a 0.046 ppm y para el tercer día el promedio es de 0.054 ppm

- **Varianza dentro de los grupos.**

Entonces la varianza para el primer día, usando la ecuación (15), está dada por:

$$\sigma_2^2 = (0.043 - 0.055)^2 + (0.077 - 0.055)^2 + (0.045 - 0.055)^2 = 7.28E - 04$$

Para el segundo día:

$$\sigma_2^2 = (0.031 - 0.046)^2 + (0.058 - 0.046)^2 + (0.049 - 0.046)^2 = 3.78E - 04$$

Para el tercer día:

$$\sigma_2^2 = (0.056 - 0.054)^2 + (0.057 - 0.054)^2 + (0.049 - 0.054)^2 = 3.8E - 05$$

Sumando la varianza para los tres días tenemos la varianza dentro de los grupos, este valor es igual a 0.001144 y se resume en la tabla N° 6.

- **Varianza entre grupos**

El promedio para todas las observaciones del blanco, (durante los tres días de trabajo), es igual a 0.052 ppm, por lo tanto la varianza entre los grupos está dada por:

$$\sigma_1^2 = 3 \times (0.055 - 0.052)^2 + 3 \times (0.046 - 0.052)^2 + 3 \times (0.054 - 0.052)^2 = 0.00015$$

Para obtener la varianza total se suma  $0.00015 + 0.001144$ , por tanto el valor de la varianza total es igual a 0.00129.

Los siguiente resultados para el Fenol en unidades de absorbancia son:

**Tabla 6.** Blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.001144
Entre grupos	0.0001460
Total	0.0012900

**Tabla 7.** Estándar 1: 0.05 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.0032493
Entre grupos	0.0003482
Total	0.0035976

**Tabla 8.** Estándar 2: 0.1 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.0013393
Entre grupos	0.0013607
Total	0.0027000

**Tabla 9.** Estándar 3: 0.3 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.00234333
Entre grupos	0.0013167
Total	0.0036600

**Tabla 10.** Estándar 4: 0.5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.003314
Entre grupos	0.0012109
Total	0.0045249

**Tabla 11.** Estándar 5: 1 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.0017767

Entre grupos	0.0361029
Total	0.0378796

**Tabla 12.** Estándar 6: 1.5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.0033720
Entre grupos	0.0867540
Total	0.0901260

**Tabla 13.** Estándar 7: 2 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Dentro de los grupos	0.0023660
Entre grupos	0.1560230
Total	0.1583890

A partir de estos datos se calcula la incertidumbre combinada del método para cada estándar utilizando la siguiente fórmula:

$$\mu_{Comb} = \sqrt{\mu_{Cal}^2 + \text{varianza}_{total} \text{Std}^2} \quad (16)$$

Así reemplazando los resultados obtenidos en la ecuación (16) para el estándar de 0.05 ppm de Fenol:

$$\mu_{Comb} = \sqrt{(0.040)^2 + (0.0035976)^2} = 0.0402$$

Entonces para el Fenol se obtuvo los siguientes resultados:

**Tabla 14** Incertidumbre combinada del método para cada estándar en unidades de Absorbancia

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre combinada del método para cada estándar
2	ppm	$\mu_{comb\_std1}$	0.1636
1.5	ppm	$\mu_{comb\_std2}$	0.0989
1	ppm	$\mu_{comb\_std3}$	0.055
0.5	ppm	$\mu_{comb\_std4}$	0.0404



0.3	Ppm	$\mu_{\text{comb}}.\text{std5}$	0.0402
0.1	ppm	$\mu_{\text{comb}}.\text{std6}$	0.0401
0.05	ppm	$\mu_{\text{comb}}.\text{std7}$	0.0402

- **Cálculo de la Incertidumbre Expandida**

El paso final es multiplicar la incertidumbre combinada por el factor de cobertura,  $k$ , en este caso  $k$  es igual a dos.

$$U = \mu_{\text{Comb}} \times 2 \quad (17)$$

Para el Fenol se obtuvieron los siguientes resultados.

**Tabla 15.** Incertidumbre expandida del método para cada estándar en unidades de Absorbancia.

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre expandida del método para cada estándar
2	ppm	$U_{\text{std1}}$	0.3272
1.5	ppm	$U_{\text{std2}}$	0.1978
1	ppm	$U_{\text{std3}}$	0.11
0.5	Ppm	$U_{\text{std4}}$	0.0808
0.3	ppm	$U_{\text{std5}}$	0.0804
0.1	ppm	$U_{\text{std6}}$	0.0802
0.05	ppm	$U_{\text{std7}}$	0.0804

Se transforma los valores obtenidos anteriormente a unidades de concentración, esto se lo hace reemplazado el valor de la incertidumbre expandida en la ecuación promedio de Fenol y los datos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 16.** Incertidumbre expandida del método para cada estándar en unidades de concentración

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	Incertidumbre expandida del método para cada estándar	ppm
2	ppm	$U_{\text{std1}}$	0.3272	0.72

1.5	ppm	$U_{std2}$	0.1978	0.39
1	ppm	$U_{std3}$	0.11	0.16
0.5	ppm	$U_{std4}$	0.0808	0.08
0.3	ppm	$U_{std5}$	0.0804	0.08
0.1	ppm	$U_{std6}$	0.0802	0.08
0.05	ppm	$U_{std7}$	0.0804	0.08

▪ **Reportando la incertidumbre expandida**

El resultado  $x$  debe ser declarado junto con la incertidumbre expandida  $U$  usando un factor de cobertura  $k$  (generalmente  $k=2$ , el cual de un nivel de confianza del 95% aproximadamente). La siguiente forma es recomendada:

“(Resultado):  $(x \pm U)$  (unidades)

Donde la incertidumbre reportada en una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2.”

Para lo cual  $x$  esta representado en unidades de concentración, y se toma el dato más alto, y se lo representa de la siguiente forma

Ejemplo:

Total de Fenol:  $(0.72 \pm 0.05)$  ppm\*

\* La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, el cual proporciona un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

- **Expresión numérica de los resultados**

Los valores numéricos del resultado y de sus incertidumbres no deben ser dados con un número excesivo de dígitos. Ya sea para la incertidumbre expandida,  $U$ ; o para la incertidumbre estándar,  $u$ ; no es necesario dar más de dos dígitos significantes para la incertidumbre. Los resultados deben ser proporcionados en números redondos para ser consistentes con la incertidumbre dada.

- **Cumplimiento de límites**

El cumplimiento de regulaciones a menudo requiere que un medido, como por ejemplo la concentración de una sustancia tóxica, sea mostrado para estar dentro de límites particulares. La incertidumbre del medido claramente tiene implicaciones para la interpretación de un resultado analítico en este contexto. En particular:

- La incertidumbre en resultados analíticos puede necesitar ser tomada en cuenta cuando se evalúa el cumplimiento.
- Los límites pueden ser fijados tomando en cuenta la incertidumbre de la medición.

Asumiendo que los límites fueron fijados sin considerar la incertidumbre, cuatro situaciones se hacen evidentes para el caso del cumplimiento. (Ver figura N°. 6)

- i. La combinación del resultado y la incertidumbre expandida son menores que el límite permisible.
- ii. El resultado es menor que el límite permisible, pero la incertidumbre está dentro del límite
- iii. El resultado excede el valor permisible, pero la incertidumbre está dentro del límite
- iv. La combinación del resultado y la incertidumbre expandida son mayores que el límite permisible.



Figura N° 9. Incertidumbre y el cumplimiento de límites permisibles

### 3.6 Metodología para la elaboración de gráficos de control

Para elaborar los gráficos de control se requiere en primer lugar tomar varias mediciones con las cuales se calcula el promedio y la desviación estándar con las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad (18)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - X_i)^2}{N}} \quad (19)$$

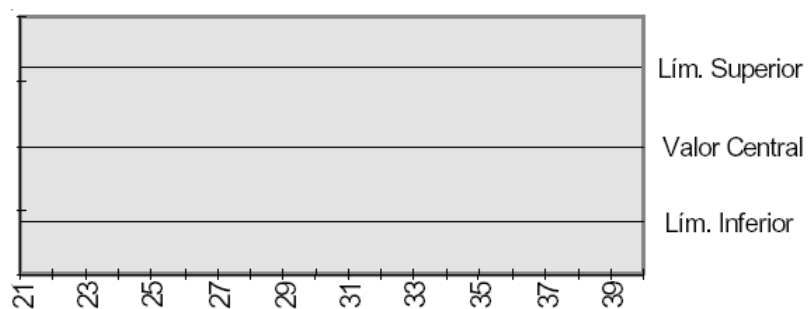
Luego se calculan los Límites de Control de la siguiente manera:

$$\text{Límite Superior} = \bar{x} + 2\sigma \quad (20)$$

$$\text{Límite Inferior} = \bar{x} - 2\sigma \quad (21)$$

Es difícil decir como es el gráfico de un conjunto de puntos que siguen un patrón aleatorio de distribución normal, pero sí es fácil darse cuenta cuando no lo es.

Si no se descubren causas asignables entonces se adoptan los límites de control calculados como definitivos, y se construyen cartas de control con esos límites.



**Figura N° 10. Carta de control**

Si los valores están fuera del rango especificado se deberá repetir las curvas de calibración.

Cuando un punto de la curva de calibración se encuentre fuera del rango de  $\pm 3\sigma$ , se debe repetir el análisis, hasta que se logre como máximo  $\pm 2\sigma$ . De lo contrario se debe repetir el proceso de validación del método, siempre que se requiera ya sea por el uso de nuevos reactivos, estándares o modificaciones en el método.

## CAPÍTULO 4

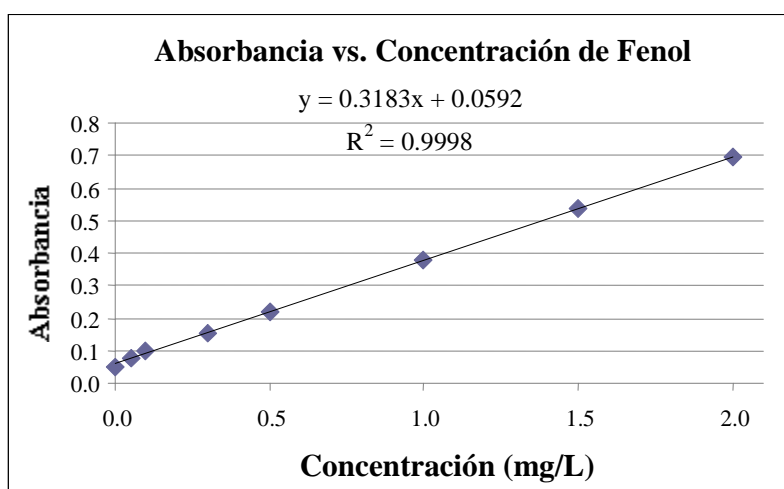
### CÁLCULOS Y RESULTADOS DE LOS PROCEDIMIENTOS DE VALIDACIÓN

#### 4.1 Determinación del límite de detección.

##### 4.1.1 Resultados para Fenol

**Tabla 17** Datos de absorbancia en función de la concentración de Fenol.

Concentración (mg/L)	Lecturas									Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	
0.00	0.043	0.077	0.045	0.031	0.058	0.049	0.056	0.057	0.049	0.052
0.05	0.090	0.115	0.053	0.050	0.094	0.076	0.087	0.066	0.064	0.077
0.10	0.105	0.129	0.104	0.078	0.108	0.094	0.101	0.075	0.073	0.096
0.30	0.184	0.192	0.140	0.133	0.154	0.164	0.157	0.135	0.139	0.155
0.50	0.238	0.251	0.209	0.197	0.228	0.225	0.239	0.188	0.186	0.218
1.00	0.406	0.403	0.366	0.364	0.386	0.384	0.381	0.355	0.353	0.378
1.50	0.562	0.578	0.548	0.512	0.557	0.541	0.547	0.486	0.511	0.538
2.00	0.708	0.735	0.700	0.687	0.706	0.696	0.700	0.645	0.673	0.694



**Gráfico N° 2.** Absorbancia vs. Concentración de Fenol

Mediante las lecturas se obtiene la desviación (sigma) en las lecturas de los blancos, el promedio de las lecturas en unidades de absorbancia  $X_{(B)}$  y la curva de ajuste,  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas. El límite de detección en unidades de concentración se obtiene aplicando la siguiente formula:

$$\text{Límite\_detección}_{\text{Conc}} = \frac{X(\text{Lod}) - b}{m} \quad (22)$$

Reemplazando los resultados en la ecuación (1)

$$X_{(\text{LoD})} = 0.052 + 3 \times 0.013 = 0.091$$

Reemplazando  $X_{(\text{LoD})}$  en la ecuación (22)

$$Ld = \frac{0.091 - 0.0592}{0.3183} = 0.099 \text{ mg / L}$$

**Tabla 18 Resultado del límite de detección para Fenol**

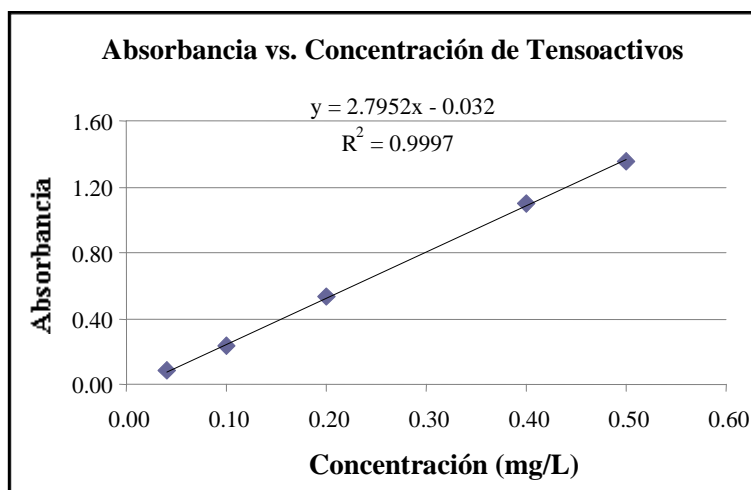
	Abs.
Desviación Estándar	0.013
Promedio	0.052
x(Ld)	0.091
M	0.3183
B	0.0592
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.099</b>

#### 4.1.2 Resultados para Tensoactivos

Para este caso, las lecturas leídas para la concentración de 0 (mg/L), se las resto a cada una de las observaciones de los estándares realizados.

**Tabla 19** Datos de absorbancia en función de la concentración de Tensoactivos.

Concentración (mg/L)	Absorbancia									Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0.04	0.159	0.067	0.092	0.037	0.068	0.056	0.087	0.085	0.072	0.080
0.10	0.304	0.243	0.256	0.207	0.222	0.221	0.254	0.234	0.217	0.240
0.20	0.611	0.558	0.538	0.494	0.517	0.510	0.553	0.511	0.505	0.533
0.40	1.161	1.102	1.100	1.059	1.089	1.070	1.093	1.100	1.101	1.097
0.50	1.419	1.384	1.363	1.337	1.344	1.318	1.349	1.327	1.362	1.270

**Gráfico N° 3.** Absorbancia vs. Concentración de Tensoactivos**Tabla 20** Resultado del límite de detección para Tensoactivos

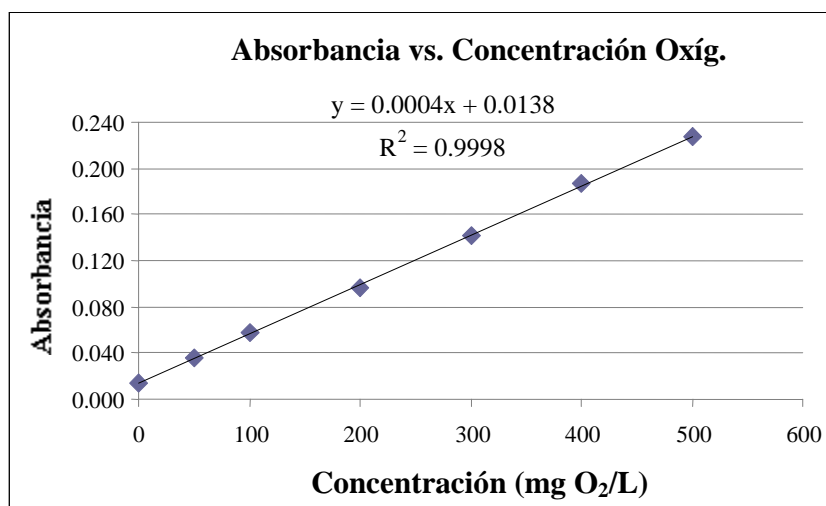
	Abs.
Desviación Estándar	0.0000
Promedio	0.0000
x(Ld)	0.0000
M	2.7952
B	0.032
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.01</b>



### 4.1.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO).

**Tabla 21** Datos de absorbancia en función de la concentración de Oxígeno.

Concentración (mg/L)	Absorbancia									Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	0.010	0.015	0.015	0.012	0.012	0.015	0.012	0.018	0.018	0.014
50	0.032	0.038	0.036	0.033	0.032	0.036	0.037	0.040	0.040	0.036
100	0.059	0.060	0.055	0.050	0.051	0.057	0.058	0.062	0.060	0.057
200	0.098	0.094	0.098	0.098	0.097	0.095	0.094	0.100	0.101	0.097
300	0.137	0.144	0.141	0.142	0.144	0.139	0.136	0.146	0.145	0.142
400	0.180	0.190	0.197	0.185	0.189	0.182	0.181	0.188	0.190	0.187
500	0.225	0.226	0.228	0.230	0.227	0.227	0.229	0.230	0.233	0.228



**Gráfico N° 4** Absorbancia vs. Concentración de Oxígeno

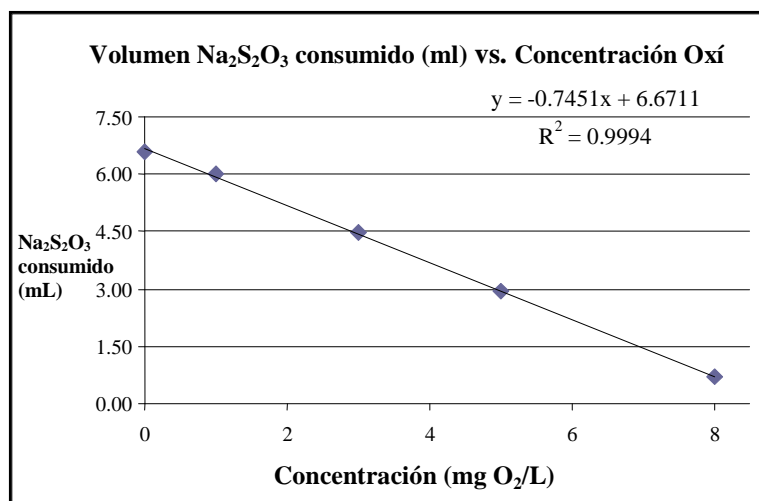
**Tabla 22** Resultado del límite de detección para DQO

	Abs.
Desviación Estándar	0.0028
Promedio	0.0141
x(Ld)	0.0225
M	0.0004
B	0.0138
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>21.75</b>

#### 4.1.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

**Tabla 23** Volumen de Tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) consumido (mL), en función de la concentración de Oxíg.

Concentración (mg/L)	Volumen de Tiosulfato de sodio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) consumido (mL)									
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	Promedio
0	6.5	6.8	6.8	6.8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.59
1	6.0	6.0	6.1	6.2	6.1	6.1	5.7	6.0	5.8	6.00
3	4.5	4.5	4.6	4.5	4.5	4.5	4.2	4.5	4.5	4.48
5	3.0	3.0	3.1	2.5	3.0	2.9	2.8	3.0	3.0	2.92
8	1.1	0.8	0.7	0.1	0.6	0.3	0.7	0.9	1.1	0.70



**Gráfico N° 5** Volumen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (ml) vs. Concentración Oxígeno

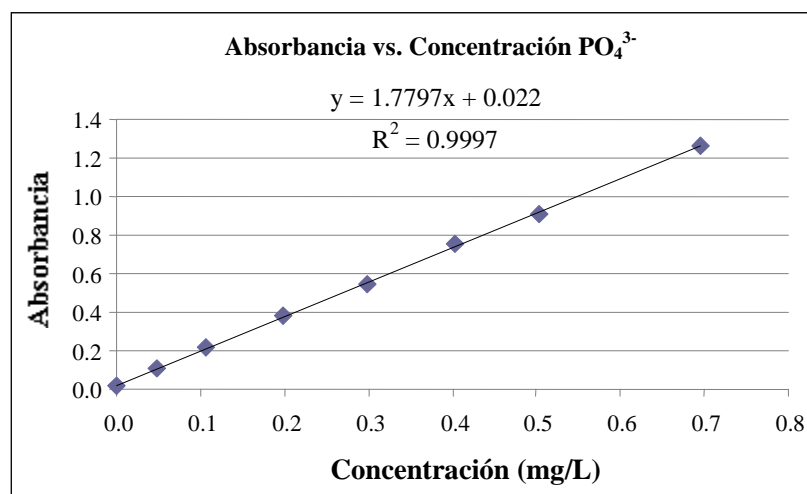
**Tabla 24** Resultado del límite de detección para DBO<sub>5</sub>

Límite de detección (mg/L)	0.3
----------------------------	-----

### 4.1.5 Resultados para Fosfatos.

**Tabla 25** Datos de Absorbancia en función de las concentraciones de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Concentración (mg/L)	Absorbancia									Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	0.019	0.021	0.018	0.012	0.014	0.011	0.015	0.012	0.013	0.015
0.05	0.107	0.11	0.109	0.103	0.107	0.104	0.105	0.104	0.115	0.107
0.1	0.224	0.227	0.215	0.205	0.213	0.211	0.22	0.207	0.202	0.214
0.2	0.382	0.383	0.387	0.38	0.381	0.381	0.38	0.381	0.378	0.381
0.3	0.551	0.553	0.548	0.543	0.544	0.545	0.547	0.542	0.547	0.547
0.4	0.755	0.757	0.752	0.751	0.745	0.75	0.753	0.757	0.746	0.752
0.5	0.915	0.917	0.91	0.911	0.902	0.906	0.897	0.904	0.915	0.909
0.7	1.265	1.268	1.261	1.26	1.261	1.259	1.257	1.26	1.258	1.261



**Gráfico N° 6** Absorbancia vs. Concentración  $\text{PO}_4^{3-}$

**Tabla 26** Resultado del límite de detección para Fosfatos

	Abs.
Desviación Estándar	0.0035
Promedio	0.0150
x(Ld)	0.0255
m	1.7797
b	0.022
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.002</b>

#### 4.1.6 Resultados para Oxígeno Disuelto (OD).

**Tabla 27** Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido (mL).

Concentración (mg/L)	Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido (mL)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0	4.1	4.15	4.05	4.1	4.05	4	4.2	4.15	4.1	4.1

**Tabla 28** Resultado del límite de detección para OD

Desviación Estándar	0.06
Promedio	4.10
<b>Límite de detección (mg/L) según la bureta es <math>\sigma = 0.1</math></b>	<b>0.30</b>

## 4.2 Resultados para la determinación del límite de cuantificación

### 4.2.1 Resultados para Fenol.

**Tabla 29** Datos de absorbancia en función de la concentración para el blanco de Fenol

Concentración (mg/L)	Absorbancia									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0.00	0.043	0.077	0.045	0.031	0.058	0.049	0.056	0.057	0.049	0.052

Reemplazando los datos en la ecuación (2) se tiene:

$$X_{(LQ)} = 0.052 + 5 \times 0.013 = 0.117$$

Reemplazando  $X_{(LQ)}$  en la ecuación (22)

$$LQ_{Conc} = \frac{0.117 - 0.0592}{0.3183} = 0.182 \text{ mg/L}$$

**Tabla 30 Resultado del límite de cuantificación para Fenol**

	Abs.
Desviación Estándar	0.013
Promedio	0.052
x(LoQ)	0.117
m.	0.3183
b.	0.0592
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.182</b>

#### 4.2.2 Resultados para Tensoactivos.

**Tabla 31** Datos de absorbancia en función de la concentración para el blanco de Tensoactivos.

Concentración (mg/L)	Absorbancia									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0.04	0.159	0.067	0.092	0.037	0.068	0.056	0.087	0.085	0.072	0.080

**Tabla 32 Resultado del límite de cuantificación para Tensoactivos**

	Abs.
Desviación Estándar	0.0000
Promedio	0.0000
x(LoQ)	0.0000
m.	2.7952
b.	0.032
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.01</b>

#### 4.2.3 Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

**Tabla 33** Datos de absorbancia en función de la concentración para el blanco de DQO.

Concentración (mg/L)	Absorbancia									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0	0.010	0.015	0.015	0.012	0.012	0.015	0.012	0.018	0.018	0.014

**Tabla 34 Resultado del límite de cuantificación para DQO**

	Abs.
Desviación Estándar	0.0028
Promedio	0.0141
x(LoQ)	0.0281
m.	0.0004
b.	0.0138
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>35.75</b>

#### 4.2.4 Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

**Tabla 35** Volumen de Tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) consumido (mL) para el blanco de DBO<sub>5</sub>.

Concentración (mg/L)	Volumen Tiosulfato de sodio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) consumido (mL)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0	6.5	6.8	6.8	6.8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.59

**Tabla 36 Resultado del límite de cuantificación para DBO<sub>5</sub>**

<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.97</b>
--	-------------

#### 4.2.5 Resultados para Fosfatos.

**Tabla 37** Datos de absorbancia en función de su concentración para el blanco de Fosfatos.

Concentración (mg/L)	Absorbancia									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0	0.019	0.021	0.018	0.012	0.014	0.011	0.015	0.012	0.013	0.015

**Tabla 38 Resultado del límite de cuantificación para Fosfatos**

	Abs.
Desviación Estándar	0.0035
Promedio	0.0150

x(LoQ)	0.0325
m.	1.7797
b.	0.022
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.006</b>

#### 4.2.6 Resultados para Oxígeno Disuelto.

**Tabla 39** Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido (mL) para el blanco de OD.

Concentración (mg/L)	Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido (mL)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Promedio
0	4.1	4.15	4.05	4.1	4.05	4	4.2	4.15	4.1	4.1

**Tabla 40** Resultado del límite de cuantificación para Fenol

<b>Límite de cuantificación (mg/L) según la bureta q es <math>\sigma = \pm 0.1</math></b>	<b>0.50</b>
---	-------------

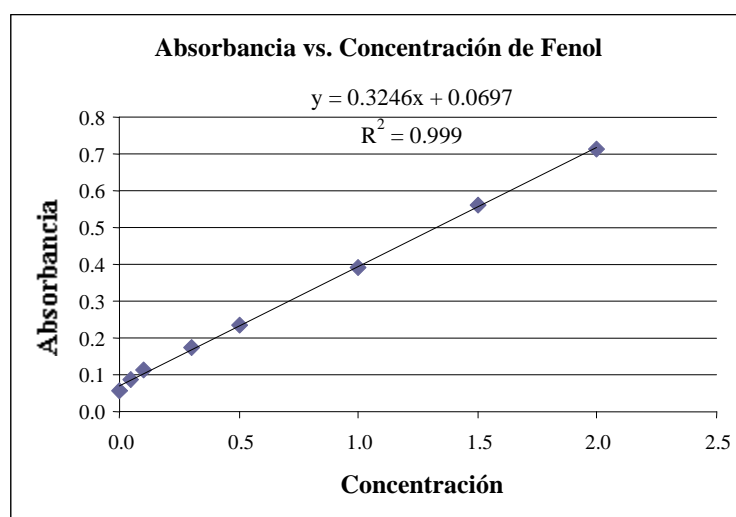
### 4.3 Resultados para la determinación del Rango Lineal

#### 4.3.1 Resultados para Fenol.

La linealidad del método se determinó preparando 7 soluciones estándares con concentraciones de Fenol de 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 y 2 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

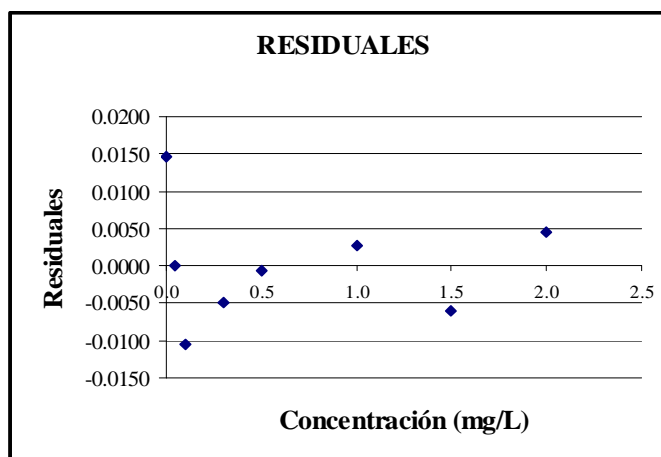
**Tabla 41** Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Fenol

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0.00	0.043	0.077	0.045	0.055	0.0697	0.0147
1	0.05	0.090	0.115	0.053	0.086	0.0859	-0.0001
2	0.10	0.105	0.129	0.104	0.113	0.1022	-0.0105
3	0.30	0.184	0.192	0.140	0.172	0.1671	-0.0049
4	0.50	0.238	0.251	0.209	0.233	0.232	-0.0007
5	1.00	0.406	0.403	0.366	0.392	0.3943	0.0026
6	1.50	0.562	0.578	0.548	0.563	0.5566	-0.0061
7	2.00	0.708	0.735	0.700	0.714	0.7189	0.0046

**Gráfico N° 7** Absorbancia vs. Concentración de Fenol

La gráfica representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 41 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de Fenol para aguas limpias y residuales.





**Gráfico N° 8 Residuales para Fenol**

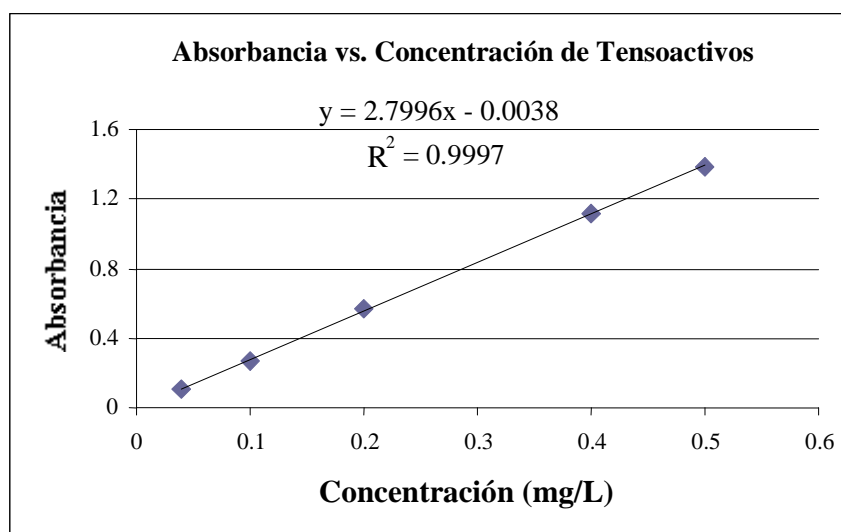
La gráfica N° 8 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### 4.3.2 Resultados para Tensoactivos.

La linealidad del método se determinó preparando 5 soluciones estándares con concentraciones de detergentes de 0.04, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.5 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

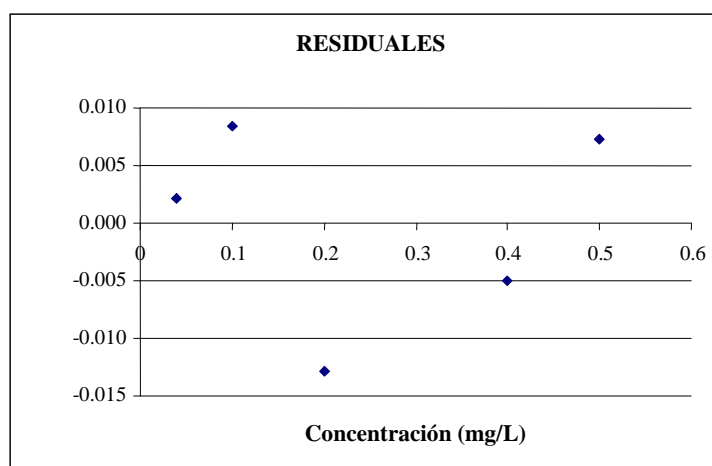
**Tabla 42** Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Tensoactivos

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
1	0.04	0.159	0.067	0.092	0.106	0.108	0.002
2	0.10	0.304	0.243	0.256	0.268	0.276	0.008
3	0.20	0.611	0.558	0.538	0.569	0.556	-0.013
4	0.40	1.161	1.102	1.100	1.121	1.116	-0.005
5	0.50	1.419	1.384	1.363	1.389	1.396	0.007



**Gráfico N° 9 Absorbancia vs. Concentración de Tensioactivos**

La gráfica representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 42 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de Detergentes para aguas limpias y residuales.



**Gráfico N° 10 Residuales para Tensioactivos**

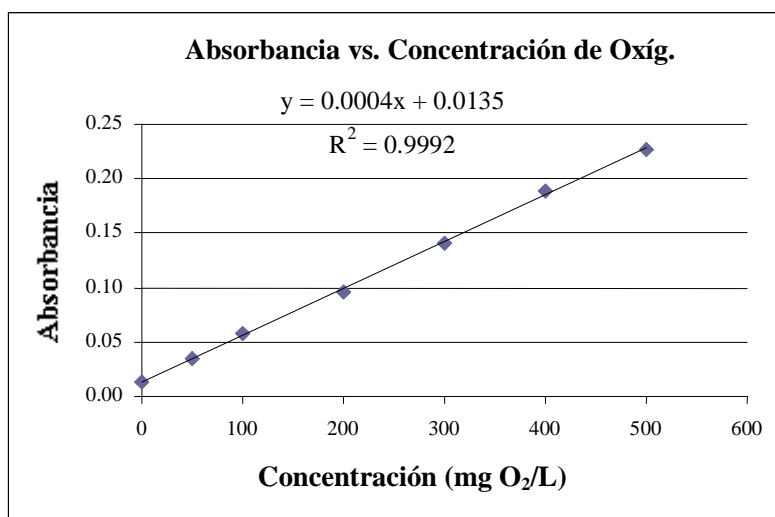
La gráfica N° 10 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

### 4.3.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de Talato de Potasio (KHP) de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 43** Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de DQO

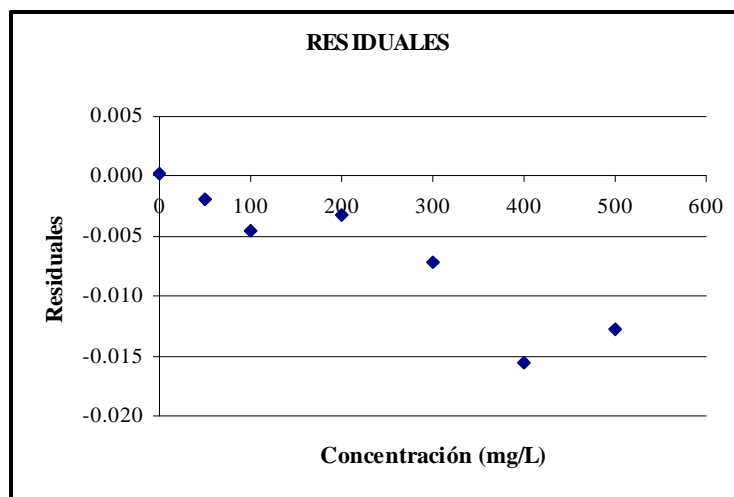
Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	1	2	3			
Blanco	0	0.010	0.015	0.015	0.01	0.014	0.0002
1	50	0.032	0.038	0.036	0.04	0.034	-0.0018
2	100	0.059	0.060	0.055	0.06	0.054	-0.0045
3	200	0.098	0.094	0.098	0.10	0.094	-0.0032
4	300	0.137	0.144	0.141	0.14	0.134	-0.0072
5	400	0.180	0.190	0.197	0.19	0.174	-0.0155
6	500	0.225	0.226	0.228	0.23	0.214	-0.0128



**Gráfico N° 11** Absorbancia vs. Concentración de Oxígeno

La gráfica representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 43 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia

versus la concentración durante el análisis de DQO para aguas limpias y residuales.



**Gráfico N° 12 Residuales para DQO**

La gráfica N° 12 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

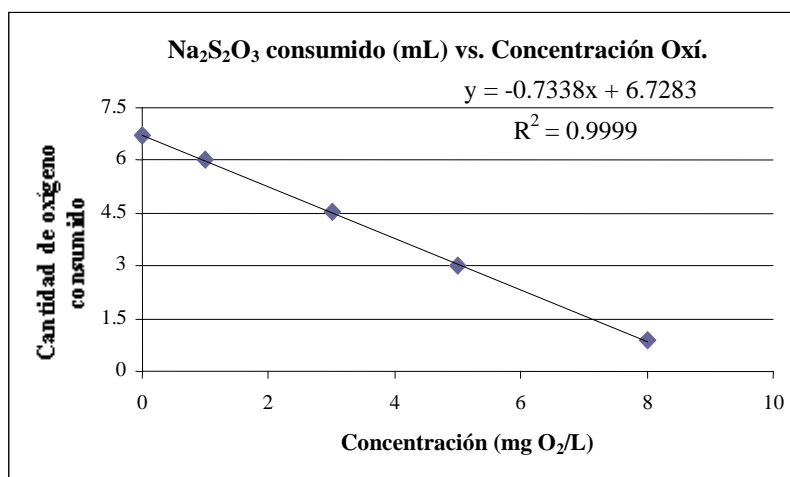
#### 4.3.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

La linealidad del método se determinó preparando 4 soluciones estándares con concentraciones de ácido glucosa-glutámico de 1, 3 ,5 y 8 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 44** Volumen de Tiosulfato de Sodio Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) para tres curvas de calibración de DBO<sub>5</sub>

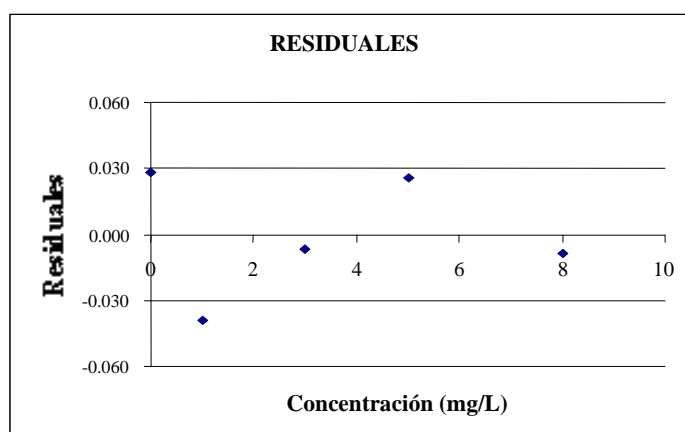
Concentración		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL)			Promedio	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	1	2	3			
Blanco	0	6.5	6.8	6.8	6.7	6.728	0.028
1	1	6.0	6.0	6.1	6.0	5.995	-0.039

2	3	4.5	4.5	4.6	4.5	4.527	-0.006
3	5	3.0	3.0	3.1	3.0	3.059	0.026
4	8	1.1	0.8	0.7	0.9	0.858	-0.009



**Gráfico N° 13 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración Oxígeno**

La gráfica representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 44 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de DBO<sub>5</sub> para aguas limpias y residuales.



**Gráfico N° 14 Residuales para DBO<sub>5</sub>**

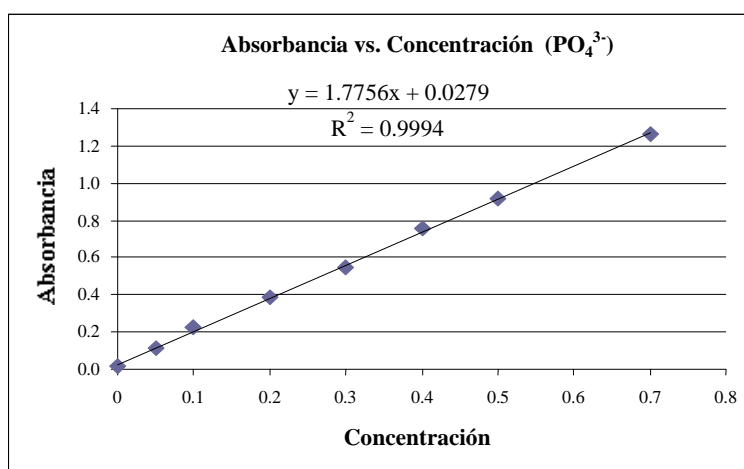
La gráfica N° 14 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### 4.3.5 Resultados para Fosfatos.

La linealidad del método se determinó preparando 7 soluciones estándares con concentraciones de fosfato monopotásico anhidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.7 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

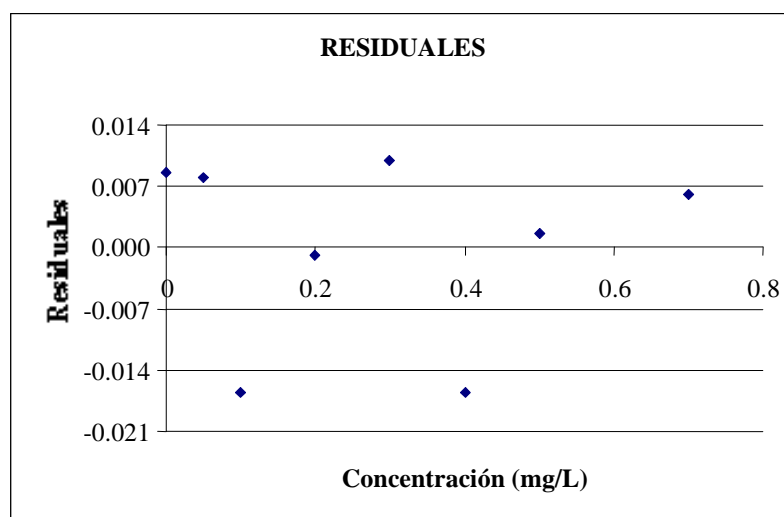
**Tabla 45** Datos de absorbancia para tres curvas de calibración de Fosfatos

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0	0.019	0.021	0.018	0.019	0.0279	0.009
1	0.05	0.107	0.11	0.109	0.109	0.11668	0.008
2	0.1	0.224	0.227	0.215	0.222	0.20546	-0.017
3	0.2	0.382	0.383	0.387	0.384	0.38302	-0.001
4	0.3	0.551	0.553	0.548	0.551	0.56058	0.010
5	0.4	0.755	0.757	0.752	0.755	0.73814	-0.017
6	0.5	0.915	0.917	0.91	0.914	0.9157	0.002
7	0.7	1.265	1.268	1.261	1.265	1.27082	0.006



**Gráfico N° 15** Absorbancia vs. Concentración ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

La gráfica representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 45 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de Fosfatos para aguas limpias y residuales.



**Gráfico N° 16 Residuales para Fosfatos**

La gráfica N° 16 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### **4.4 Resultados Exactitud**

##### **4.4.1 Resultados Veracidad**

###### **▪ Resultados para el Fenol.**

Para calcular la concentración conocida se utilizó factores de dilución, como ejemplo tomamos la absorbancia promedio de la concentración de 0.05 ppm, donde dicha concentración se la reemplaza en la curva de ajuste (curva promedio), la cuál, da un valor de 0.057 ppm.

Los factores de dilución serán tomados a partir de la solución madre de 1000 ppm y de la solución intermedia de 10 ppm:

$$f1 = 100 / 1;$$

Donde,

100 = representa el volumen al cuál se aforo dicha concentración,

1 = cantidad de la solución madre de 1000 ppm que se tomó en mL.

$$f2 = 50 / 0.25$$

Donde,

50 = representa el volumen al cuál se aforo dicha concentración,

0.25 = cantidad de la solución intermedia de 10 ppm se tomo en mL.

Entonces:

$$\text{concentración\_calcula} = \text{concentración en la curva de ajuste} * f1 * f2$$

$$\text{concentración\_calculada} = 0.057 * (100/1) * (50/0.25) = 1140$$

A partir de una concentración de Fenol conocida de 1000 ppm se calculó las siguientes concentraciones en función de cada solución estándar.

**Tabla 46. Porcentaje de error para Fenol**

Concentración Solución Estándar	Concentración calculada (ppm)
Concentración 0.05 ppm	1140.00
Concentración 0.10 ppm	1165.65
Concentración 0.30 ppm	1006.46
Concentración 0.50 ppm	996.96
Concentración 1.00 ppm	1000.14



Concentración 1.50 ppm	1002.83
Concentración 2.00 ppm	997.89
Promedio (mg/L)	1042.90
<b>% de error</b>	<b>4.29</b>

Reemplazando los datos de la Tabla 47 en la ecuación (3) se tiene

$$\% \text{ de error} = \frac{1042.90 - 1000}{1000} \times 100 = 4.29\%$$

▪ **Resultados para el Tensoactivos.**

**Tabla 47 Porcentaje de error para Tensoactivos**

Concentración Solución Estándar	Concentración calculada (ppm)
Concentración 0.04 ppm	1004.70
Concentración 0.10 ppm	972.30
Concentración 0.20 ppm	1010.66
Concentración 0.40 ppm	1009.97
Concentración 0.50 ppm	993.05
Promedio (mg/L)	998.14
<b>% de error</b>	<b>-0.18</b>

▪ **Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO).**

**Tabla 48 Porcentaje de error para DQO**

Concentración Solución Estándar	Concentración calculada (ppm)
Concentración 50 ppm	555.00
Concentración 100 ppm	538.75
Concentración 200 ppm	521.25
Concentración 300 ppm	532.50
Concentración 400 ppm	540.94
Concentración 500 ppm	536.25
Promedio (mg/L)	537.45
<b>% de error</b>	<b>7.49</b>

- **Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>)**

**Tabla 49. Porcentaje de error para DBO<sub>5</sub>**

Concentración Solución Estándar	Concentración calculada (ppm)
Concentración 1 ppm	900.68
Concentración 3 ppm	981.22
Concentración 5 ppm	1006.28
Concentración 8 ppm	1001.73
Promedio (mg/L)	972.48
<b>% de error</b>	<b>-2.75</b>

- **Resultados para Fosfatos**

**Tabla 50. Porcentaje de error para Fosfatos**

Concentración Solución Estándar	Concentración calculada (ppm)
Concentración 0.05 ppm	47.82
Concentración 0.10 ppm	53.88
Concentración 0.20 ppm	50.49
Concentración 0.30 ppm	49.13
Concentración 0.40 ppm	51.26
Concentración 0.50 ppm	49.81
Concentración 0.70 ppm	49.73
Promedio (mg/L)	50.30
<b>% de error</b>	<b>0.61</b>

#### 4.4.2 Resultados para la determinación de la Precisión

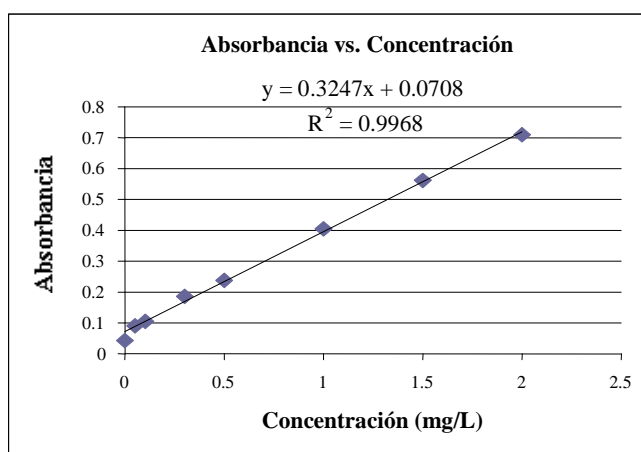
- **Resultados para el Fenol.**

##### Lectura 1

**Tabla 51** Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de Fenol

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.043	0.0708	0.00077284
0.05	0.09	0.087035	8.79122E-06

0.1	0.105	0.10327	2.9929E-06
0.3	0.184	0.16821	0.000249324
0.5	0.238	0.23315	2.35225E-05
1	0.406	0.3955	0.00011025
1.5	0.562	0.55785	1.72225E-05
2	0.708	0.7202	0.00014884



**Gráfico 17. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de Fenol**

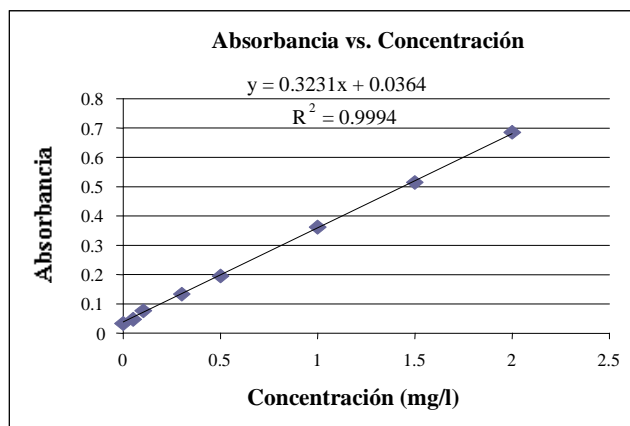
Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

Reemplazando los datos de la tabla 53 en la ecuación (5) se tiene que:  $S_r = 0.015$

## Lectura 2

**Tabla 52** Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de Fenol

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.031	0.0364	0.00002916
0.05	0.05	0.052555	6.52803E-06
0.1	0.078	0.06871	8.63041E-05
0.3	0.133	0.13333	1.089E-07
0.5	0.197	0.19795	9.025E-07
1	0.364	0.3595	0.00002025
1.5	0.512	0.52105	8.19025E-05
2	0.687	0.6826	1.936E-05



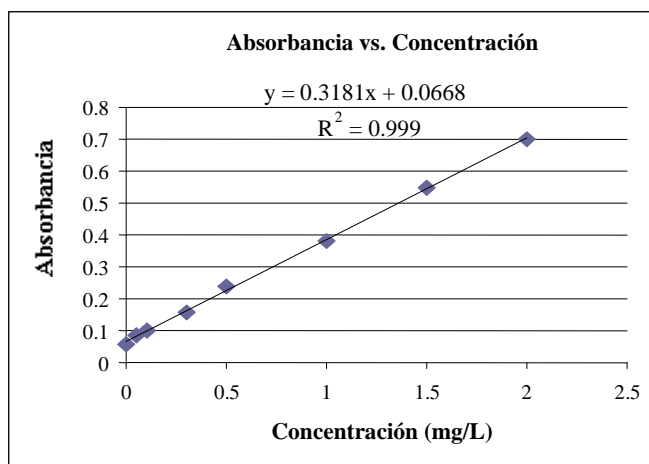
**Gráfico 18. Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de Fenol**

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.0064$

### Lectura 3

**Tabla 53** Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de Fenol

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.056	0.0668	0.00011664
0.05	0.087	0.082705	1.8447E-05
0.1	0.101	0.09861	5.7121E-06
0.3	0.157	0.16223	2.73529E-05
0.5	0.239	0.22585	0.000172923
1	0.381	0.3849	1.521E-05
1.5	0.547	0.54395	9.3025E-06
2	0.7	0.703	9E-06



**Gráfico 19. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de Fenol**

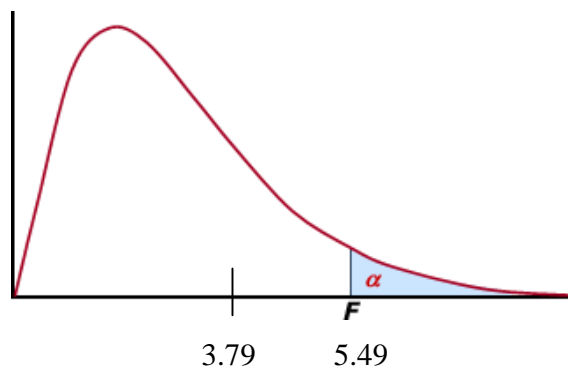
Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $S_r = 0.0079$

### Test de Fisher

Se calcula el  $F_{exp}$  reemplazando los valores  $S_r$  en la ecuación (4), así por ejemplo para la comparación de la lectura 1 y 2 :

$$F_{exp} = \frac{0.015^2}{0.0064^2} = 5.49$$

Cuando se comparan la curva No.1 y la curva No.2 se obtiene una  $F_{exp}$  igual a 5.49 mientras que la  $F_{tab}$  es igual a 3.79, tal como se ilustra en la figura N° 12.



**Figura N° 12 Ley de Fisher – Snedecor**

**Tabla 54** Test de Fisher para Fenol

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.015	5.49	3.79
	0.0064		
1/3	0.015	3.61	3.79
	0.0079		
2/3	0.0064	1.52	3.79
	0.0079		

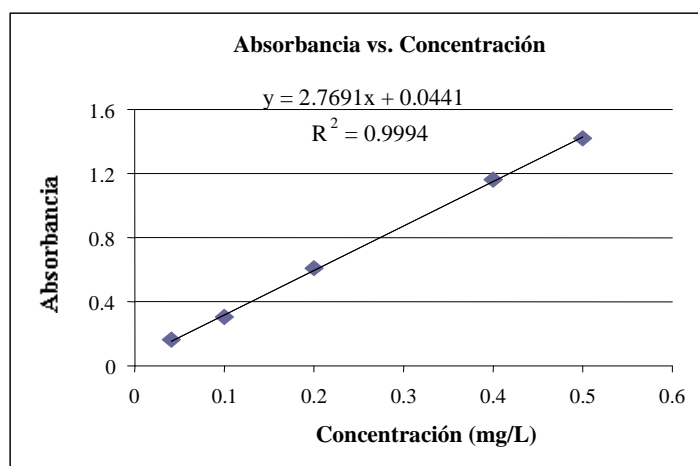
Para el primer caso el  $F_{exp} > F_{tab}$ , se confirma la hipótesis alternativa, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando; mientras que en los otros dos casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

▪ **Resultados para Detergentes.**

**Lectura 1**

**Tabla 55** Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de Tensoactivos

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.04	0.159	0.1549	0.000017
0.1	0.304	0.3210	0.000289
0.2	0.611	0.5979	0.000171
0.4	1.161	1.1517	0.000086
0.5	1.419	1.4287	0.000093



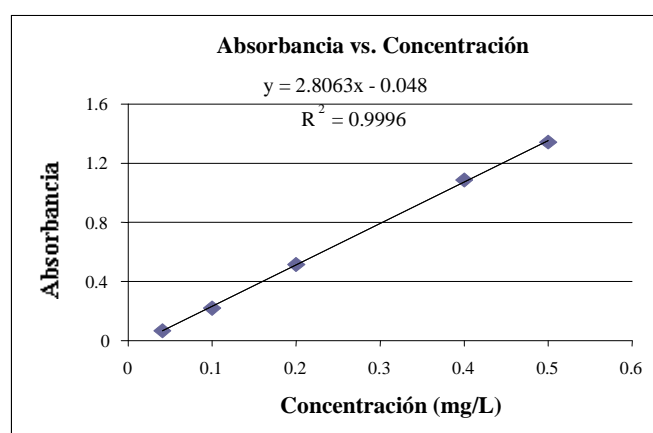
**Gráfico 20.** Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de Tensioactivos

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $S_r = 0.015$

## Lectura 2

**Tabla 56** Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de Tensioactivos

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.04	0.068	0.0643	0.000014
0.1	0.222	0.2326	0.000113
0.2	0.517	0.5133	0.000014
0.4	1.089	1.0745	0.000210
0.5	1.344	1.3552	0.000124



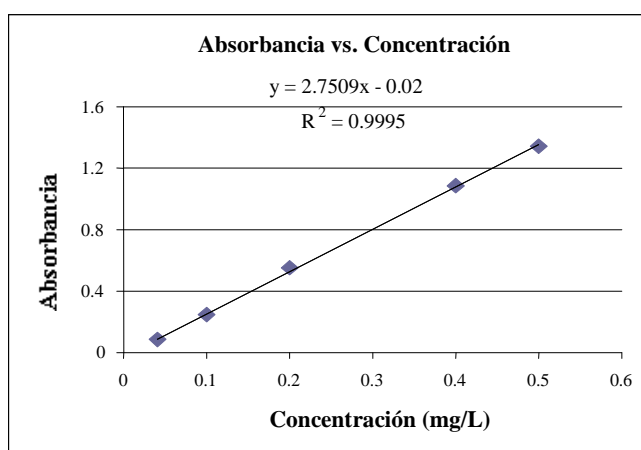
**Gráfico 21.** Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de Tensioactivos

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $Sr = 0.013$

### Lectura 3

**Tabla 57** Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de Tensoactivos

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.04	0.082	0.0900	0.000065
0.1	0.249	0.2551	0.000037
0.2	0.548	0.5302	0.000318
0.4	1.088	1.0804	0.000058
0.5	1.344	1.3555	0.000131



**Gráfico 22.** Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de Tensoactivos

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $Sr = 0.014$

### Test de Fisher

**Tabla 58** Test de Fisher para Tensoactivos

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.015	1.33	6.39
	0.013		
1/3	0.015	1.15	6.39
	0.014		
2/3	0.013	1.16	6.39
	0.014		



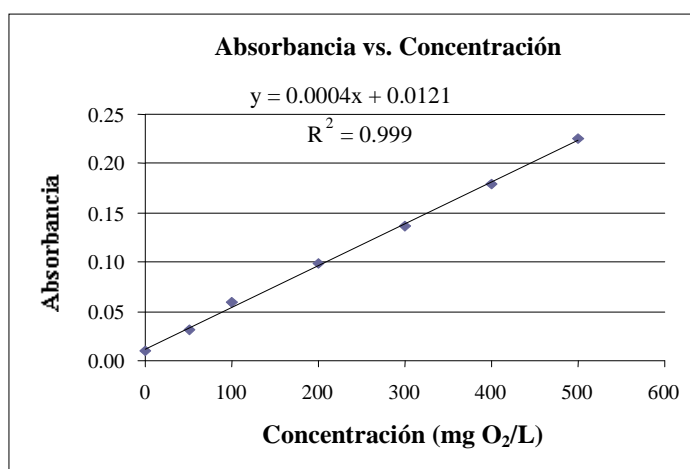
Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

▪ **Resultados para la Demanda Química de Oxígeno (DQO).**

**Lectura 1**

**Tabla 59** Datos de absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de Oxígeno

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.010	0.012	0.00000441
50	0.032	0.032	1E-08
100	0.059	0.052	0.00004761
200	0.098	0.092	0.00003481
300	0.137	0.132	2.401E-05
400	0.180	0.172	6.241E-05
500	0.225	0.212	0.00016641



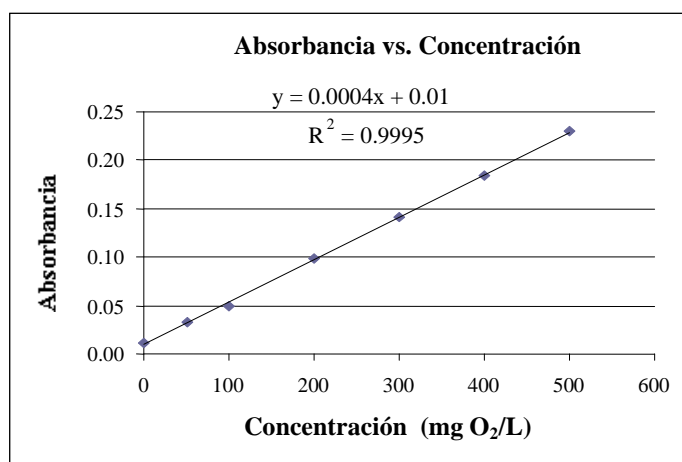
**Gráfico 23.** Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de Oxígeno

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $S_r = 0.0082$

**Lectura 2**

**Tabla 60** Datos de absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de Oxígeno

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.012	0.01	0.000004
50	0.033	0.03	9E-06
100	0.050	0.05	0
200	0.098	0.09	6.4E-05
300	0.142	0.13	0.000144
400	0.185	0.17	0.000225
500	0.230	0.21	0.0004



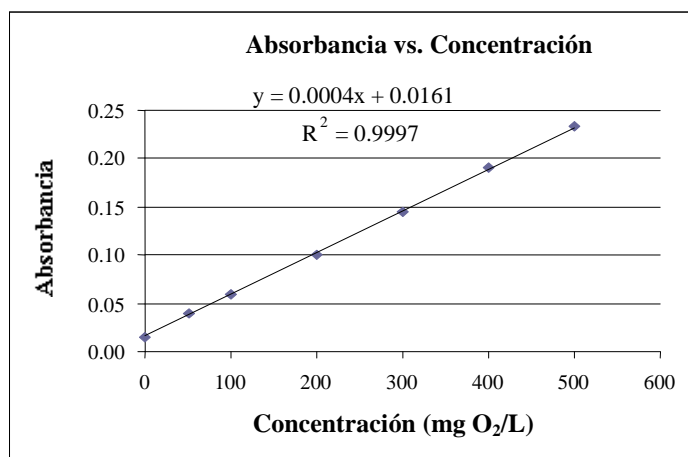
**Gráfico 24.** Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de Oxígeno

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.013$

### Lectura 3

**Tabla 61** Datos de absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de Oxígeno

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.015	0.016	0.00000121
50	0.040	0.036	0.00001521
100	0.060	0.056	0.00001521
200	0.101	0.096	0.00002401
300	0.145	0.136	7.921E-05
400	0.190	0.176	0.00019321
500	0.233	0.216	0.00028561



**Gráfico 25. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de Oxígeno**

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $S_r = 0.011$

### Test de Fisher

**Tabla 62** Test de Fisher para DQO

Determinación	$S_r$	$F_{exp}$	$F_{tab}$
1/2	0.0082	2.51	4.28
	0.013		
1/3	0.0082	1.80	4.28
	0.011		
2/3	0.013	1.40	4.28
	0.011		

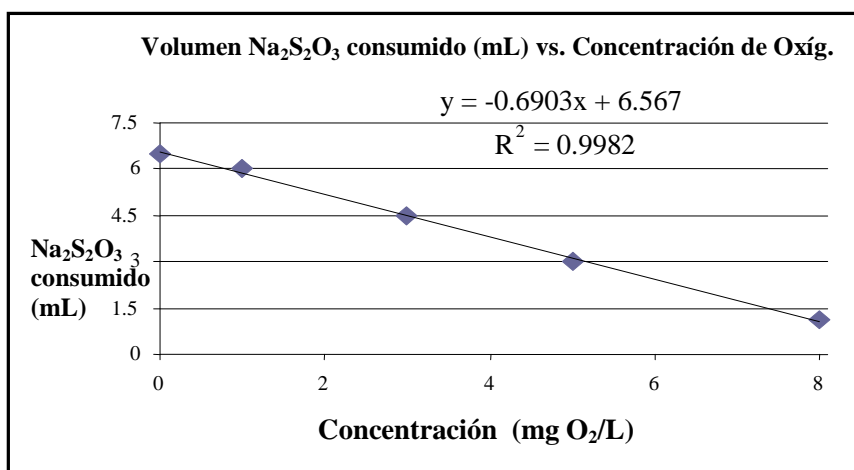
Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

- **Resultados para la Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).**

### Lectura 1

**Tabla 63** Datos de la lectura 1 del Volumen de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración de Oxígen.

Concentración (mg/L)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL)	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	6.5	6.567	0.004489
1	6	5.8767	0.01520289
3	4.5	4.4961	1.521E-05
5	3	3.1155	0.01334025
8	1.1	1.0446	0.00306916



**Gráfico 26.** Volumen de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) de la lectura 1 vs. Concentración de Oxígeno

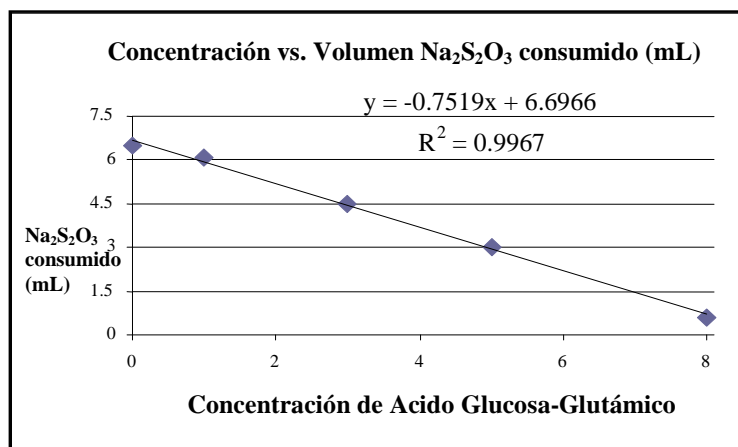
Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal: **Sr** = 0.110

### Lectura 2

**Tabla 64** Datos de la lectura 2 del Volumen de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) vs. Concentración de O<sub>2</sub>

Concentración (mg/L)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> consumido (mL)	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	6.5	6.6966	0.03865156
1	6.1	5.9447	0.02411809
3	4.5	4.4409	0.00349281

5	3	2.9371	0.00395641
8	0.6	0.6814	0.00662596



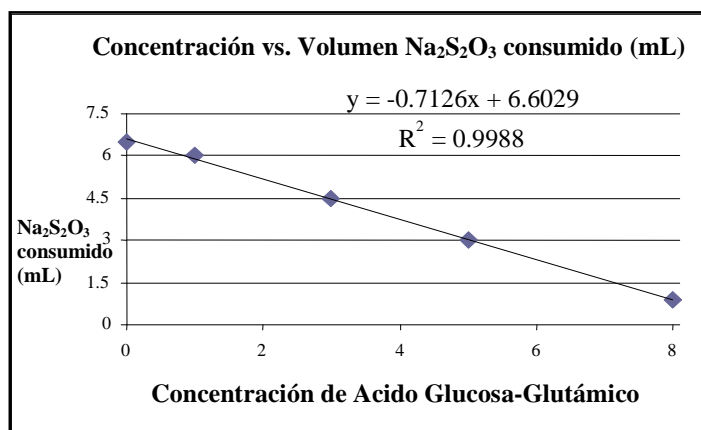
**Gráfico 27. Volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido (mL) de la lectura 2 vs. Concentración de O Oxígeno**

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.160$

### Lectura 3

**Tabla 65** Datos de la lectura3 del Volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido (mL) vs. Concentración de  $\text{O}_2$

Concentración (mg/L)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido (mL)	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	6.5	6.6029	0.01058841
1	6	5.8903	0.01203409
3	4.5	4.4651	0.00121801
5	3	3.0399	0.00159201
8	0.9	0.9021	4.41E-06



**Gráfico 28.** Volumen de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido (mL) de la lectura 3 vs. Concentración de Oxígeno

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal:  $S_r = 0.092$

### Test de Fisher

**Tabla 66** Test de Fisher para DBO<sub>5</sub>

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.110	2.12	6.39
	0.160		
1/3	0.110	1.43	6.39
	0.092		
2/3	0.160	3.02	6.39
	0.092		

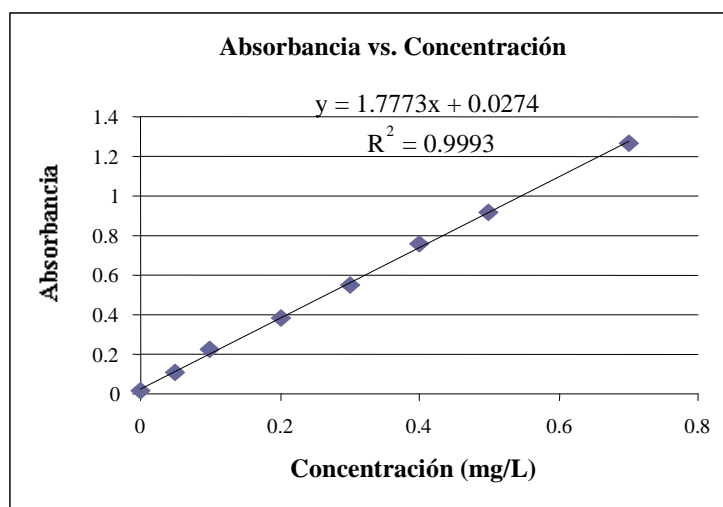
Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

### ▪ Resultados para Fosfatos.

#### Lectura 1

**Tabla 67** Datos de Absorbancia de la lectura 1 vs. Concentración de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.019	0.027	0.00007056
0.05	0.107	0.116	8.58402E-05
0.1	0.224	0.205	0.000356077
0.2	0.382	0.383	7.396E-07
0.3	0.551	0.561	9.19681E-05
0.4	0.755	0.738	0.000278222
0.5	0.915	0.916	1.1025E-06
0.7	1.265	1.272	4.23801E-05



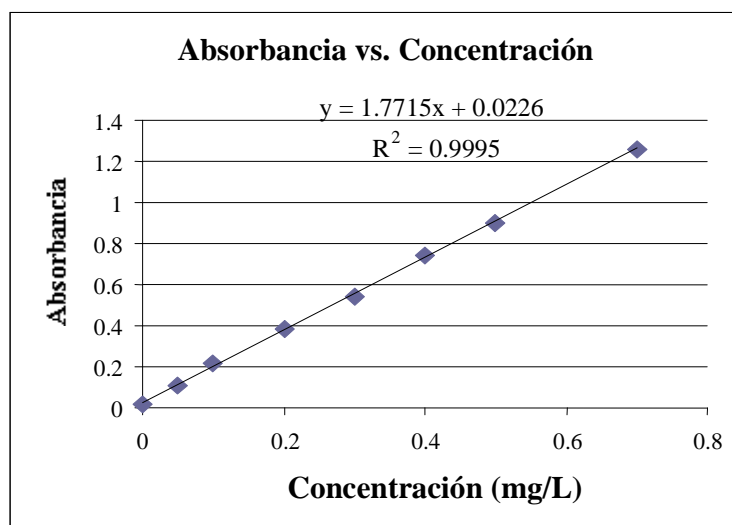
**Gráfico 29. Absorbancias de la lectura 1 vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$**

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.012$

## Lectura 2

**Tabla 68** Datos de Absorbancia de la lectura 2 vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.014	0.023	0.00007396
0.05	0.107	0.111	1.74306E-05
0.1	0.213	0.200	0.000175562
0.2	0.381	0.377	1.681E-05
0.3	0.544	0.554	0.000101002
0.4	0.745	0.731	0.00019044
0.5	0.902	0.908	4.03225E-05
0.7	1.261	1.263	2.7225E-06



**Gráfico 30. Absorbancias de la lectura 2 vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$**

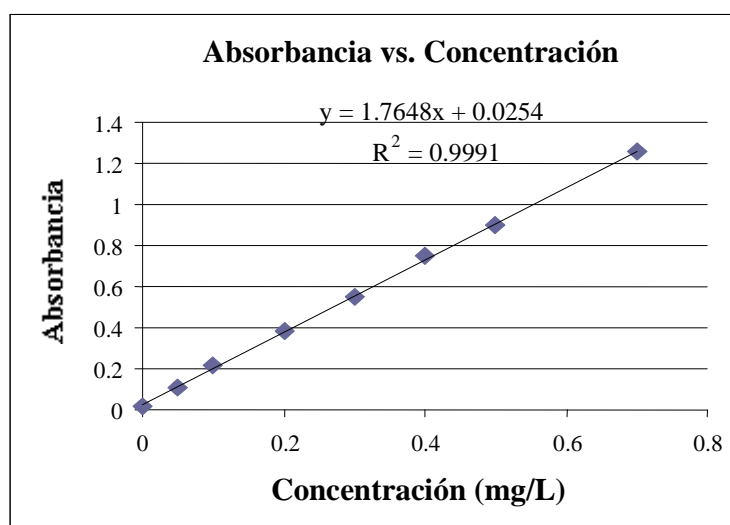
Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.010$

### Lectura 3

**Tabla 69** Datos de Absorbancia de la lectura 3 vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.015	0.025	0.00010816
0.05	0.105	0.114	7.46496E-05
0.1	0.22	0.202	0.000328334
0.2	0.38	0.378	2.6896E-06
0.3	0.547	0.555	6.14656E-05
0.4	0.753	0.731	0.000470022
0.5	0.897	0.908	0.00011664
0.7	1.257	1.261	1.41376E-05





**Gráfico 31. Absorbancias de la lectura 3 vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$**

Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal  $S_r = 0.014$

### Test de Fisher

**Tabla 70** Test de Fisher para Fosfatos

Lectura	$S_r$	$F_{exp}$	$F_{tab}$
1/2	0.012	1.44	3.79
	0.010		
1/3	0.012	1.36	3.79
	0.014		
2/3	0.010	1.96	3.79
	0.014		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

## 4.5 Elaboración de Gráficos de control

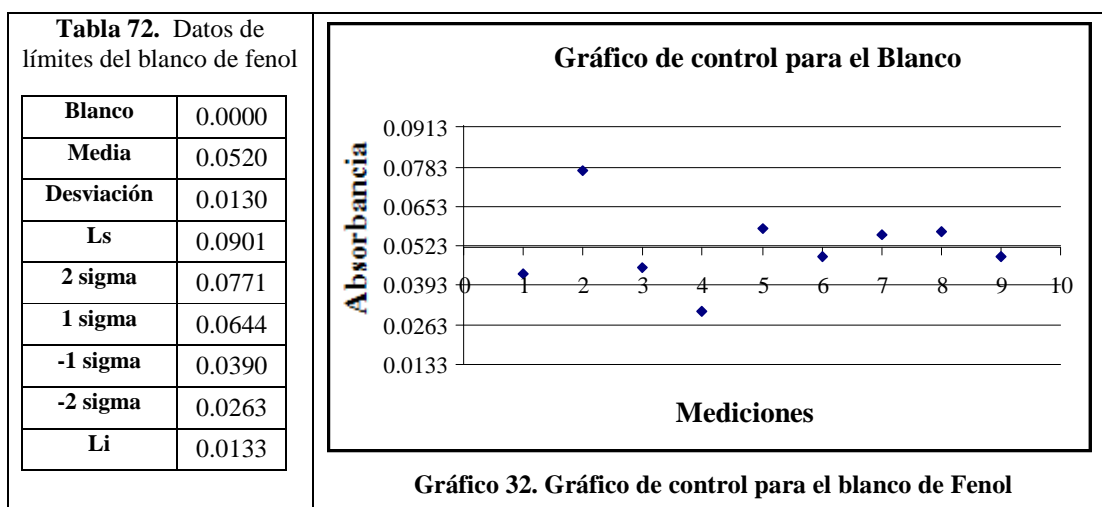
### 4.5.1 Resultados para Fenol.

Las gráficas de control para el Fenol se determinaron preparando 7 soluciones estándares con concentraciones de fenol de 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 y 2 mg/L (ppm) más el blanco, realizando nueve réplicas en cada caso, que se representan en la siguiente tabla:

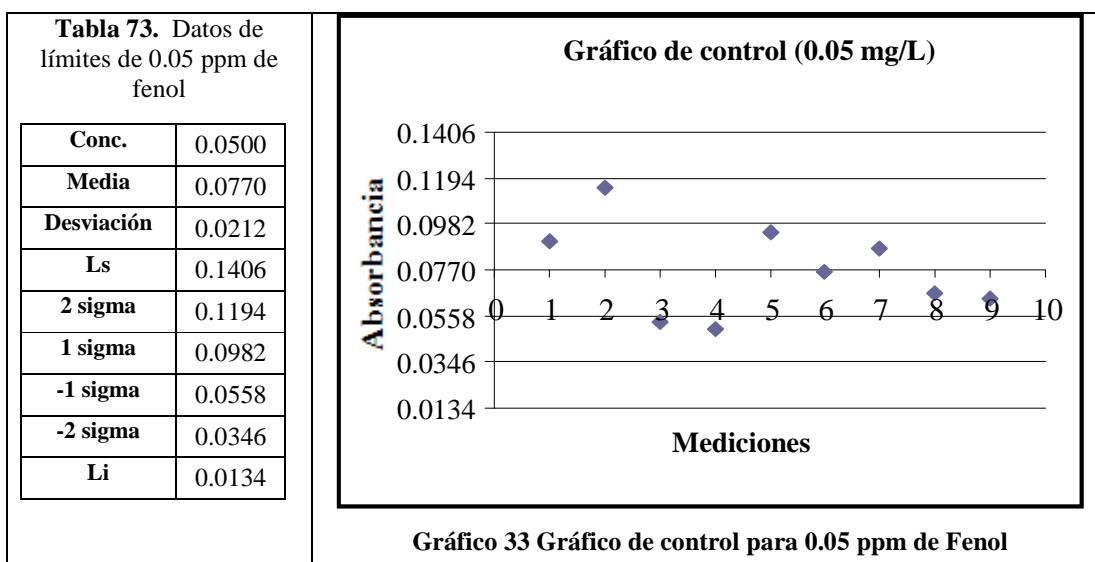
**Tabla 71** Datos de Absorbancia vs. Concentración de Fenol

No.	Concentración (mg/L)	Absorbancia									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Blanco	0.00	0.043	0.077	0.045	0.031	0.058	0.049	0.056	0.057	0.049	0.052	0.013
1	0.05	0.090	0.115	0.053	0.050	0.094	0.076	0.087	0.066	0.064	0.077	0.021
2	0.10	0.105	0.129	0.104	0.078	0.108	0.094	0.101	0.075	0.073	0.096	0.018
3	0.30	0.184	0.192	0.140	0.133	0.154	0.164	0.157	0.135	0.139	0.155	0.021
4	0.50	0.238	0.251	0.209	0.197	0.228	0.225	0.239	0.188	0.186	0.218	0.092
5	1.00	0.406	0.403	0.366	0.364	0.386	0.384	0.381	0.355	0.353	0.378	0.019
6	1.50	0.562	0.578	0.548	0.512	0.557	0.541	0.547	0.486	0.511	0.538	0.029
7	2.00	0.708	0.735	0.700	0.687	0.706	0.696	0.700	0.645	0.673	0.694	0.025

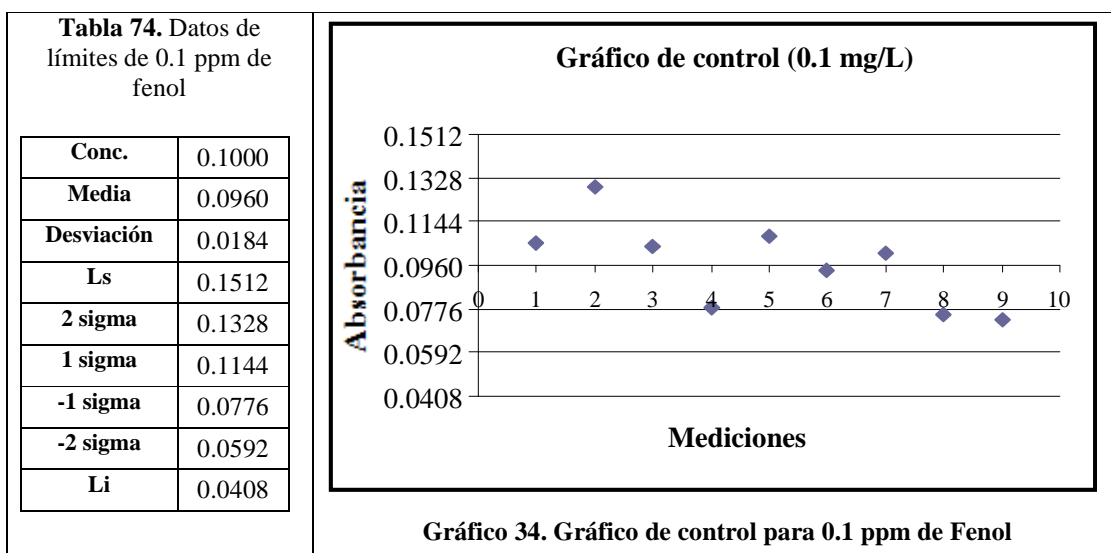
**Tabla de datos y gráfico de control para el blanco de Fenol**



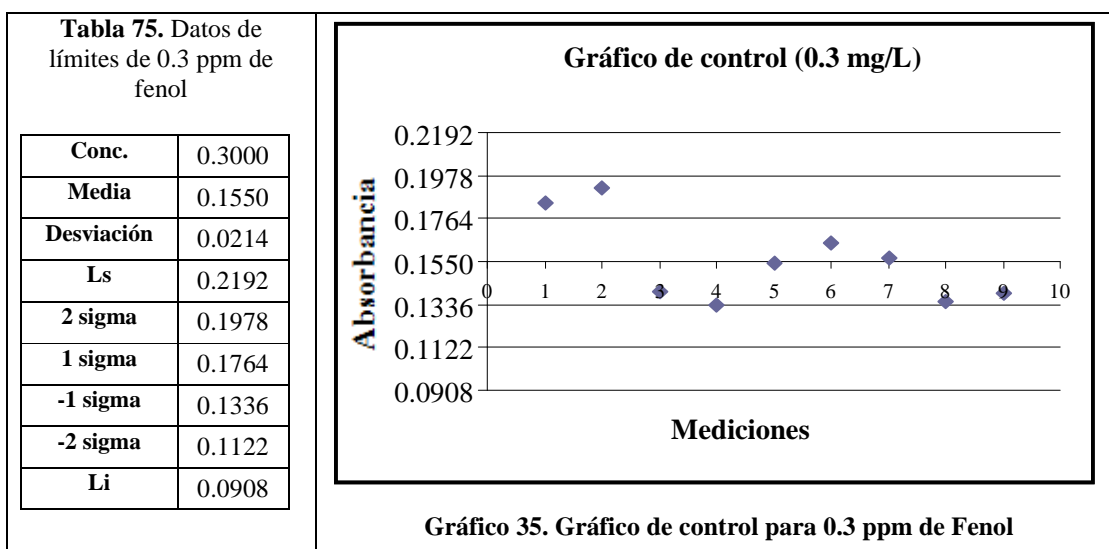
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.05 mg/L de Fenol**



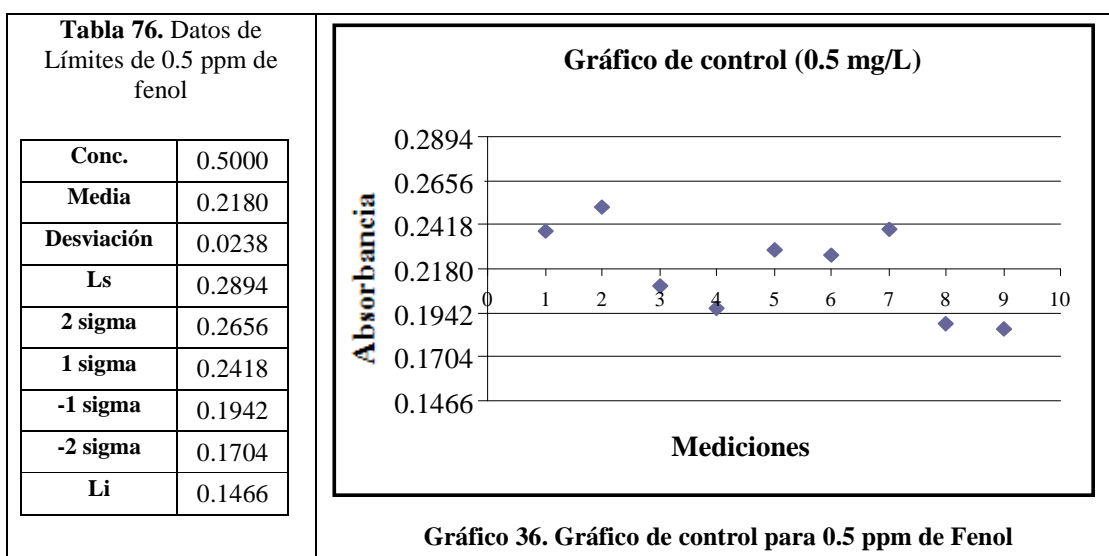
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.1 mg/L de Fenol.**



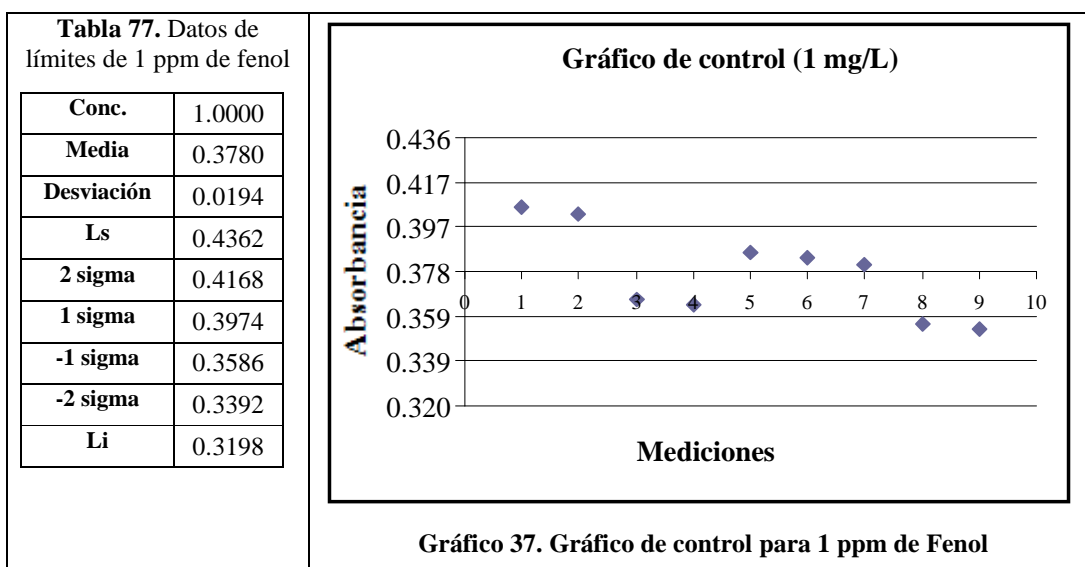
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.3 mg/L de Fenol.**



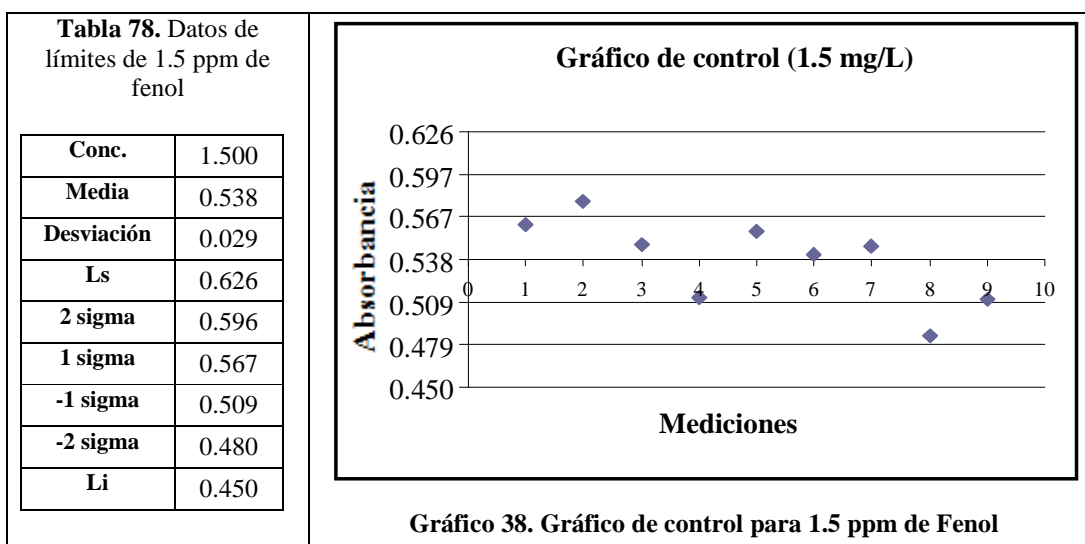
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.5 mg/L de Fenol.**



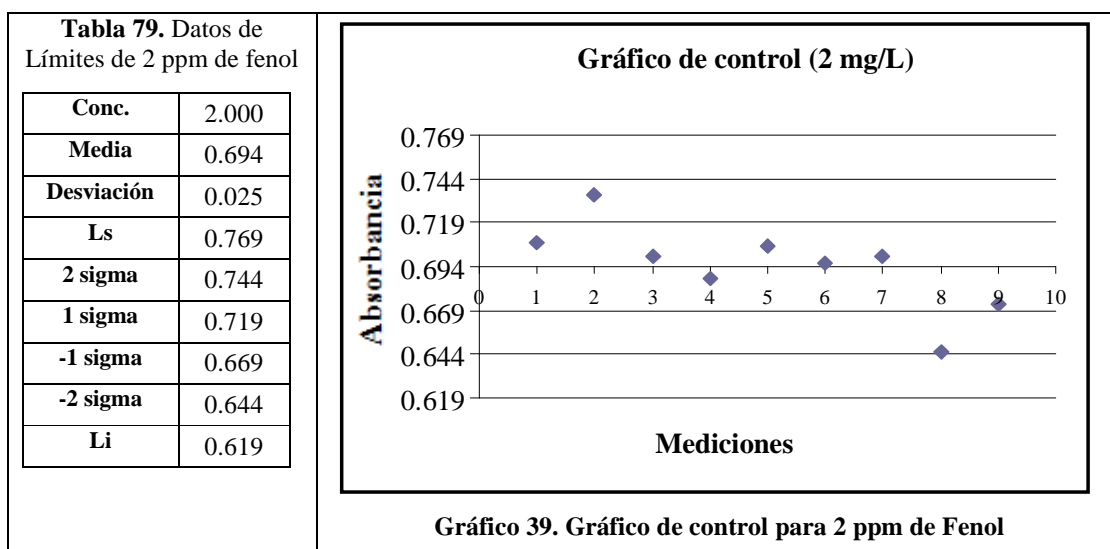
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 1 mg/L de Fenol.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 1.5 mg/L de Fenol.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 2 mg/L de Fenol.**



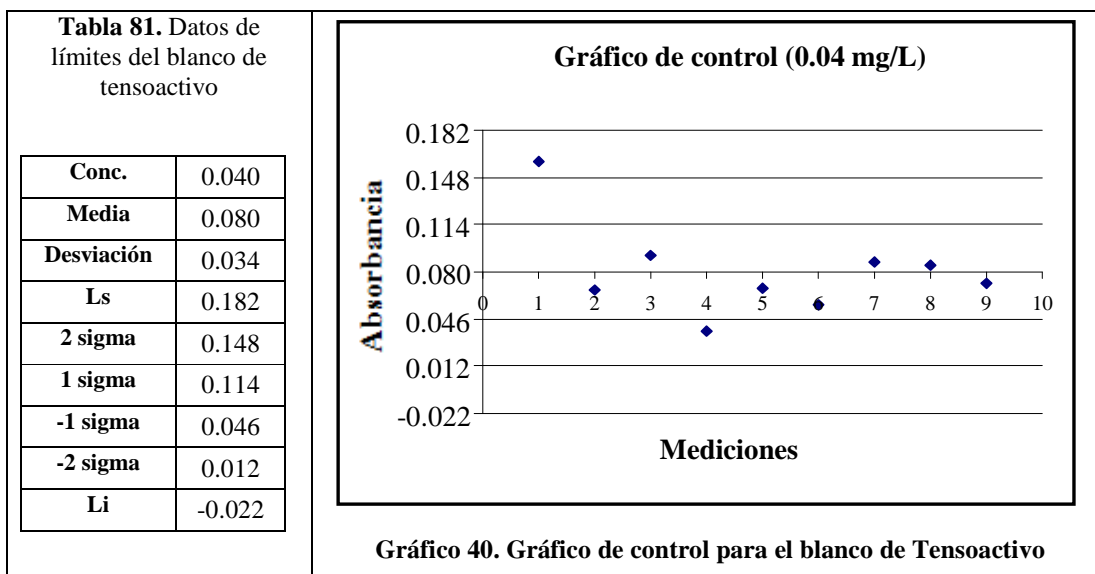
#### 4.5.2 Resultados para Tensioactivos.

Las gráficas de control para tensioactivos se determinaron preparando 5 soluciones estándares con concentraciones de tensioactivos de 0.04, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.5 mg/L (ppm) más el blanco, realizando nueve réplicas en cada caso, que se representan en la siguiente tabla:

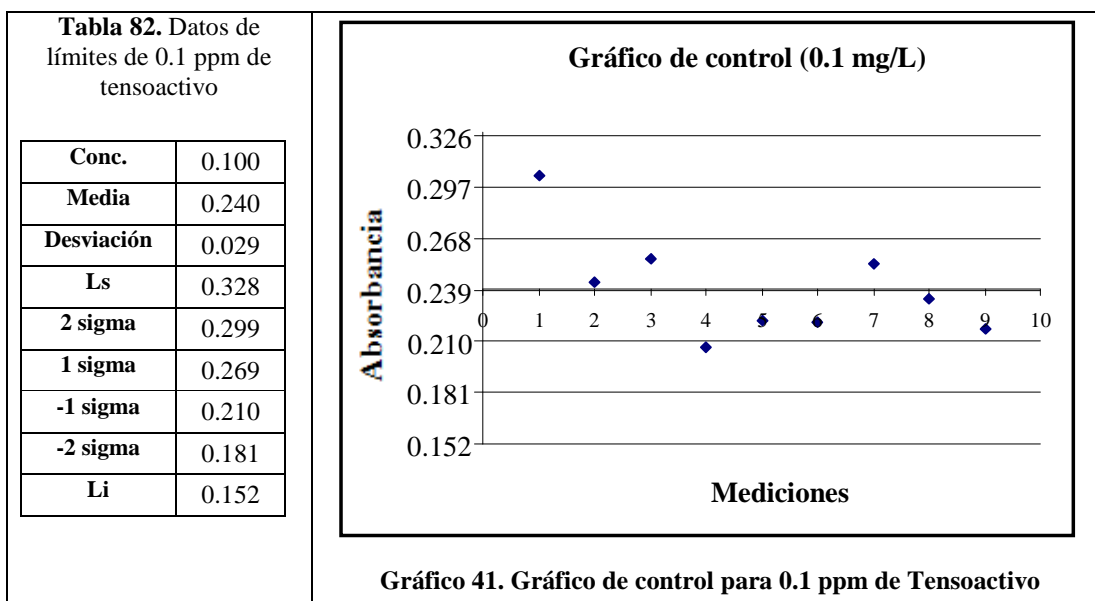
**Tabla 80** Datos de Absorbancia vs. Concentración de tensioactivos.

No.	Concentración (mg/L)	Absorbancia									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	0.04	0.159	0.067	0.092	0.037	0.068	0.056	0.087	0.085	0.072	0.080	0.03402
2	0.10	0.304	0.243	0.256	0.207	0.222	0.221	0.254	0.234	0.217	0.240	0.02936
3	0.20	0.611	0.558	0.538	0.494	0.517	0.510	0.553	0.511	0.505	0.533	0.03659
4	0.40	1.161	1.102	1.100	1.059	1.089	1.070	1.093	1.100	1.101	1.097	0.02830
5	0.50	1.419	1.384	1.363	1.337	1.344	1.318	1.349	1.327	1.362	1.270	0.03098

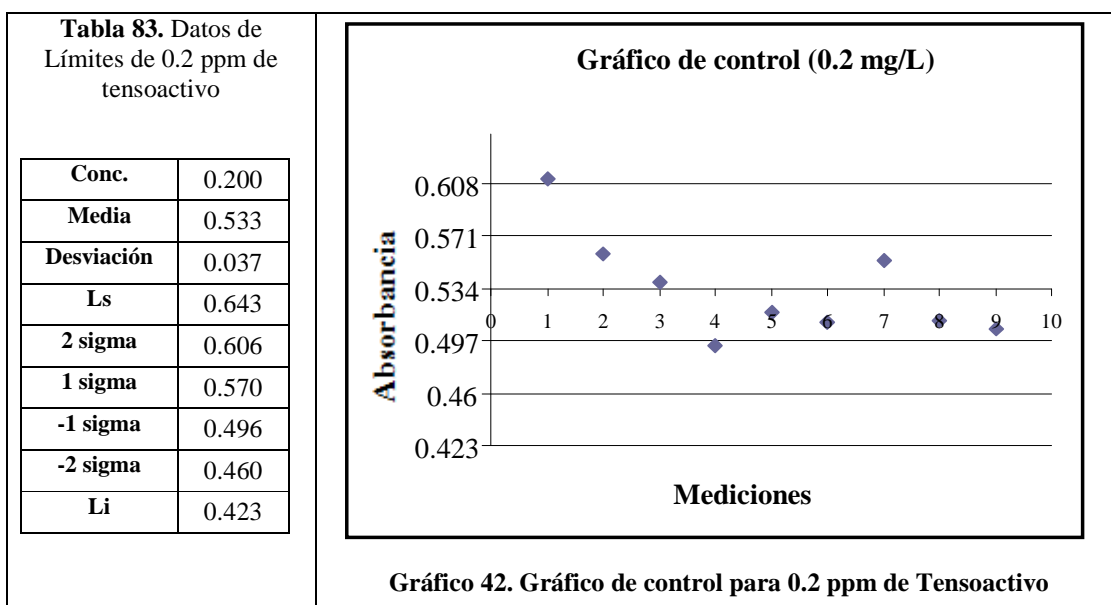
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.04 mg/L de Tensoactivo.**



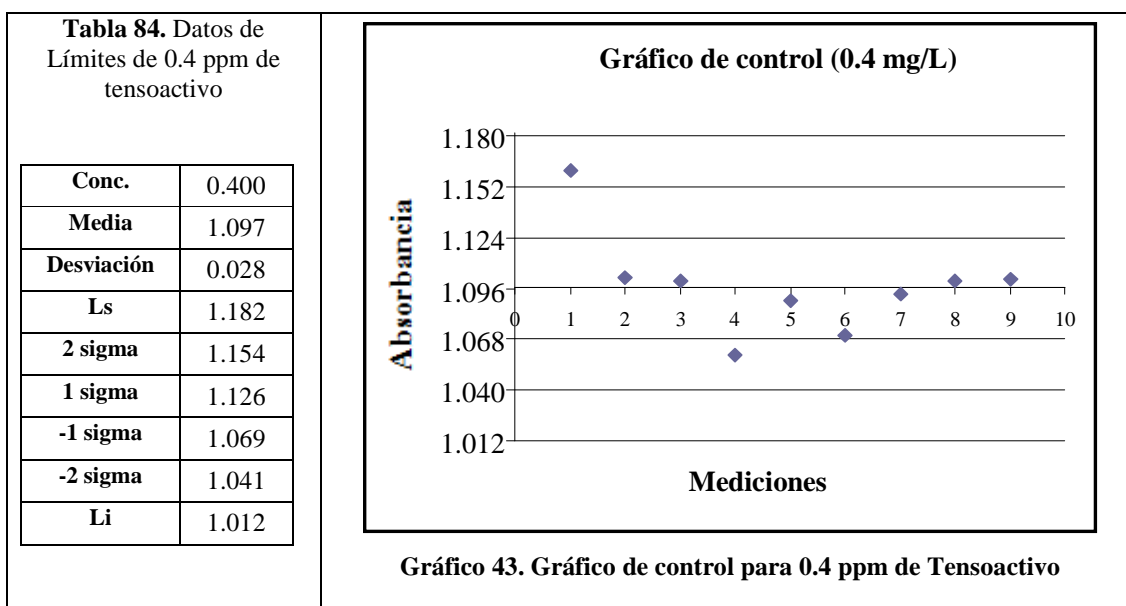
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.1 mg/L de Tensoactivo.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.2 mg/L de Tensoactivo.**

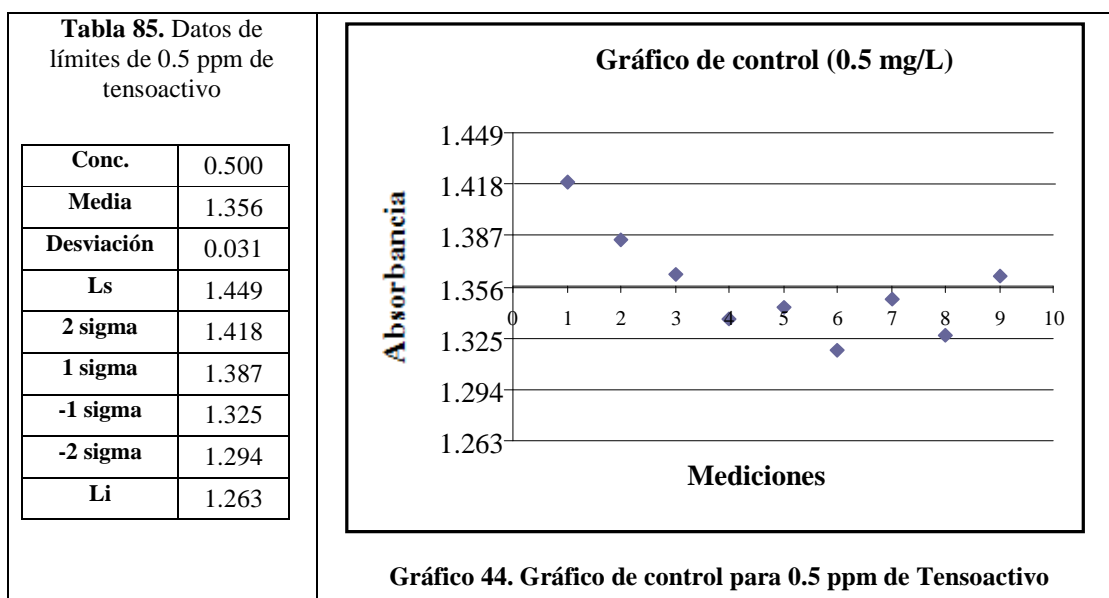


**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.4 mg/L de Tensoactivo.**





**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.5 mg/L de Tensoactivo.**



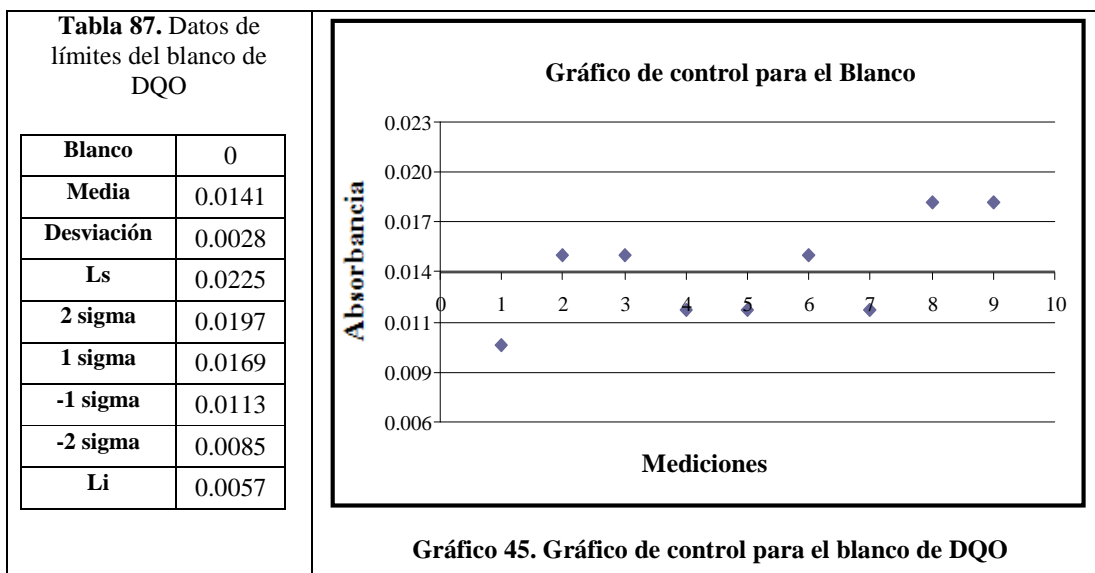
#### 4.5.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Las gráficas de control para DQO se determinaron preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de KHP de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L (ppm) más el blanco, realizando nueve réplicas en cada caso, que se representan en la siguiente tabla:

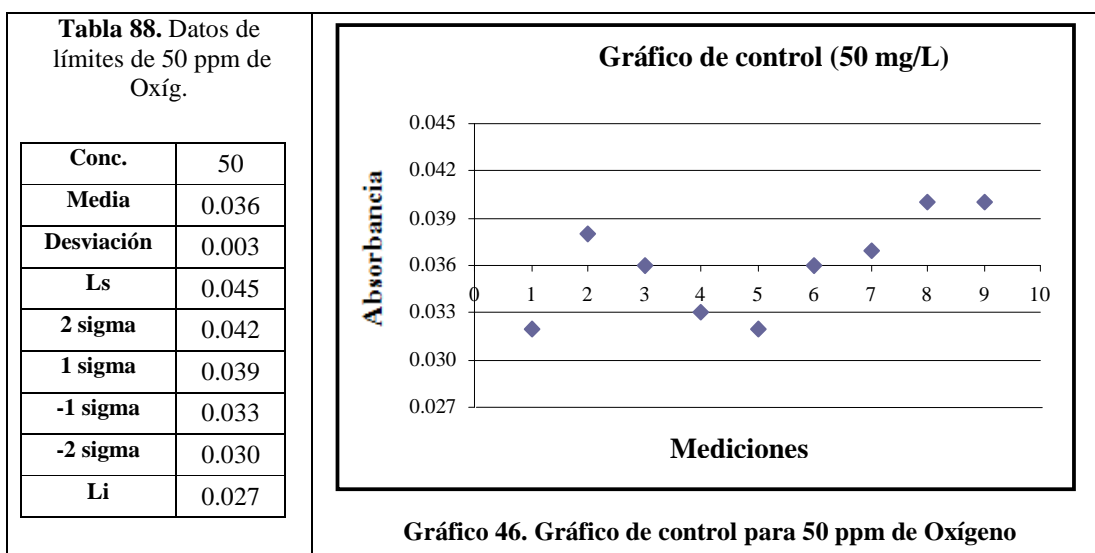
**Tabla 86** Datos de Absorbancia vs. Concentración de Oxígeno

No.	Concentración (mg/L)	Absorbancia									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Blanco	0	0.010	0.015	0.015	0.012	0.012	0.015	0.012	0.018	0.018	0.014	0.003
1	50	0.032	0.038	0.036	0.033	0.032	0.036	0.037	0.040	0.040	0.036	0.003
2	100	0.059	0.060	0.055	0.050	0.051	0.057	0.058	0.062	0.060	0.057	0.004
3	200	0.098	0.094	0.098	0.098	0.097	0.095	0.094	0.100	0.101	0.097	0.002
4	300	0.137	0.144	0.141	0.142	0.144	0.139	0.136	0.146	0.145	0.142	0.004
5	400	0.180	0.190	0.197	0.185	0.189	0.182	0.181	0.188	0.190	0.187	0.005
6	500	0.225	0.226	0.228	0.230	0.227	0.227	0.229	0.230	0.233	0.228	0.002

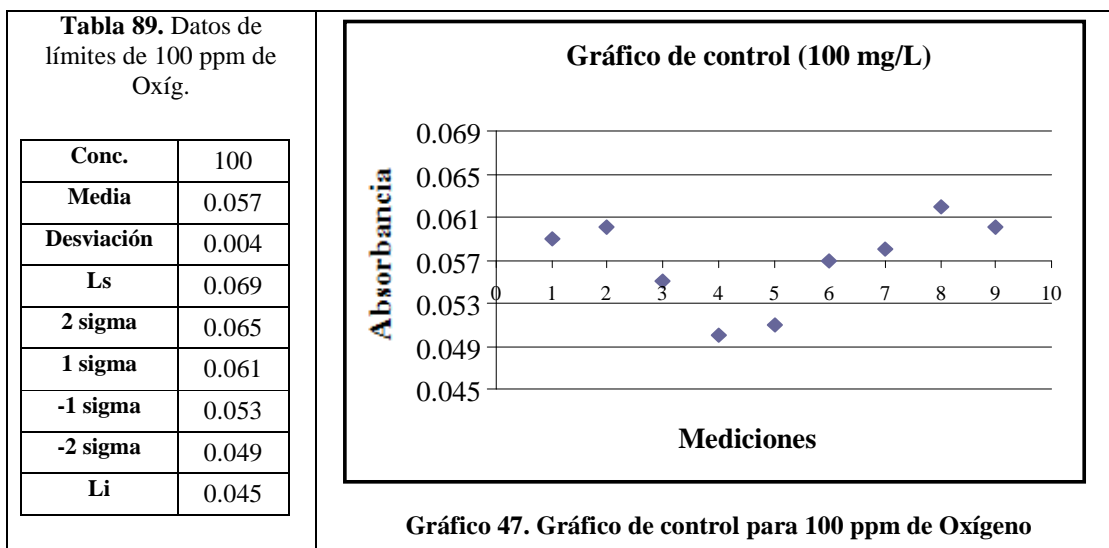
### Tabla de datos y gráfico de control para el Blanco



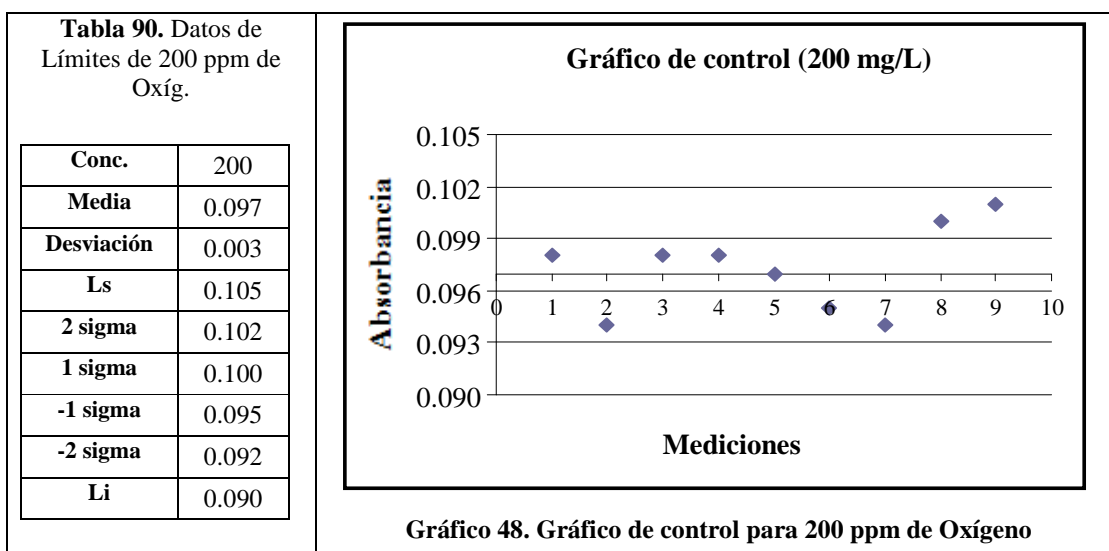
### Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 50 mg/L de KHP.



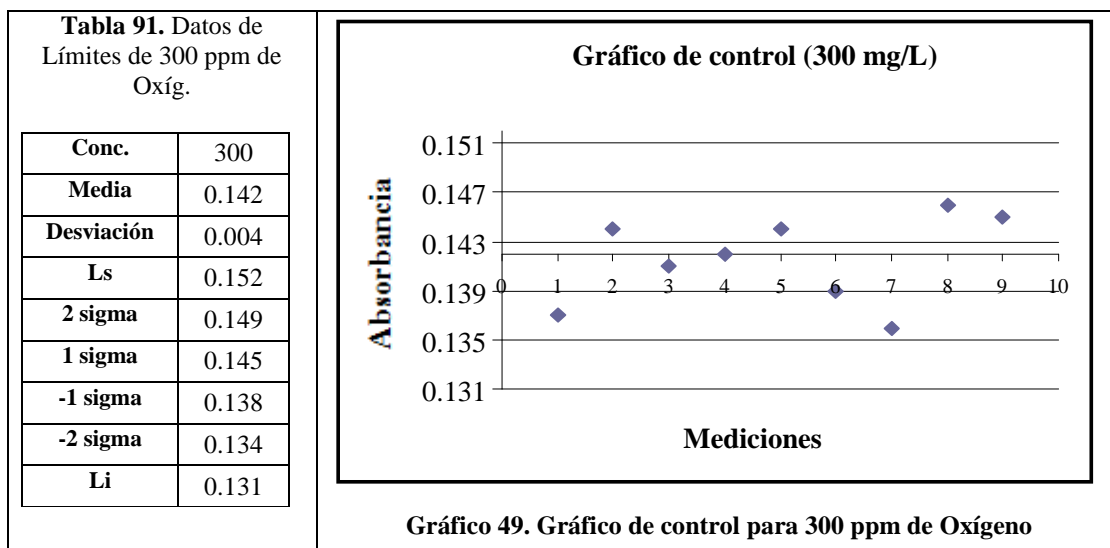
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 100 mg/L de KHP.**



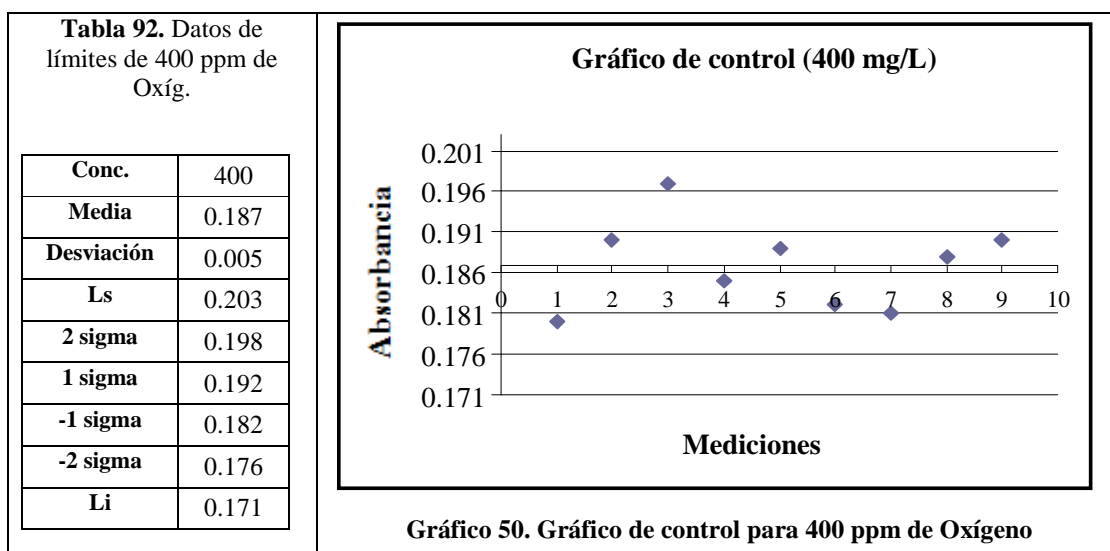
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 200 mg/L de KHP.**



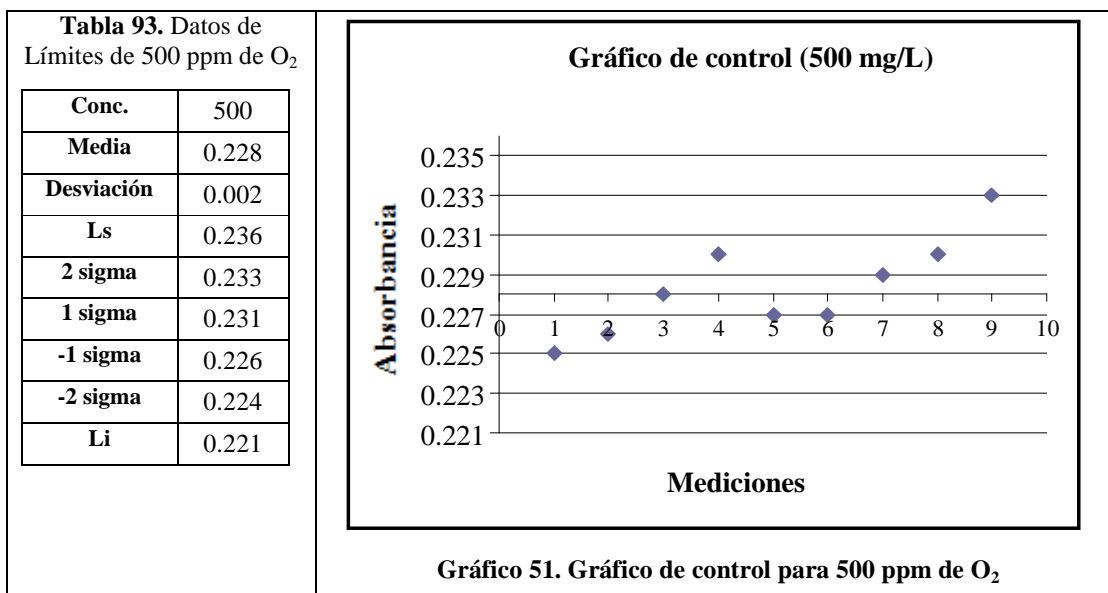
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 300 mg/L de KHP.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 400 mg/L de KHP.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 500 mg/L de KHP.**



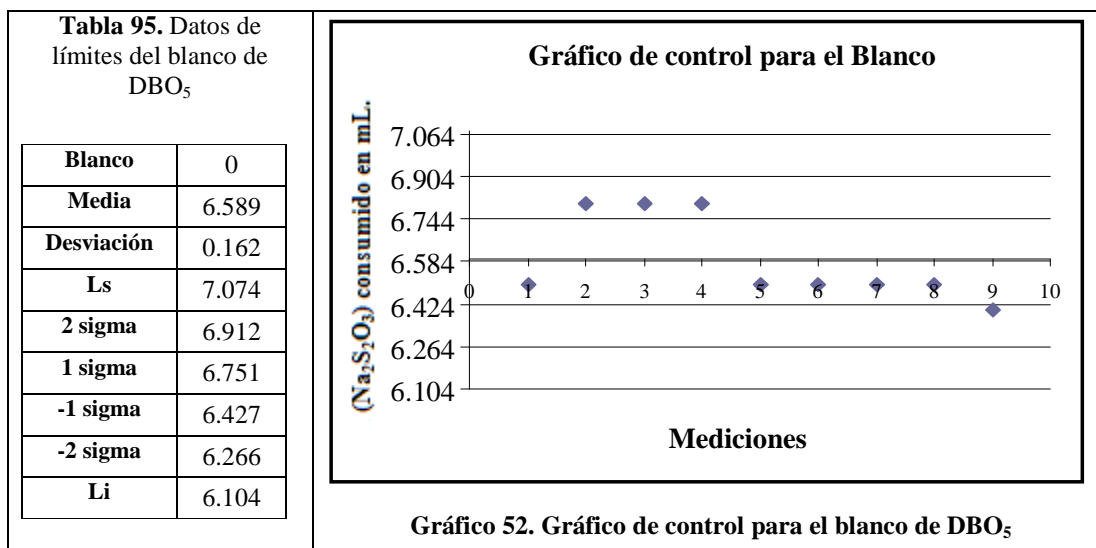
**4.5.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).**

Las gráficas de control para DBO<sub>5</sub> se determinaron preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de Ácido Glucosa-Glutámico de mg/L (ppm) más el blanco, realizando nueve réplicas en cada caso, que se representan en la siguiente tabla:

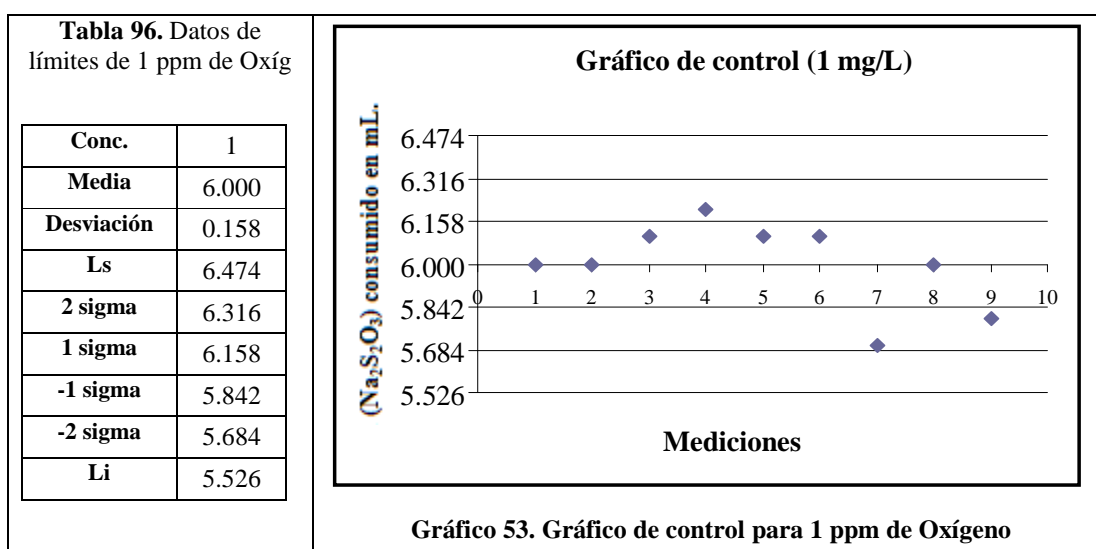
**Tabla 94** Volumen de Tiosulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) consumido (mL) en función de la concentración de Oxígeno

No.	Concentración (mg/L)	Volumen de Tiosulfato de Sodio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) consumido en mL.									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Blanco	0	6.5	6.8	6.8	6.8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.589	0.162
1	1	6.0	6.0	6.1	6.2	6.1	6.1	5.7	6.0	5.8	6.000	0.158
2	3	4.5	4.5	4.6	4.5	4.5	4.5	4.2	4.5	4.5	4.478	0.109
3	5	3.0	3.0	3.1	2.5	3.0	2.9	2.8	3.0	3.0	2.922	0.179
4	8	1.1	0.8	0.7	0.1	0.6	0.3	0.7	0.9	1.1	0.700	0.335

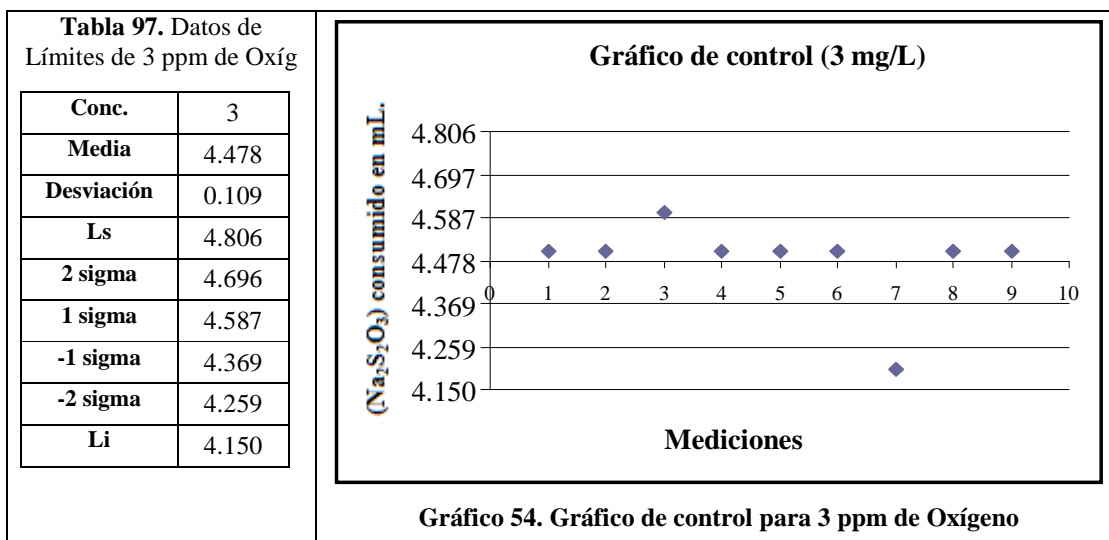
### Tabla de datos y gráfico de control para el Blanco



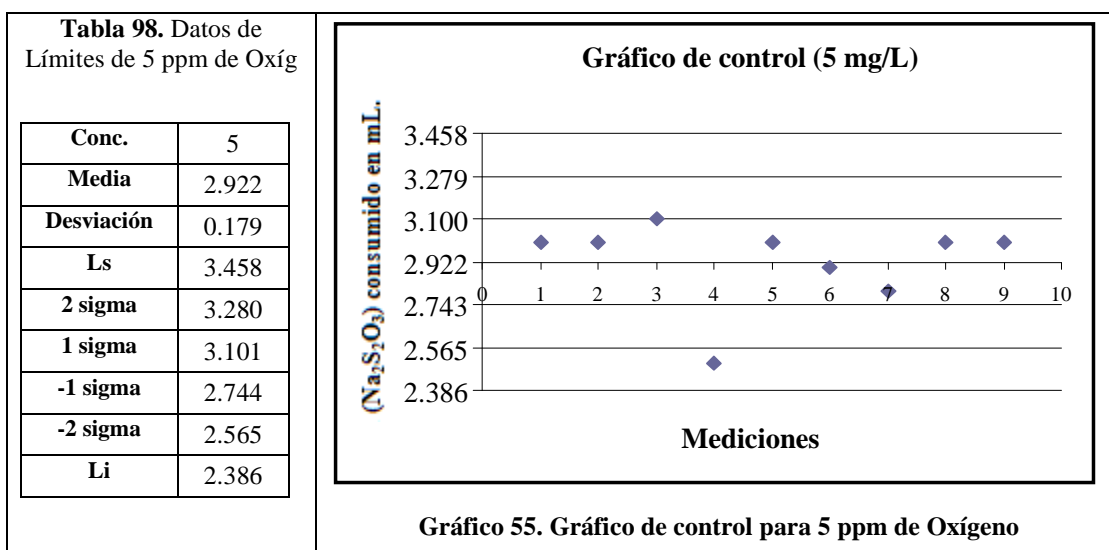
### Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 1 mg/L de Ácido Glucosa-Glutámico.



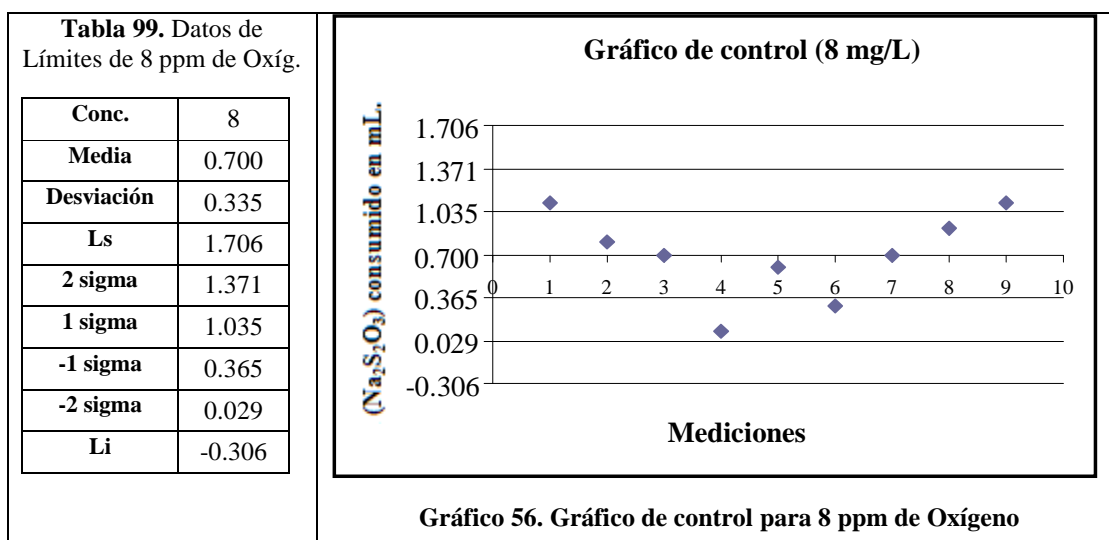
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 3 mg/L de Ácido Glucosa-Glutámico.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 5 mg/L de Ácido Glucosa-Glutámico.**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 8 mg/L de Ácido Glucosa-Glutámico.**



#### 4.5.5 Resultados para Fosfatos.

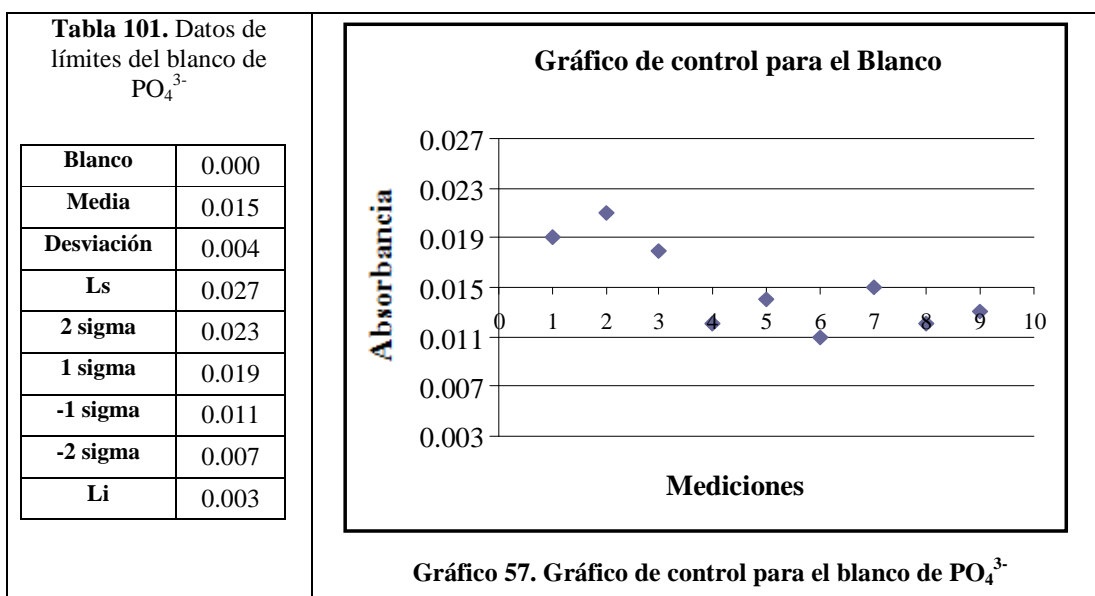
Las gráficas de control para Fosfatos se determinaron preparando 7 soluciones estándares con concentraciones de fosfato monopotásico anhidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.7 mg/L (ppm) más el blanco, realizando nueve réplicas en cada caso, que se representan en la siguiente tabla:

**Tabla 100** Datos de Absorbancia vs. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$

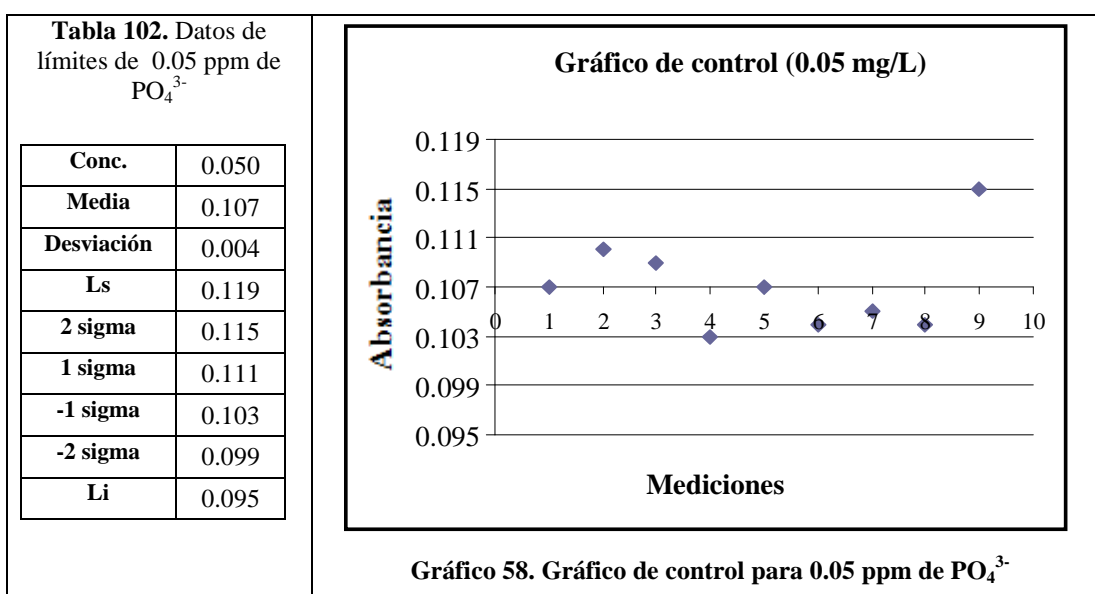
No.	Concentración (mg/L)	Absorbancia									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Blanco	0	0.019	0.021	0.018	0.012	0.014	0.011	0.015	0.012	0.013	0.015	0.004
1	0.05	0.107	0.11	0.109	0.103	0.107	0.104	0.105	0.104	0.115	0.107	0.004
2	0.1	0.224	0.227	0.215	0.205	0.213	0.211	0.22	0.207	0.202	0.214	0.009
3	0.2	0.382	0.383	0.387	0.38	0.381	0.381	0.38	0.381	0.378	0.381	0.003
4	0.3	0.551	0.553	0.548	0.543	0.544	0.545	0.547	0.542	0.547	0.547	0.004
5	0.4	0.755	0.757	0.752	0.751	0.745	0.75	0.753	0.757	0.746	0.752	0.004
6	0.5	0.915	0.917	0.91	0.911	0.902	0.906	0.897	0.904	0.915	0.909	0.007
7	0.7	1.265	1.268	1.261	1.26	1.261	1.259	1.257	1.26	1.258	1.261	0.003



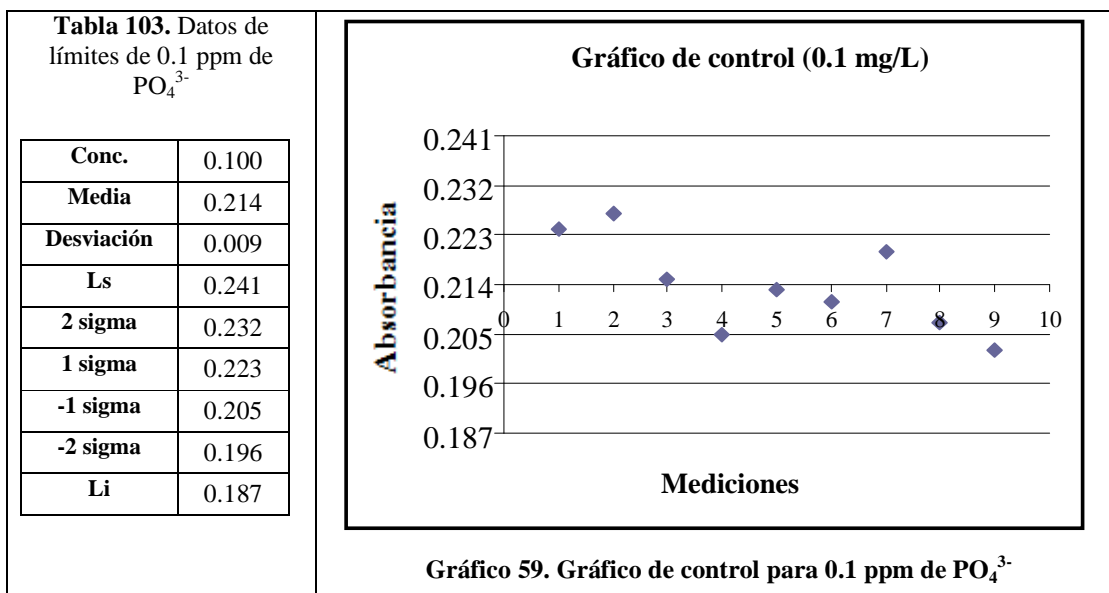
### Tabla de datos y gráfico de control para el Blanco



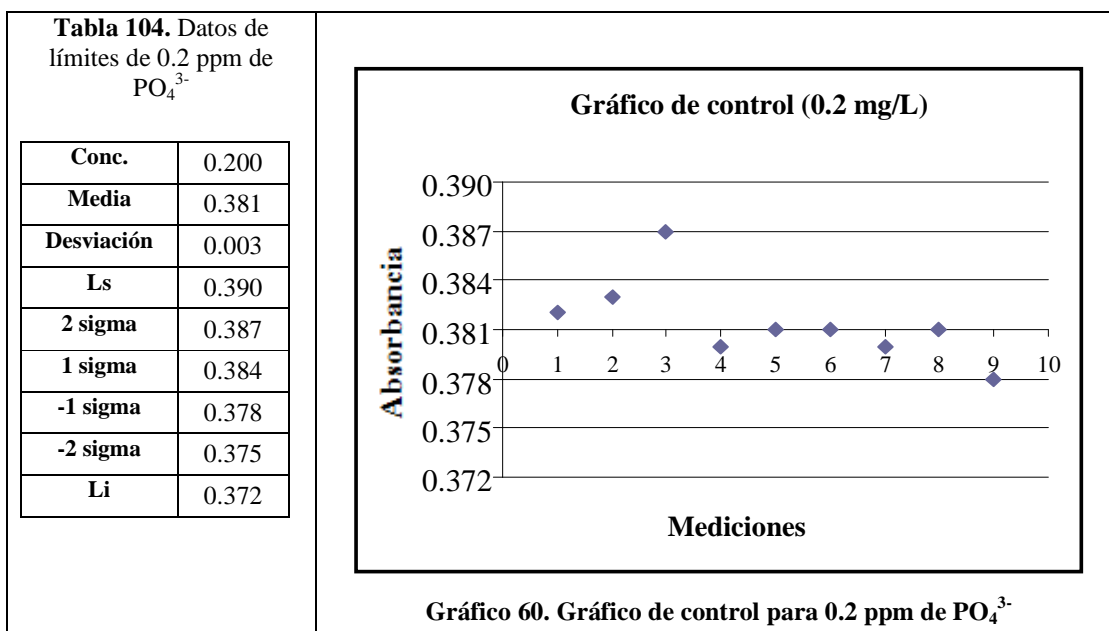
### Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.05 mg/L de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .



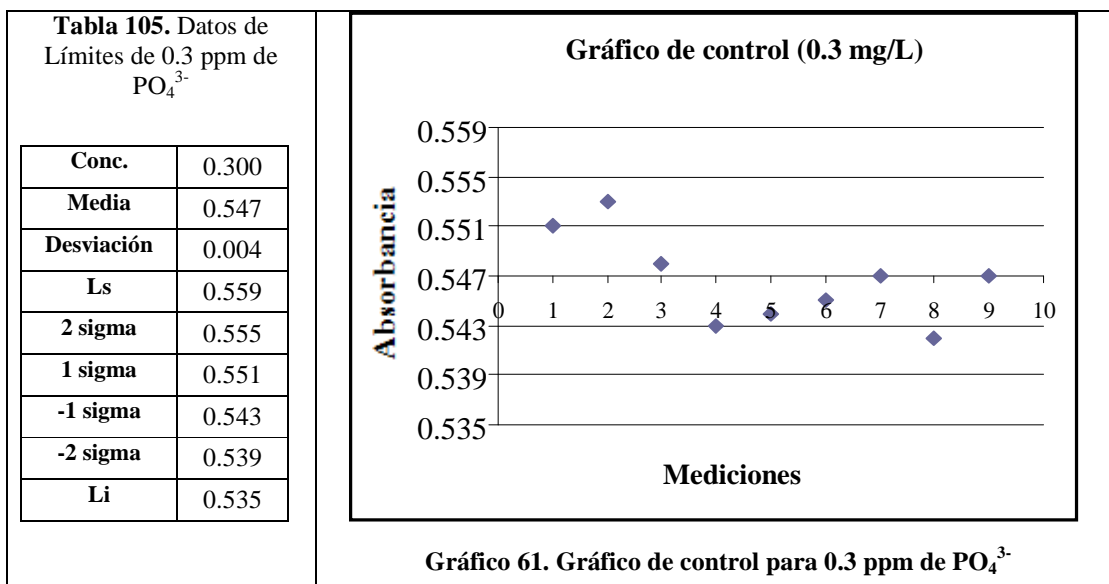
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.1 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



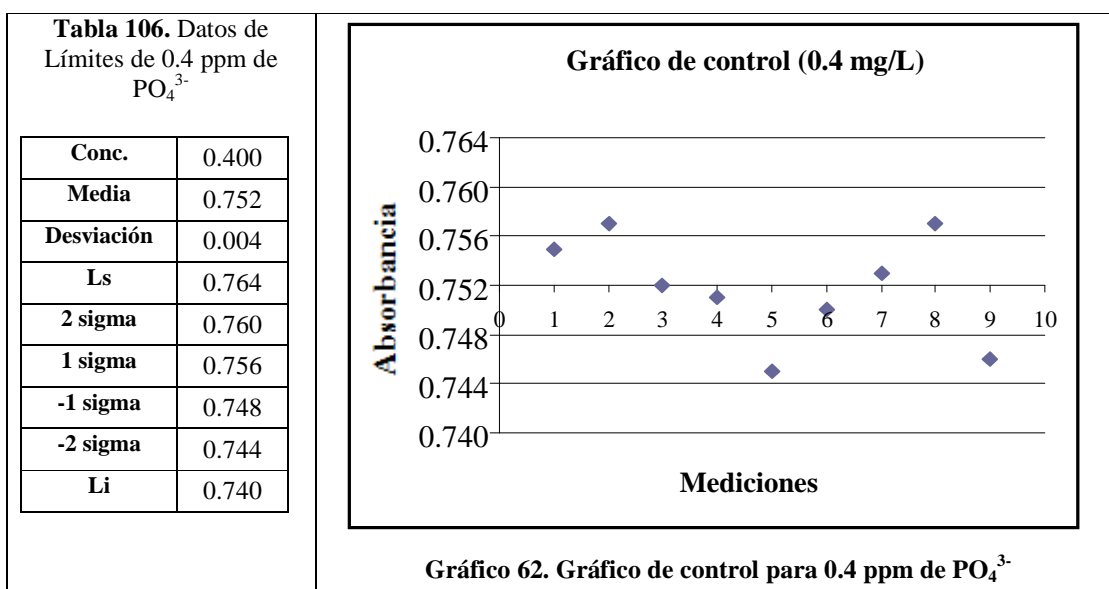
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.2 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



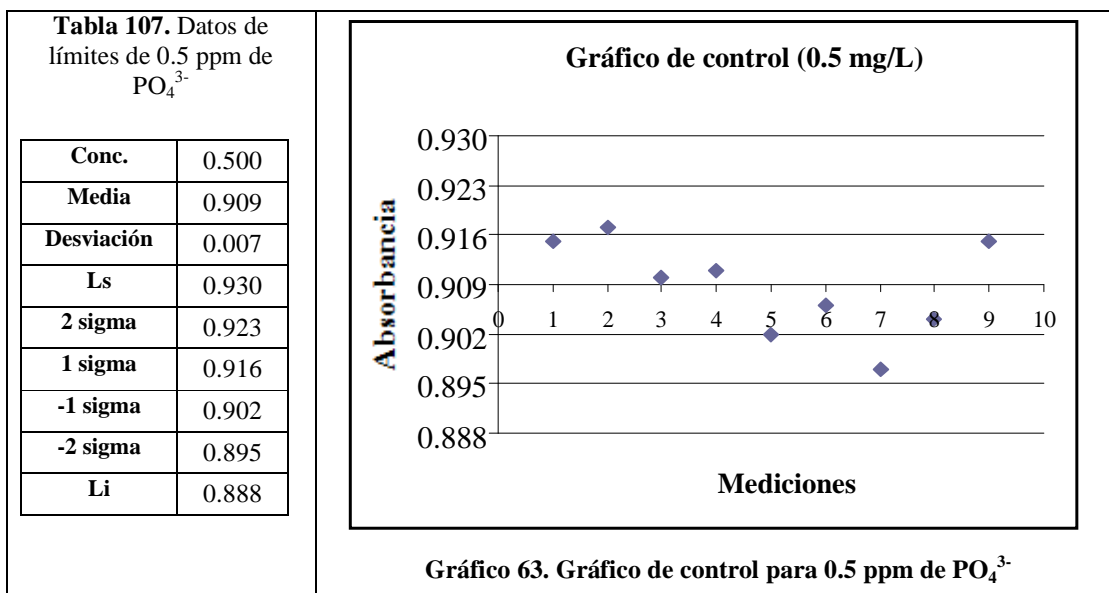
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.3 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



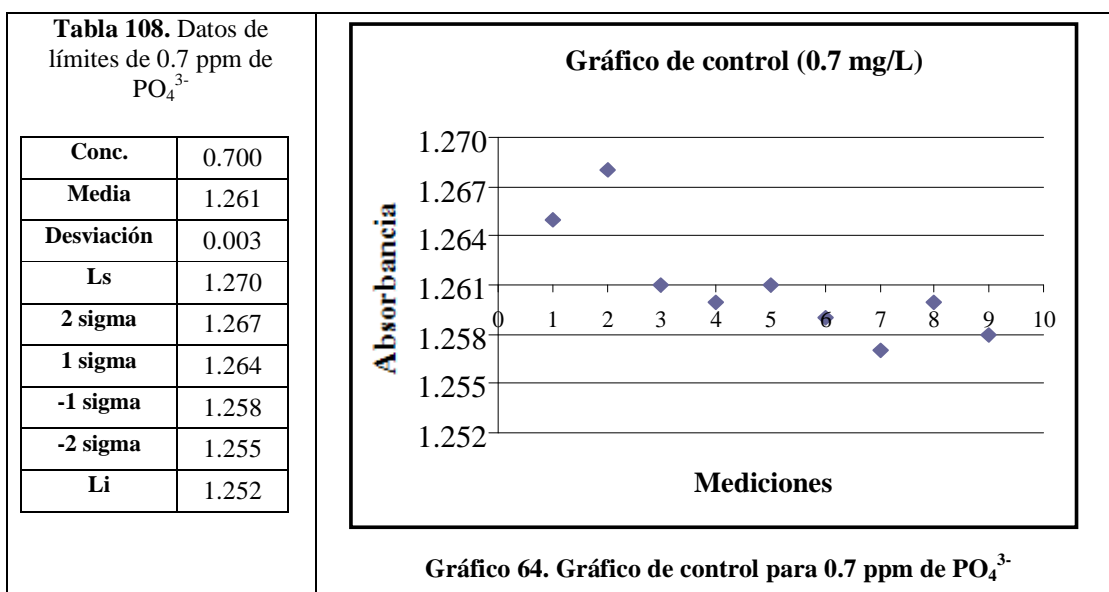
**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.4 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.5 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



**Tabla de datos y gráfico de control para la concentración de 0.7 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .**



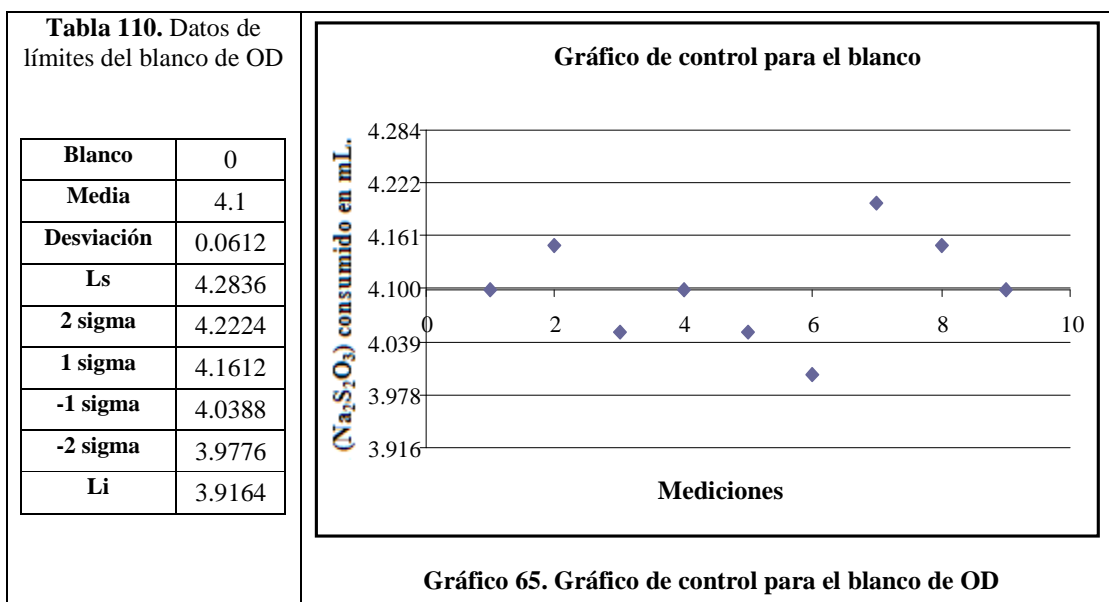
#### 4.5.6 Resultados para Oxígeno Disuelto (OD).

Se determino realizando nuevo réplicas de los blancos, que se representan en la siguiente tabla:

**Tabla 109** Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido (mL) para el blanco de OD

No.	Concentración (mg/L)	Volumen de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido en mL.									Media	Sigma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Blanco	0	4.1	4.15	4.05	4.1	4.05	4	4.2	4.15	4.1	4.1	0.0061

#### Tabla de datos y gráfico de control para el Blanco



## CAPITULO 5

### INFORME Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 5.1 Resultados para Fenol.

**Tabla 111.** Informe y Análisis de los resultados de Fenol

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>
Límite de detección	0.10	mg/L
Límite de cuantificación	0.18	mg/L
Rango utilizado	0.05 – 2.00	mg/L
Rango de trabajo	0.18 - 2.00	mg/L
Veracidad	4.29	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.32	Pendiente de la curva
Límite permisible	0.20	mg/L
Curva de calibración.	$y = 0.3183x + 0.0592$	

En el método Directo para la determinación de Fenoles se reportó un Límite de Cuantificación de 0.18 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 0.2 mg/L. d

El rango utilizado fue de 0.05 a 2.00 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de Fenol de 0.05 hasta 2.00 mg/L. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis de Fenoles fue de 0.18 a 2.00 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 4.29 %, el cual se encuentra bajo el 15 % del error aceptable para la recuperación de concentraciones de Fenol.

Para el caso de comparaciones entre la determinación de la curva 1 y 2 no se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95 % hay una hipótesis alternativa, existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando. Mientras que para los demás casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo que se confirma que el método directo para el análisis de Fenoles es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 0.32 unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de Fenol.

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 0.3183x + 0.0592$ , donde 0.3183 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.0592 es la intercepción con el eje de ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método directo para el análisis de Fenoles es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 5.2 Resultados para Tensoactivos

**Tabla 112.** Informe y Análisis de los resultados de Tensoactivos

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.010	mg/L
Límite de cuantificación	0.012	mg/L
Rango utilizado	0.04 – 0.50	mg/L
Rango de trabajo	0.01 – 0.50	mg/L

Veracidad	0.18	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	2.80	Pendiente de la curva
Límite permisible	2.00	mg/L
Curva de calibración.	$y = 2.7952x + 0.032$	

En el método de extracción por cloroformo para la determinación de Tensoactivos se reportó un Límite de Cuantificación de 0.012 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 2.00 mg/L y el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico es de 0.5 mg/L (sustancias activas al azul de metileno).

El rango utilizado fue de 0.04 a 0.50 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de Tensoactivos de 0.04 hasta 0.50 mg/L. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis de Tensoactivos fue de 0.012 a 0.5 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 0.18 %, el cual se encuentra por debajo del 15% del error aceptable para la recuperación de concentraciones de Tensoactivos.

Para todos los casos de comparaciones entre las determinaciones de las curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95% hay una hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando, por lo que se confirma que el método de extracción por cloroformo para el análisis de Tensoactivos es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 2.80 unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de Tensoactivos.



La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 2.7952x + 0.032$ , donde 2.795 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.032 es la intercepción con el eje de las ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método por extracción de cloroformo para el análisis de Tensoactivos es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

### 5.3 Resultados para Demanda Química de Oxígeno (DQO).

**Tabla 113.** Informe y Análisis de los resultados de la DQO

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	21.75	mg/L
Límite de cuantificación	31.75	mg/L
Rango utilizado	50.00 – 500.00	mg/L
Rango de trabajo	31.75 – 500.00	mg/L
Veracidad	7.49	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	4E-04	Pendiente de la curva
Límite permisible	500.00	mg/L
Curva de calibración.	$y = 0.0004x + 0.0138$	

En el método por Dicromato para la determinación de la DQO se reportó un Límite de Cuantificación de 31.75 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 2.00 mg/L.

El rango utilizado fue de 50 a 500 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de O<sub>2</sub> de 50 hasta 500 mg/L. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis de la DQO fue de 31.75 a 500 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 7.49 %, el cual se encuentra por debajo del 15% del error aceptable para la recuperación de concentraciones de O<sub>2</sub>.

Para todos los casos de comparaciones entre las determinaciones de las curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95% hay una hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando, por lo que se confirma que el método por Dicromato para el análisis de la DQO es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 4E-04 unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de O<sub>2</sub>.

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 0.0004x + 0.0138$ , donde 0.0004 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.0138 es la intercepción con el eje de las ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método por Dicromato para el análisis de la DQO es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

#### 5.4 Resultados para Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>).

**Tabla 114.** Informe y Análisis de los resultados de DBO<sub>5</sub>

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.30	mg/L
Límite de cuantificación	0.50	mg/L
Rango utilizado	1.00 – 8.00	mg/L

Rango de trabajo	0.50 – 8.00	mg/L
Veracidad	2.75	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.75	Pendiente de la curva
Límite permisible	250.00	mg/L
Curva de calibración.	$y = -0.7451x + 6.6711$	

En el método de la prueba de los 5 días para la determinación de la DBO<sub>5</sub> se reportó un Límite de Cuantificación de 0.5 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 250 mg/L.

El rango utilizado fue de 1.00 a 8.00 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de O<sub>2</sub> de 1.00 hasta 8.00 mg/L. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis de la DQO fue de 0.50 a 8.00 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 2.75 %, el cual se encuentra bajo el 15% del error aceptable para la recuperación de concentraciones de O<sub>2</sub>

Para todos los casos de comparaciones entre las determinaciones de las curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95% hay una hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando, por lo que se confirma que el método de la prueba de los 5 días para el análisis de la DBO<sub>5</sub> es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 0.75 ml de Tiosulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de O<sub>2</sub>

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = -0.7451x + 6.6711$ , donde 0.745 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 6.6711 es la intercepción con el eje de las ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método de la prueba de los 5 días para el análisis de la DBO<sub>5</sub> es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

### 5.5 Resultados para Fosfatos.

**Tabla 115.** Informe y Análisis de los resultados de Fosfatos

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.002	mg/L
Límite de cuantificación	0.006	mg/L
Rango utilizado	0.05 – 0.70	mg/L
Rango de trabajo	0.006 – 0.700	mg/L
Veracidad	0.608	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	1.780	Pendiente de la curva
Límite permisible	15.00	mg/L
Curva de calibración.	$y = 1.7797x + 0.022$	

En el método Ortofosfato *ohosver3* para la determinación de Fosfatos se reportó un Límite de Cuantificación de 0.006 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 15 mg/L.

El rango utilizado fue de 0.05 a 0.70 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones de fosfato monopotásico anhidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de 0.05 hasta 0.70 mg/L. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis de la DQO fue de 0.006 a 0.70 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 0.608 %, el cual se encuentra bajo el 15% del error aceptable para la recuperación de concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Para todos los casos de comparaciones entre las determinaciones de las curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95% hay una hipótesis nula, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se está comparando, por lo que se confirma que el método ortofosfato *phosver3* para el análisis de Fosfatos es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 1.78 unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones  $\text{PO}_4^{3-}$ .

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 1.7797x + 0.022$ , donde 1.7797 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.022 es la intercepción con el eje de las ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método ortofosfato *phosver3* para el análisis de Fosfatos es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 5.6 Resultados para Oxígeno Disuelto (OD).

**Tabla 116.** Informe y Análisis de los resultados de OD

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.3	mg/L
Límite de cuantificación	0.5	mg/L

Límite permisible	No menor al 80% de oxígeno de saturación y no menor a 6 mg/L	mg/L
-------------------	--	------

En el método por modificación de la Azida para la determinación de OD se reportó un Límite de Cuantificación de 0.5 mg/L. Dicho indicador se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico es de no menor al 80% de oxígeno de saturación y no menor a 6 mg/L.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1 Conclusiones

- Los datos de los Límites de Detección y Límites de Cuantificación obtenidos en el proceso de validación de métodos para análisis químicos de: fenoles, tensoactivos, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>), Fosfatos y Oxígeno Disuelto; se encuentran bajo los límites máximos permisibles señalados en la legislación nacional vigente en el país. Por tanto, los métodos desarrollados son adecuados para su aplicación en aguas limpias y residuales bajo las condiciones de trabajo realizadas en el laboratorio.
- En los rangos de trabajo establecidos para fenoles, tensoactivos, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>) y Fosfatos, se comprobó la linealidad del método, ya que en todos los casos se obtuvo una relación lineal al graficar los valores de las lecturas promedio, obteniendo un coeficiente de determinación mayor a 0.995.
- Los valores de veracidad, expresados como porcentaje de error (%), calculados en los análisis de fenoles, tensoactivos, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO<sub>5</sub>) y Fosfatos, no exceden del 15 %, lo que implica que se encuentran bajo el porcentaje de error aceptable; es decir, estos métodos son considerados exactos en las condiciones de trabajo empleadas para este estudio.
- El análisis de varianza (ANOVA) que se realizó comparando entre sí tres curvas de calibración efectuadas en días de trabajo distintos, demostró que los métodos de ensayo para el análisis de fenoles, tensoactivos, Demanda Química de Oxígeno (DQO),

Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días ( $DBO_5$ ) y fosfatos, cumplen con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo, debido a que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se compararon.

- Los gráficos de control obtenidos para los estándares de cada parámetro químico siguen un patrón aleatorio de distribución, lo que demuestra que la variabilidad de los procesos de análisis se deben a la variabilidad propia del método y no a errores groseros. En consecuencia, se aceptaron los límites de control calculados como definitivos y se construyeron cartas de control con esos límites.
- El método de modificación por Azida para Oxígeno Disuelto, no se pudieron calcular los siguientes parámetros de calidad: rango de trabajo, veracidad, precisión y la sensibilidad debido a que este método de análisis, requiere de un material de referencia que garantice la estabilidad en las concentraciones de las soluciones estándar, de las cuales se va a recuperar el analito.
- Todos los métodos validados, se realizaron con procedimientos analíticos adecuados al propósito del laboratorio, que se llevan a cabo en trabajos rutinarios de muestreo y análisis. Por lo que cada uno de dichos procedimientos constan en un Manual de Métodos, que forma parte del Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente.

## 6.2 Recomendaciones

- Los buenos analistas tienen una gran habilidad para mejorar sus resultados con sus instrumentos. Con este propósito es recomendable calibrar el material volumétrico (buretas, pipetas, matraces, etc.) a fin de medir exactamente los volúmenes vertidos o contenidos. Esta práctica contribuye a mejorar la técnica para la manipulación de material volumétrico.
- Se recomienda que el laboratorio establezca cada cuanto tiempo se revalidarán los procedimientos técnicos de análisis, debido a su gran complejidad y alto



costo en partes como por ejemplo: pureza de reactivos, equipos y material certificado.

- La metodología usada para el cálculo del límite de cuantificación, está basada en un concepto teórico, se recomienda realizar este análisis fortaleciendo alícuotas de un blanco de muestra a varias concentraciones de analito cercanas al límite de detección para cada parámetro considerado en este análisis.
- Aplicar los métodos de ensayo validados en este proyecto para todos los análisis de aguas limpias y residuales que se llevaran a cabo en el laboratorio de medio ambiente.

## **GLOSARIO**

### **Acreditación**

Procedimiento por el cual una organización autorizada da formal reconocimiento de que una organización o individuo es competente para efectuar tareas específicas.

### **Aguas residuales**

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, que hayan sufrido degradación en su calidad original. (TULAS)

### **Aguas de estuarios**

Son las correspondientes a los tramos de ríos que se hallan bajo la influencia de las mareas y que están limitadas en extensión hasta la zona donde la concentración de cloruros es de 250 mg/l o mayor durante los caudales de estiaje. (TULAS)

### **Agua marina**

Es el agua de los mares y se distingue por su elevada salinidad, también conocida como agua salada. Las aguas marinas corresponden a las aguas territoriales en la extensión y términos que fijen el derecho internacional, las aguas marinas interiores y las de lagunas y esteros que se comuniquen permanentemente. (TULAS)

### **Analito**

Véase medido.

**Anova**

Análisis de la varianza.

**Blanco**

El valor obtenido cuando el analito no está presente en la muestra durante la medición.

**Calidad**

Todas las cualidades y características de un producto o servicio que tienen capacidad para satisfacer los requisitos establecidos. (ISO 8402:1994)

**Caracterización de un agua residual**

Proceso destinado al conocimiento integral de las características estadísticamente confiables del agua residual, integrado por la toma de muestras, medición de caudal e identificación de los componentes físico, químico, biológico y microbiológico. (TULAS)

**Certificación**

Procedimiento por el cual una tercera parte garantiza por escrito que un producto, proceso o servicio cumple requerimientos específicos.

**Coefficiente de correlación**

Número ubicado entre  $-1$  y  $+1$  que mide la dependencia recíproca entre dos variables que se observan al mismo tiempo. Un valor de  $+1$  significa que las variables tienen una relación lineal directa perfecta; un valor de  $-1$  significa que existe una relación lineal inversa perfecta; y un valor de  $0$  significa que no existe una relación lineal. Se define como la covarianza de las dos variables dividida por el producto de sus desviaciones estándar.

## Control de calidad

Técnicas y actividades operativas que se usan para cumplir con los requisitos de calidad. (ISO 8402:1994)

## Curva de calibración

Representación gráfica de la señal de medida como una función de la cantidad de sustancia.

## Desviación estándar

Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la media de la distribución de valores.

La desviación estándar  $\sigma$  para toda la población de valores  $n$  está dada por:

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}}$$

En la práctica usualmente se analiza una muestra y no a la población, la desviación estándar de la muestra  $S$  está dada por:

$$\sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

## Error Aleatorio

Resultado de una medida menos la medida que podría resultar de un número infinito de medidas del mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad. (IUPAC Orange Book)

**Error sistemático**

Es la medida que resultaría de un número infinito de medidas de mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad menos el valor verdadero analizado.

**Eutrofización**

Es el crecimiento excesivo y molesto de algas en lagos, lagunas, tanques.

**Exactitud**

Es la cantidad que se refiere a las diferencias entre la medida de una serie de resultados o un resultado individual y el valor que se acepta como verdadero o valor correcto, para la cantidad medida. (IUPAC Orange Book).

**Factor de cobertura**

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre combinada, para obtener una incertidumbre expandida. (Guía Eurachem)

**Factor de dilución**

El factor de dilución es igual a el volumen final de la dilución dividido entre la cantidad alicuotada para la dilución.

**Incertidumbre de la medición**

Es el parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se puede atribuir razonablemente al analizado. El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un múltiplo de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre de medidas comprende en general, muchos componentes.

Algunos de estos componentes se pueden evaluar a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de medidas y se pueden caracterizar por desviaciones estándar experimentales. Los otros componentes que también se pueden caracterizar por desviaciones estándar, se evalúan las distribuciones de probabilidad asumidas, basadas en la experiencia u otra información. Se entiende que el resultado de la medida es la mejor estimación del valor analizado y que todos los componentes de incertidumbre, que incluyen aquellos que surgen de efectos sistemáticos.

### **Límite máximo permisible**

Es el límite de carga que puede ser aceptado en la descarga a un cuerpo receptor o a un sistema de alcantarillado.

### **Manual de Calidad**

El documento que establece las políticas de calidad y describe al sistema de calidad.

### **Material de referencia (RM)**

Es el material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos en la calibración del instrumento o en la evaluación de un método de medición.

### **Mesurando**

Cantidad particular sujeta a medición

**Precisión**

Es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados.

**Repetibilidad (de resultados de medidas)**

Es la proximidad entre los resultados de las medidas sucesivas de mismo analizado llevado a cabo en las mismas condiciones de medida.

**Reproducibilidad**

Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos. (Guía Eurachem)

Una definición válida de reproducibilidad requiere que se especifiquen las condiciones de prueba modificadas. La reproducibilidad puede expresarse cuantitativamente en términos de la dispersión de los resultados.' (ISO 3534-1)

**Robustez**

Capacidad de un método de mantener constantes los resultados cuando se realizan desvíos menores en las condiciones experimentales descritas en un dado método de ensayo.

**Sistema de Calidad**

Estructura organizacional, conjunto de recursos, responsabilidades y procedimientos establecidos para asegurar que los productos, procesos o servicios cumplan satisfactoriamente con el fin a que están destinados y que están dirigidos hacia la gestión de la calidad.

**TULAS**

Texto Unificado de Legislación Ambiental

**Validación**

Confirmar por medio de examen y provisión de evidencia objetiva que se cumplen los requisitos particulares para un uso propuesto específico. (ISO:8402:1994)

**Valor predicho**

En un ajuste de regresión, se define como el valor teórico obtenido para la variable dependiente Y en función de una variable independiente X.



## ANEXOS

### ANEXO 1: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE

#### LÍMITES PERMISIBLES PARA PARÁMETROS QUIÍMICOS EN AGUAS.

##### Texto Unificado de Legislación Ambiental

##### Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes

##### Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico.

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,002
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO <sub>5</sub>	mg/l	2.0
Oxígeno disuelto	O.D.	mg/l	No menor al 80% del oxígeno de saturación y no menor a 6mg/l
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0,5

##### Criterios de Calidad admisibles para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario

Parámetros	Expresados Como	Unidad	Límite máximo permisible		
			Agua fría dulce	Agua cálida dulce	Agua marina y de estuario

Oxígeno disuelto	O.D.	mg/l	No menor al 80% y no menor a 6mg/l	No menor al 60% y no menor a 5mg/l	No menor al 60% y no menor a 5mg/l
Fenoles	Fenoles	mg/l	0,001	0.001	0.001
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0.5	0.5	0.5

### Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Oxígeno disuelto	O.D.	mg/l	3.0

### Criterios de calidad para aguas destinadas para fines recreativos

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,002
Oxígeno disuelto	O.D.	mg/l	No menor al 80% del oxígeno de saturación y no menor a 6mg/l
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0.5

### Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno	DBO <sub>5</sub>	mg/l	250

Demanda Química de Oxígeno (5 días)	DQO	mg/l	500
Fósforo Total	P	mg/l	15
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	2.0

## ANEXO 2: CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

### Densidad del agua

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
0	0.9998425	21	0.9979955
4	0.999975	22	0.9977735
5	0.9999668	23	0.9975415
10	0.9997026	24	0.9972995
11	0.9996084	25	0.9970479
12	0.9995004	26	0.9967867
13	0.9993801	27	0.9962365
14	0.9992474	28	0.9962365
15	0.9991026	29	0.9959478
16	0.998946	30	0.9956502
17	0.9987779	35	0.9940349
18	0.9985986	37	0.9933316
19	0.9984082	40	0.9922187
20	0.9982071	100	0.9583665

Fuente: BLATT, Frank, *Fundamentos de Física*.

### Calibración de material volumétrico

Material	Balón aforado		
Volumen (mL)	25		
Lecturas (g)		Temperatura (° C)	Volumen equivalente
L1	24.8348	17	24.8652
L2	24.8190	16	24.8452
L3	24.8904	16	24.9167
L4	24.9112	16	24.9375
L5	24.9115	18	24.9465
L6	24.9027	17	24.9332

L7	24.9046	17	24.9351
L8	24.8930	17	24.9235
L9	24.8959	17	24.9264
L10	24.8575	17	24.8879
<b>Media</b>	24.8821		24.9117
<b>Desviación</b>	0.0331		0.0340

<b>Material</b>	<b>Balón aforado</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>17 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>50</b>	
densidad (g/mL)	0.9987779	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	49.7364	49.7973
L2	49.7573	49.8182
L3	49.8044	49.8653
L4	49.7336	49.7945
L5	49.7277	49.7885
L6	49.7695	49.8304
L7	49.7631	49.8240
L8	49.7563	49.8172
L9	49.7477	49.8086
L10	49.7989	49.8598
<b>Media</b>	49.7595	49.8204
<b>Desviación</b>	0.0259	0.0260

<b>Material</b>	<b>Balón aforado</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>18 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>100</b>	
densidad (g/mL)	0.9985986	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	99.8338	99.9739
L2	99.6604	99.8003
L3	99.6978	99.8377
L4	99.7422	99.8822
L5	99.7101	99.8500
L6	99.6555	99.7954
L7	99.7459	99.8859
L8	99.7237	99.8636
L9	99.7478	99.8878
L10	99.6622	99.8021
<b>Media</b>	99.7179	99.8579
<b>Desviación</b>	0.0515	0.0543

<b>Material</b>	<b>Pipeta automática</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>17 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>0.5</b>	

densidad (g/mL)	0.9987779	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	0.5015	0.5021
L2	0.5018	0.5024
L3	0.5025	0.5031
L4	0.5017	0.5023
L5	0.5014	0.5020
L6	0.5011	0.5017
L7	0.5012	0.5018
L8	0.5016	0.5022
L9	0.5013	0.5019
L10	0.5027	0.5033
<b>Media</b>	0.5017	0.5023
<b>Desviación</b>	0.0005	0.0005

<b>Material</b>	<b>Pipeta automática</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>1</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	1.0114	1.0130
L2	1.0156	1.0172
L3	1.0083	1.0099
L4	1.0058	1.0074
L5	1.0132	1.0148
L6	1.0070	1.0086
L7	1.0023	1.0039
L8	1.0009	1.0025
L9	1.0059	1.0075
L10	1.0088	1.0104
<b>Media</b>	1.0079	1.0095
<b>Desviación</b>	0.0046	0.0046

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>2</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	2.0070	2.0102
L2	2.0167	2.0199
L3	2.0018	2.0050
L4	2.0211	2.0243
L5	2.0178	2.0210
L6	2.0142	2.0174
L7	2.0065	2.0097

L8	2.0155	2.0187
L9	2.0194	2.0226
L10	2.0180	2.0212
<b>Media</b>	2.0138	2.0170
<b>Desviación</b>	0.0064	0.0065

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>5</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	4.9937	5.0017
L2	4.9965	5.0045
L3	4.9931	5.0011
L4	5.0010	5.0090
L5	4.9985	5.0065
L6	4.9913	4.9993
L7	4.9920	5.0000
L8	4.9941	5.0021
L9	5.0017	5.0097
L10	4.9916	4.9996
<b>Media</b>	4.9954	5.0033
<b>Desviación</b>	0.0039	0.0039

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>10</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	9.9933	10.0092
L2	9.9969	10.0128
L3	9.9945	10.0104
L4	9.9916	10.0075
L5	10.0095	10.0255
L6	9.9956	10.0115
L7	9.9947	10.0106
L8	10.001	10.0169
L9	9.994	10.0099
L10	9.9972	10.0131
<b>Media</b>	9.9968	10.0128
<b>Desviación</b>	0.0051	0.0052

## ANEXO 3: TABLA DE FISHER SNEDECOR

Inversa de la función de distribución  $F$  de Snedecor:

$$\alpha = 0,95$$

$n \backslash m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	50	100	$\infty$
1	161.4476	199.5000	215.7073	224.5832	230.1619	233.9860	236.7684	238.8827	240.5433	241.8817	243.9060	245.9499	248.0131	249.0518	250.0951	251.7742	253.0411	254.3144
2	18.5128	19.0000	19.1643	19.2468	19.2964	19.3295	19.3532	19.3710	19.3848	19.3959	19.4125	19.4291	19.4458	19.4541	19.4624	19.4757	19.4857	19.4957
3	10.1280	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867	8.8452	8.8123	8.7855	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166	8.5810	8.5539	8.5264
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459	5.6995	5.6641	5.6281
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7351	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957	4.4444	4.4051	4.3650
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067	4.1468	4.0990	4.0600	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082	3.7537	3.7117	3.6689
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5107	3.4445	3.4105	3.3758	3.3189	3.2749	3.2298
8	5.3177	4.4590	4.0662	3.8379	3.6875	3.5806	3.5005	3.4381	3.3881	3.3472	3.2839	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794	3.0204	2.9747	2.9276
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2296	3.1789	3.1373	3.0729	3.0061	2.9385	2.9005	2.8637	2.8028	2.7556	2.7067
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.4780	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.9130	2.8450	2.7740	2.7372	2.6996	2.6371	2.5884	2.5379
11	4.8443	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.9480	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.6090	2.5705	2.5066	2.4566	2.4045
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4663	2.4010	2.3498	2.2962
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.6710	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803	2.3138	2.2614	2.2064
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6022	2.5342	2.4630	2.3879	2.3487	2.3082	2.2405	2.1870	2.1307
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4034	2.3275	2.2878	2.2468	2.1780	2.1234	2.0658

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Libros

- RODRÍGUEZ, José Miguel, *Fisicoquímicas de Aguas*, 3, tercera edición, Ed. Díaz de Santos, España 1991.
- WEIMER, Richard, *Estadística*, Compañía Editorial Continental, México, 2007.
- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.
- Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción, Escuela Politécnica del Ejército, 2007.
- FARÍAS, Silvia, “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, Lima-Perú, Diciembre 2007.
- EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.
- EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.

### Internet

- Control de Calidad, <http://www.seh-lelha.org/calidad.htm>, 2003, Abril 2008.
- Sistemas de Calidad ISO 17025 para Laboratorios de Ensayo y Calibración, <http://www.qsinnovations.com/iso17025Espanol.html>, Abril 2008.



- Análisis Químico - Surfactantes, [http://74.125.45.104/search?q=cache:KcPy-8DG\\_G0J:h2o.enr.state.nc.us/lab/qa/MBAS\\_000.pdf.pdf+5540+C%2BSurfactants&hl=es&ct=clnk&cd=13&gl=ec](http://74.125.45.104/search?q=cache:KcPy-8DG_G0J:h2o.enr.state.nc.us/lab/qa/MBAS_000.pdf.pdf+5540+C%2BSurfactants&hl=es&ct=clnk&cd=13&gl=ec), Septiembre 2008.
- Chemetrics - Detergents, <http://www.chemetrics.com/analytes/detergents.html>, Septiembre 2008.
- Method summary - Paramethor method, [http://web1.er.usgs.gov/nemi/method\\_summary.jsp?param\\_method\\_id=7612](http://web1.er.usgs.gov/nemi/method_summary.jsp?param_method_id=7612), Septiembre 2008.
- Fosfatos, <http://projectwatershed.org/node/640>, Septiembre 2008.
- Distribución F de Snedecor por Jorge M. Galbiati [http://www.jorgegalbiati.cl/nuevo\\_06/Fsned.pdf](http://www.jorgegalbiati.cl/nuevo_06/Fsned.pdf), Septiembre 2008.
- Tablas Estadísticas, Tabla de la F de Snedecor ( $\alpha = 0.95$ ), <http://personal.telefonica.terra.es/web/pegonrui/tablas-estadisticas/tablasestadisticas.html>, Septiembre 2008.
- MANAHAN, Stanley E., Introducción a la química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.
- Fenol - Efectos característicos, <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol326.htm>, Septiembre 2008.
- GÓMEZ, Bárbara, Nuevos métodos de análisis en flujo (F.I.A. y multiconmutación) aplicados a la determinación por quimioluminiscencia directa de fenoles y polifenoles, [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UV/AVAILABLE/TDX-0713104-141032//taylor.pdf](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UV/AVAILABLE/TDX-0713104-141032//taylor.pdf), Septiembre 2008.
- Lenntech - Fósforo - P, <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/P.htm>, Septiembre 2008.

- BAIRD, Colin, Química ambiental, [http://books.google.com.ec/books?id=bgUaHUqGPYIC&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm\\_DoSUzATA9qGYCQ](http://books.google.com.ec/books?id=bgUaHUqGPYIC&printsec=frontcover&dq=quimica+ambiental&lr=&ei=laYISbm_DoSUzATA9qGYCQ), Septiembre 2008.
- ESCALONA, Hector, Environmental science and engineering, <http://books.google.com.ec/books?id=ToQmAKnPpzIC&pg=PA166&dq=quimica+ambiental+en+agua&lr=&ei=f6glSeWvKoSUzATA9qGYCQ>, Septiembre 2008.
- HARRIS, Daniel, [http://books.google.com.ec/books?id=H-\\_8vZYdL70C&pg=PT389&dq=analisis+quimico+de+aguas&lr=&ei=1qolSd6vHqW0zASqvYilCg#PPA121,M1](http://books.google.com.ec/books?id=H-_8vZYdL70C&pg=PT389&dq=analisis+quimico+de+aguas&lr=&ei=1qolSd6vHqW0zASqvYilCg#PPA121,M1), Octubre 2008.