

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO₅ Y SÓLIDOS
SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES
PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

MARTHA NEREYDA DÁVILA LÓPEZ

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA, 2009**

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS
SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES
PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

MARTHA NEREYDA DÁVILA LÓPEZ

**Proyecto de grado:
Presentado como requisito parcial para obtener el título de
Tecnóloga Química**

**Director
ARIEL FELIPE ARCILA ZAMBRANO
QUÍMICO INDUSTRIAL**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA, 2009**

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Pereira, (día) _____ de (mes) _____ 2009

DEDICATORIA

Es difícil poder resaltar a todas las personas que han hecho posible la realización de éste proyecto, así que voy a nombrar a aquellas que han tenido más influencia en el mismo.

Dedico éste trabajo a mi familia, en especial a mi mamá porque ha sido ejemplo de tenacidad y perseverancia y a Fabio porque gracias a sus consejos, dedicación y apoyo incondicional he encontrado un nuevo aliento en los momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al Químico Industrial Felipe Arcila, por su constancia, disposición para compartir sus conocimientos y sus valiosas orientaciones.

Al Químico Industrial Carlos Humberto Montoya Navarrete, por darme la confianza para realizar éste proyecto y además por su colaboración para la ejecución del mismo.

Al Microbiólogo Oscar Pavón, por su apoyo y acompañamiento; y por último, a todo el personal del Laboratorio de Aguas y Alimentos que me acogió y me brindó las herramientas para la consecución del proyecto.

CONTENIDO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 11 |
| 2 | JUSTIFICACIÓN | 12 |
| 3 | OBJETIVOS | 14 |
| | 3.1 GENERAL | 14 |
| | 3.2 ESPECÍFICOS..... | 14 |
| 4 | MARCO DE REFERENCIA | 15 |
| | 4.1 TEÓRICO | 15 |
| | 4.1.1. Aguas residuales..... | 15 |
| | 4.1.2. Validación..... | 21 |
| | 4.1.2.1 Método ciego..... | 22 |
| | 4.1.2.1.1 Método cero-ciego..... | 23 |
| | 4.1.2.1.2 Método del simple ciego..... | 23 |
| | 4.1.2.1.3 Método del doble-ciego..... | 23 |
| | 4.1.2.2 Validación con material de referencia..... | 23 |
| | 4.1.2.3 Comparación Ínter laboratorios..... | 23 |
| | 4.1.2.4 Comparación con un método aceptado..... | 23 |
| | 4.1.3 Parámetros de validación de un método analítico..... | 23 |
| | 4.1.3.1 Especificidad..... | 24 |
| | 4.1.3.2 Exactitud (veracidad)..... | 24 |
| | 4.1.3.3 Intervalo de linealidad..... | 24 |
| | 4.1.3.4 Límite de cuantificación..... | 24 |
| | 4.1.3.5 Límite de Detección..... | 24 |
| | 4.1.3.6 Linealidad..... | 24 |
| | 4.1.3.7 Material de referencia (patrón terciario)..... | 25 |
| | 4.1.3.8 Material de referencia certificado (patrón secundario)..... | 25 |
| | 4.1.3.9 Material estándar de referencia (patrón primario)..... | 25 |
| | 4.1.3.10 Precisión..... | 25 |
| | 4.1.3.11 Precisión intermedia..... | 25 |
| | 4.1.3.12 Repetibilidad (repetitividad)..... | 25 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO₅ Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

| | |
|---|-----------|
| 4.1.3.13 Reproducibilidad..... | 26 |
| 4.1.3.14 Robustez..... | 26 |
| 4.1.3.15 Selectividad..... | 26 |
| 4.1.3.16 Sesgo..... | 26 |
| 4.1.4 Métodos analíticos validados..... | 26 |
| 4.1.4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)..... | 26 |
| 4.1.4.2 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅)..... | 27 |
| 4.1.4.3 Sólidos Suspendedos Totales (SST)..... | 27 |
| 4.2 HISTÓRICO..... | 27 |
| 4.3 LEGAL..... | 28 |
| 5 METODOLOGÍA..... | 29 |
| 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 31 |
| 6.1 Análisis de los atributos del método analítico DQO..... | 31 |
| 6.1.1 Objetivo..... | 31 |
| 6.1.2 Metodología..... | 31 |
| 6.1.3 Resultados..... | 31 |
| 6.2 Análisis de los atributos del método analítico SST..... | 40 |
| 6.2.1 Objetivo..... | 40 |
| 6.2.2 Metodología..... | 40 |
| 6.2.3 Resultados..... | 41 |
| 6.3 Análisis de los atributos del método analítico DBO ₅ | 47 |
| 6.3.1 Objetivo..... | 47 |
| 6.3.2 Metodología..... | 47 |
| 6.3.3 Resultados..... | 48 |
| 7 CONCLUSIONES..... | 58 |
| 8 RECOMENDACIONES..... | 60 |
| 9 BIBLIOGRAFÍA..... | 61 |
| ANEXO A. INFORMES DE VALIDACIÓN..... | 64 |
| ANEXO B. PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO..... | 92 |

TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Composición típica de las ARD..... | 16 |
| Tabla 2. Características de un agua residual doméstica típica..... | 17 |
| Tabla 3. Cargas promedio de las ARD en el área rural. | 17 |
| Tabla 4. Efectos indeseables de las aguas residuales..... | 18 |
| Tabla 5. Contaminantes de importancia en aguas residuales..... | 19 |
| Tabla 6. Contaminantes de importancia en aguas residuales..... | 20 |
| Tabla 7. Volumen de FAS gastado en la titulación de los lotes..... | 31 |
| Tabla 8. Materia orgánica oxidable en forma de equivalentes de oxígeno, DQO en mgO ₂ /L..... | 32 |
| Tabla 9 Prueba para verificar si en el análisis de DQO las desviaciones estándar son estables..... | 32 |
| Tabla 10. Tratamiento estadístico del blanco para saber si su desviación estándar es estable..... | 34 |
| Tabla 11. Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo..... | 36 |
| Tabla 12. Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo para el análisis de DQO..... | 36 |
| Tabla 13. Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DQO..... | 37 |
| Tabla 14. Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de DQO..... | 37 |
| Tabla 15. Cambio en masa de los crisoles con la muestra para cada lote | 41 |
| Tabla 16. Concentración (en mgSST/ L) de cada solución en los lotes..... | 41 |
| Tabla 17. Prueba para verificar si en el análisis de SST las desviaciones estándar son estables..... | 42 |
| Tabla 18. Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo para el análisis de SST..... | 43 |
| Tabla 19. Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo para el análisis de SST..... | 43 |
| Tabla 20. Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para SST. | 44 |
| Tabla 21. Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de SST..... | 44 |
| Tabla 22. Oxígeno disuelto inicial y final de las muestras en cada lote..... | 48 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

| | |
|---|----|
| Tabla 23. Concentración de oxígeno que necesitan los microorganismos para degradar la materia orgánica presente en las muestras, DBO ₅ en mgO ₂ /L..... | 48 |
| Tabla 24. Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DBO ₅ | 49 |
| Tabla 25. Valores críticos de rechazo del cociente Tn..... | 50 |
| Tabla 26. Parámetros estadísticos corregidos después del rechazo de datos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DBO ₅ | 54 |
| Tabla 27. Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de DBO ₅ | 54 |
| Tabla 28. Volumen de FAS gastado en la titulación de los patrones..... | 67 |
| Tabla 29. Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo..... | 67 |
| Tabla 30. Volumen de FAS gastado en la titulación de los lotes..... | 68 |
| Tabla 31. Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo..... | 68 |
| Tabla 32. Concentración (en mgO ₂ / L) de cada solución en los lotes, obtenida con la ecuación de la Curva de Validación..... | 69 |
| Tabla 33. Prueba para verificar si las desviaciones Estándar son estables..... | 69 |
| Tabla 34. Resumen de los atributos..... | 73 |
| Tabla 35. Cambio en masa de los crisoles con la muestra..... | 77 |
| Tabla 36. Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo..... | 77 |
| Tabla 37. Cambio en masa de los crisoles con la muestra para cada lote..... | 78 |
| Tabla 38. Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo..... | 78 |
| Tabla 39. Concentración (en mgSST/ L) de cada solución en los lotes, obtenida con la ecuación de la Curva de Validación..... | 79 |
| Tabla 40. Prueba para verificar si las desviaciones Estándar son estables..... | 79 |
| Tabla 41. Resumen de los atributos..... | 83 |
| Tabla 42. Demanda Bioquímica de Oxígeno de las muestras de los 6 lotes..... | 86 |
| Tabla 43. Prueba para verificar si las desviaciones Estándar son estables..... | 87 |
| Tabla 44. Resumen de los atributos..... | 91 |

GRÁFICAS

| | |
|--|----|
| Gráfica 1. DQO esperada vs DQO obtenida, rango de concentraciones (5 mgO ₂ / L – 500 mgO ₂ / L)..... | 38 |
| Gráfica SST esperados vs SST obtenidos, rango de concentraciones (10 mgSST/ L – 1000 mgSST / L)..... | 45 |
| Gráfica 3. DBO ₅ esperados vs DBO ₅ obtenidos, rango de concentraciones (3mgO ₂ / L – 12 mgO ₂ / L)..... | 55 |
| Gráfica 4. Curva de calibración DQO..... | 74 |
| Gráfica 5. Curva de calibración SST..... | 83 |
| Gráfica 6. Curva de calibración DBO ₅ | 91 |

1 INTRODUCCIÓN

El Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira ofrece los servicios de análisis necesarios para la caracterización de las aguas residuales y el conocimiento de su calidad, y en cumplimiento de la Norma ISO / IEC 17025 está implementando su sistema de calidad, que permitirá posteriormente su acreditación.

Se debe tener en cuenta que en el proceso de acreditación el laboratorio debe validar todas las metodologías analíticas que use para la prestación de sus servicios; de allí surge la necesidad de validar los métodos analíticos DQO, DBO₅ y Sólidos suspendidos totales en el análisis de aguas residuales, debido a que hacen parte de los análisis básicos de las mismas. La validación es el proceso que se sigue para definir un requisito analítico y confirmar que el método considerado tiene capacidades de rendimiento consistentes con las requeridas por la aplicación [1], esto permite al laboratorio tener la certeza de estar entregando resultados confiables y de alta calidad analítica.

Los objetivos principales de la validación de los métodos analíticos son [2]:

- Evaluar las características de desempeño del método.
- Demostrar que el método desarrollado por un laboratorio es útil para la aplicación propuesta.
- Demostrar que las modificaciones realizadas a un método no afectan su desempeño, obteniendo resultados confiables.
- Demostrar que un método es equivalente a otro.

El objetivo principal del trabajo de grado consiste en mostrar de la manera más clara posible el procedimiento de validación de las metodologías DQO por el método titrimétrico de refluo cerrado, DBO₅ por el método de dilución y Sólidos Suspendidos Totales por el método gravimétrico.

Todo lo anterior con el fin de garantizar que los métodos analíticos cumplen con los requisitos para los que fueron diseñados y que además cuentan con una base estadística que permite confirmar que los resultados son confiables, precisos reproducibles y exactos.

2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente el Laboratorio de aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira para responder a la normatividad vigente y a las necesidades de los usuarios internos y externos de suministrarles información válida, confiable, oportuna e imparcial está implementando su sistema de calidad bajo la Norma ISO 17025 “Requisitos generales de competencia de laboratorios de ensayo y calibración” y de esta manera cumplir con los requerimientos de gestión y técnicos exigidos por ésta en términos de organización, competencia del personal, documentación, infraestructura física e instrumental, métodos de análisis y aseguramiento de la calidad.

Todo lo anterior con el fin de obtener la acreditación, y dar así cumplimiento al DECRETO 1600 de 1994 que define al IDEAM como ente acreditador y al 3440 de 2004 para el cobro de las Tasas Retributivas.

Vale la pena recordar que las autoridades ambientales, para el ejercicio de su función, solo podrán aceptar los resultados de los análisis proporcionados por los laboratorios que cuentan con el certificado de acreditación suministrado por el IDEAM [3] para la matriz agua, a partir del 01 de Agosto del 2007 (lo anterior se basa en el Decreto 2570 de Agosto 01 de 2006) [4].

Esta es otra razón por la cual tanto la DQO, como la DBO₅ y Sólidos Suspendidos Totales deben estar validados ya que estas metodologías hacen parte del alcance de la acreditación.

Adicionalmente, la Norma ISO / IEC 17025 estipula que los laboratorios que están en proceso de acreditación deben validar todas las metodologías que se usen en él, tanto las desarrollados por ellos mismos, como las procedentes de fuentes bibliográficas [5]. Los criterios de calidad que al menos deben verificarse son la precisión, la reproducibilidad y la exactitud de los resultados obtenidos con el método ya que, de esta forma, se obtienen resultados comparables y verificables.

La herramienta utilizada para analizar la calidad de los métodos analíticos es la validación, y con ella se pretende verificar y documentar la validez de los mismos; la validación de un método analítico es el proceso mediante el cual

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO₅ Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

se establece por medio de estudios de laboratorio que las características representativas del método analítico cumplen con las especificaciones para su aplicación [6].

Por último, cabe anotar que desde enero de 2008 a septiembre de 2009 el laboratorio analizó alrededor de 500 muestras de aguas residuales, para las metodologías DQO y DBO₅, y 350 muestras para la metodología Sólidos Suspendidos Totales; esto refleja la necesidad del laboratorio de conocer la calidad de los resultados que están reportando para las metodologías antes mencionadas.[7]

3 OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Ejecutar y documentar el procedimiento de validación de los métodos DQO, DBO₅ y Sólidos Suspendidos Totales en el análisis de aguas residuales para el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

3.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Aplicar el procedimiento general de validación de metodologías analíticas, propuesto para el laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad tecnológica de Pereira.
- ✓ Determinar las características o atributos de cada uno de los métodos analíticos que se van a validar; los cuales son: repetibilidad, robustez, exactitud y linealidad en el análisis de DQO, DBO₅ y Sólidos Suspendidos Totales.
- ✓ Emplear el software Kalibo como herramienta para el análisis estadístico de los parámetros que se van a reportar en el informe, los cuales son: coeficiente de correlación, probabilidad de correlación, desviación residual, desviación del método, coeficiente de variación, desviación del intercepto, desviación de la pendiente y límite de detección.
- ✓ Realizar los informes de validación de los métodos analíticos estudiados.

4 MARCO DE REFERENCIA

4.1 TEÓRICO

4.1.1 Aguas Residuales

Las aguas residuales son materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública y por consideraciones económicas y estéticas, no pueden desecharse vertiéndolas sin tratamiento en lagos o corrientes convencionales.

Se clasifican según su procedencia, y entre ellas se encuentran: las **Aguas residuales domesticas (ARD)** que son los líquidos provenientes de las viviendas o residencias, edificios comerciales e institucionales, las **Aguas residuales municipales** que son los residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratados en una planta de tratamiento municipal, las **Aguas residuales industriales** que son aguas residuales provenientes de las descargas de industrias de manufactura y las **Aguas negras** provenientes de inodoros, es decir, aquellas que transportan excrementos humanos y orina, ricas en sólidos suspendidos, materia orgánica (DBO), nitrógeno y Coliformes fecales.

Y a las aguas provenientes de tinajas, duchas, lavamanos y lavadoras se acostumbra denominárseles **Aguas grises**, que son ricas en DBO, sólidos suspendidos, fósforo, grasas y Coliformes fecales.

En general, las aguas residuales se caracterizan por presentar color, turbidez, una concentración baja en oxígeno y sólidos en suspensión que pueden ser orgánicos e inorgánicos.

Los sólidos inorgánicos están formados principalmente por nitrógeno, fósforo, cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos y algunas sustancias tóxicas como arsénico, cianuro, cadmio, cromo, cobre, mercurio, plomo y zinc.

Los sólidos orgánicos se pueden clasificar en nitrogenados y no nitrogenados. Los nitrogenados, son principalmente proteínas, ureas, aminos

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

y aminoácidos. Los no nitrogenados son principalmente celulosa, grasas y jabones.

Además las aguas residuales también pueden presentar agentes patógenos tales como: Coliformes totales, Coliformes fecales, Salmonellas y virus que representan riesgos potenciales para la salud.

A continuación, se muestran las Tablas 1 y 2 que resumen las características más importantes de diferentes aguas residuales:

Tabla 1. Composición típica de las ARD [8]

| Parámetro | Magnitud (mg/L) |
|-------------------------------|----------------------------|
| Sólidos totales | 720 |
| Sólidos disueltos | 500 |
| Sólidos disueltos volátiles | 200 |
| Sólidos suspendidos | 220 |
| Sólidos suspendidos volátiles | 165 |
| Sólidos sedimentables | 10 |
| DBO | 220 |
| COT | 160 |
| DQO | 500 |
| Nitrógeno total | 40 mg/L-N |
| Nitrógeno orgánico | 15 mg/L-N |
| Nitrógeno amoniacal | 25 mg/L-N |
| Nitritos | 0 mg/L-N |
| Nitratos | 0 mg/L-N |
| Fósforo total | 8 mg/L-P |
| Fósforo orgánico | 3 mg/L-P |
| Fósforo inorgánico | 5 mg/L-P |
| Cloruros | 50 mg/L-Cl |
| Alcalinidad | 100 mg/L-CaCO ₃ |
| Grasas | 100 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 2. Características de un agua residual doméstica típica [8]

| Parámetro | Magnitud (mg/L) |
|-------------------------------|------------------------|
| DBO | 200 |
| DQO | 400 |
| Sólidos suspendidos totales | 200 |
| Sólidos suspendidos volátiles | 150 |
| Nitrógeno amoniacal | 30 mg/L -N |
| Ortofosfatos | 10 mg/L -P |

La cantidad y concentración de las aguas residuales depende de su origen y de sus componentes, por lo que las cargas equivalentes o contribuciones por día varían de una ciudad a otra y de un país a otro. Por ejemplo para ciudades grandes se puede usar como valores de referencia las características antes mencionadas, mientras que para comunidades pequeñas o áreas rurales, las aguas residuales son predominantemente domésticas y las cargas por persona equivalente pueden ser como las de la Tabla 3.

Tabla 3. Cargas promedio de las ARD en el área rural [8]

| Parámetro | Valor |
|----------------------------|---------------------------|
| Caudal | 150L/c.d |
| DQO | 75-80g/c.d |
| DBO | 30-35g/c.d |
| Sólidos suspendidos | 25-30g/c.d |
| Nitrógeno | 8-9g/c.d |
| Fósforo | 3.5-4g/c.d |
| Coliformes totales | 10 ⁸ NMP/100mL |

Toda agua residual afecta de alguna manera la calidad del agua de la fuente o cuerpo de agua receptor. Sin embargo, se dice que un agua residual genera polución cuando introduce condiciones o características que hacen el agua de la fuente o cuerpo receptor inaceptable para el uso propuesto de la misma.

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

A continuación en las Tablas 4 a 6 se muestra los efectos más importantes de los principales agentes de polución de las aguas residuales.

Tabla 4 Efectos indeseables de las agua residuales [8]

| Contaminante | Efecto |
|---|--|
| Materia orgánica biodegradable | Desoxigenación del agua, muerte de peces, olores indeseables |
| Materia suspendida | Deposición en los lechos de los ríos; si es orgánica se descompone y flota mediante el empuje de los gases; cubre el fondo e interfiere con la reproducción de los peces o trastorna la cadena alimenticia. |
| Sustancias corrosivas, cianuros, metales, fenoles | Extinción de peces y vida acuática, destrucción de bacterias, destrucción de la autopurificación |
| Microorganismos patógenos | Las ARD pueden transportar organismos patógenos, los residuos de curtiembre ántrax |
| Sustancias que causan turbiedad , temperatura, color, olor | El incremento de temperatura afecta a los peces; el color, olor y turbiedad hacen estéticamente inaceptable el agua para uso público |
| Sustancias o factores que trastornan el equilibrio biológico | Pueden causar crecimiento excesivo de hongos o plantas acuáticas, las cuales afectan el ecosistema acuático, causan olores, entre otros |
| Constituyentes minerales | Aumentan la dureza, limitan los usos industriales sin tratamiento especial, incrementan el contenido de sólidos disueltos a niveles perjudiciales para los peces o la vegetación, constituyen a la eutrofización de agua |

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

Tabla 5 Contaminantes de importancia en aguas residuales [8]

| Contaminante | Causa de su importancia |
|---------------------------------------|--|
| Sólidos suspendidos | Pueden conducir al desarrollo de depósitos de lodos y condiciones anaerobias cuando se descarguen AR crudas en un medio acuático |
| Materia orgánica biodegradable | Está compuesta principalmente de proteínas, carbohidratos y grasas. Se mide en términos de DBO y DQO por lo general. Si no es previamente removida puede producir agotamiento del OD de la fuente receptora y desarrollo de condiciones sépticas |
| Patógenos | Producen enfermedad |
| Nutrientes | El C, N y P son nutrientes. Cuando se descargan en las aguas residuales pueden producir crecimiento de vida acuática indeseable. Cuando se descargan en cantidades excesivas sobre el suelo pueden producir polución de agua subterránea |
| Materia orgánica refractaria | Resiste tratamiento convencional. Ejemplos: detergentes, fenoles y pesticidas agrícolas |
| Metales pesados | Proviene de aguas residuales comerciales e industriales y es posible que deban ser removidos para el uso del agua |
| Sólidos inorgánicos disueltos | Algunos como el calcio, sodio y sulfatos son agregados al suministro doméstico original como resultado del uso y es posible que deban ser removidos para el reuso del agua |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 6 Contaminantes de importancia en aguas residuales [8]

| Contaminante | Parámetro típico de medida | Impacto ambiental |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Materia orgánica biodegradable | DBO, DQO | Desoxigenación del agua, generación de olores indeseables |
| Materia suspendida | SST, SSV | Causa turbiedad en el agua, deposita lodos |
| Patógenos | CF | Hace el agua insegura para consumo y recreación |
| Amoniaco | NH ₄ ⁺ | Desoxigena el agua, es tóxico para organismos acuáticos y puede estimular el crecimiento de algas |
| Fósforo | Ortofosfatos | Puede estimular el crecimiento de algas |
| Materiales tóxicos | Como cada material tóxico específico | Peligroso para la vida vegetal y animal |
| Sales inorgánicas | SDT | Limita los uso agrícolas e industriales del agua |
| Energía térmica | Temperatura | Reduce la concentración de saturación de oxígeno en el agua, acelera el crecimiento de organismos acuáticos |
| Iones hidrógeno | pH | Riesgo potencial para organismos acuáticos |

La incidencia humana en la contaminación de fuentes de agua está representada por el vertido de efluentes residuales a sistemas de aguas naturales; lo que hace necesario establecer las características que deben reunir las aguas residuales antes de ser desechadas en un sistema receptor, ya que se debe garantizar la conservación de los recursos hídricos y su disponibilidad en un futuro en cantidad y calidad adecuadas.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Esta garantía viene dada por el mantenimiento de las condiciones ambientales naturales que permitan preservar el equilibrio autorregulador de los ecosistemas acuáticos.

Es por esto que se hace necesario un control exhaustivo de las características de las aguas residuales a través de análisis fisicoquímicos y microbiológicos de las mismas, ya que a través de éstos es posible:

1. Conocer el riesgo ambiental de las industrias
2. Establecer las opciones de tratamiento más adecuadas
3. Conocer el grado de cumplimiento de las normas ambientales
4. Obtener los datos básicos para diagnósticos ambientales
5. Conocer las características de las aguas residuales
6. Determinar la calidad de las fuentes de agua
7. Estimar la eficiencia de los sistemas de tratamiento

Además se debe tener en cuenta que las autoridades ambientales solo pueden aceptar los resultados de los análisis de laboratorios que cuenten con el certificado de acreditación proporcionado por el IDEAM; y en este proceso de acreditación el laboratorio debe validar todas las metodologías analíticas que hagan parte del alcance de la misma.

4.1.2 Validación

Los estudios de Validación demuestran que un método es utilizable para un analito en una matriz determinada, usando la instrumentación especificada, la muestra a analizar, el tratamiento de datos especificado y que el método puede ser transferido de uno a otro laboratorio adecuadamente equipado en instrumentación y personal [9].

La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados confiables [10]; razón por la cual la validación de las metodologías debe estar bien documentada y cumplir con los requisitos establecidos por la Norma ISO / IEC 17025.

Además, se debe tener en cuenta que el laboratorio debe validar sus metodologías en los siguientes casos [10]:

- Métodos no estandarizados
- Métodos estandarizados usados fuera del alcance propuesto

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

- Ampliaciones o modificaciones de métodos estandarizados
- Cuando se realizan algunos cambios en los métodos no estandarizados ya validados, se debe documentar la influencia de tales cambios y, si es necesario, se debe efectuar una nueva validación

La validación debe incluir:

- La especificación de los requisitos
- La determinación de las características de los métodos
- Una verificación de que se pueden cumplir los requisitos al usar el método
- Una declaración de su validez

El laboratorio debe registrar:

- Los resultados obtenidos
- El procedimiento usado para la validación
- Una declaración acerca de que el método se ajusta al uso propuesto

La validación se puede realizar de diferentes maneras y entre ellas están:

Método Ciego (método de cero-ciego, método del simple-ciego, método del doble-ciego), análisis de materiales de referencia, comparación ínter laboratorios y comparación con un método aceptado [9].

4.1.2.1 Método ciego

Los analistas con muestras de concentración conocida de analito determinan:

Exactitud

Precisión

Recuperación

El método es relativo a los analistas que lo realizan, sin embargo es rápido, simple y usable teniendo en cuenta la imparcialidad del revisor o usuario final.

El método ciego se puede desarrollar de las siguientes maneras:

4.1.2.1.1 Método de cero-ciego

Un analista utiliza el método objeto de validación

4.1.2.1.2 Método del simple-ciego

Dos analistas realizan el mismo método

4.1.2.1.3 Método del doble-ciego

Tres analistas intervienen en la validación; el 1º prepara las muestras y realizan los análisis dos; el 3º compara los resultados obtenidos por los dos anteriores recibidos de forma individual y sin tener acceso ninguno a los resultados del otro.

4.1.2.2 Validación con materiales de referencia

Se utiliza el método desarrollado en un estándar de materiales de referencia o una muestra autenticada. Se debe demostrar que el método provee resultados exactos y precisos comparados con los que proporciona el material de referencia.

4.1.2.3 Comparación íter-laboratorios

Es el método mayoritariamente aceptado, se utiliza no solo para validar un método sino para elaborar materiales de referencia. Los inconvenientes de éste método es que es caro y consume mucho tiempo.

4.1.2.4 Comparación con un método aceptado

Se comparan los resultados obtenidos por los dos métodos utilizados (el elegido por el laboratorio y el de referencia) y se determina si hay concordancia entre ambos. El método debe validarse para un analito en diferentes matrices, la comparación puede hacerse por cualquier método ciego.

4.1.3 Parámetros de validación de un método analítico [11]

La necesidad de soportar el proceso de validación exige el tratamiento estadístico para el manejo y análisis de los datos, permitiendo juicios con criterio que llevan a una correcta evaluación.

4.1.3.1 Especificidad

Habilidad de evaluar inequívocamente el analito en presencia de componentes que se puede esperar que estén presentes. Típicamente éstos pueden incluir impurezas, productos de degradación, la matriz, entre otros.

4.1.3.2 Exactitud: (veracidad)

Expresa la cercanía entre el valor que es aceptado, sea como un valor convencional verdadero (material de referencia interno de la firma), sea como un valor de referencia aceptado (material de referencia certificado) y el valor encontrado (valor promedio) obtenido al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces.

4.1.3.3 Intervalo de linealidad

Ámbito entre la menor y la mayor concentración de analito en la muestra (incluyendo éstas concentraciones) para las cuales se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene el nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad.

4.1.3.4 Límite de cuantificación

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.

4.1.3.5 Límite de detección

Cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto.

Es comúnmente expresado como concentración del analito.

4.1.3.6 Linealidad

Habilidad (dentro de un ámbito dado) del procedimiento analítico de obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra.

4.1.3.7 Material de referencia (patrón terciario)

Material o sustancia, en el cual una o más de sus propiedades están suficientemente bien establecidas para que sea usado en la calibración de un aparato, la estimación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

4.1.3.8 Material de referencia certificado (patrón secundario)

Material en el que los valores de una o más de sus propiedades están certificados por un procedimiento técnicamente validado, bien sea que este acompañado de, o pueda obtenerse, un certificado u otra documentación emitida por un ente certificador.

4.1.3.9 Material estándar de referencia (patrón primario)

Material emitido por la Oficina Nacional de Normas de Estados Unidos (U.S National Bureau of Standards) cuyo nombre fue cambiado recientemente a Instituto Nacional para Normas y Tecnología (National Institute for Standards and Technology, NIST.)

4.1.3.10 Precisión

Expresa la cercanía de coincidencia (grado de dispersión) entre una serie de mediciones obtenidas de múltiples muestreos de una misma muestra homogénea bajo condiciones establecidas. Puede considerarse a tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad. Debe determinarse utilizando muestras originales y homogéneas. Sin embargo, si no es posible obtener una muestra homogénea puede ser determinada usando muestras preparadas o una disolución de la muestra.

4.1.3.11 Precisión intermedia

Precisión obtenida dentro del laboratorio por diferentes analistas, diferentes equipos, días distintos con la misma muestra homogénea.

4.1.3.12 Repetibilidad (repetitividad)

Precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo.

4.1.3.13 Reproducibilidad

Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios interlaboratorios diseñados para estandarizar la metodología.

4.1.3.14 Robustez

Medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inafectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método y provee una indicación de su fiabilidad en condiciones de uso normales.

4.1.3.15 Selectividad

Describe la habilidad de un procedimiento analítico para diferenciar entre varias sustancias en la muestra y es aplicable a métodos en los que dos o más componentes son separados y cuantificados en una matriz compleja.

4.1.3.16 Sesgo

Se usa en el sentido de exactitud de un promedio a largo plazo (valor esperado) de una serie de promedios. Es la diferencia en el valor esperado (teóricamente igual al promedio de un número infinito de valores individuales independientes) del valor verdadero, correcto o asumido.

4.1.4 Métodos analíticos validados

4.1.4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno se usa para medir el oxígeno equivalente a la materia orgánica oxidable químicamente mediante un oxidante fuerte, por lo general dicromato de potasio, en un medio ácido y a alta temperatura. Para la oxidación de ciertos compuestos orgánicos resistentes se requiere la ayuda de un catalizador como el sulfato de plata.

La DQO es útil como parámetro de concentración orgánica en aguas residuales industriales o municipales tóxicas a la vida biológica y se puede realizar en sólo unas tres horas [12].

4.1.4.2 Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO₅)

La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para oxidar (estabilizar) la materia orgánica biodegradable en condiciones aerobias.

En condiciones normales de laboratorio, esta demanda se cuantifica a 20 °C, el ensayo estándar se realiza a cinco días de incubación, con valores numéricos expresados en mgO₂ /L.

La DBO es el parámetro más usado para medir la calidad de las aguas residuales y superficiales, para determinar la cantidad de oxígeno requerido para estabilizar biológicamente la materia orgánica del agua, para diseñar unidades de tratamiento biológico, para evaluar la eficiencia de los procesos de tratamiento y para fijar las cargas orgánicas permisibles en fuentes receptoras [13].

4.1.4.3 Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los sólidos suspendidos totales o el residuo no filtrable de una muestra de agua natural o residual industrial o doméstica, se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103 -105 °C hasta peso constante.

Este método es aplicable a aguas potables, superficiales, y salinas, aguas residuales domésticas e industriales y lluvia ácida, en un intervalo de 4 a 20.000 mg / L [14].

4.2 HISTÓRICO

La validación de métodos analíticos en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira surge como una necesidad, debido a que actualmente se encuentra en su proceso de acreditación y entre los alcances de la misma se propone que las metodologías utilizadas por el laboratorio deben estar validadas.

Entre los avances que ha obtenido el laboratorio mediante trabajos de grado realizados en el mismo se encuentran: “Aplicación del numeral 5.4 métodos de ensayo y calibración y validación de métodos de la norma ISO-IEC 17025 en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira” [15], “Validación de las metodologías para el análisis de pH, hierro, alcalinidad, sólidos suspendidos totales y aluminio, para el Laboratorio de

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira” [16], “Validación de ocho metodologías analíticas mediante el empleo del software Kalibo versión 1.2 en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira” [17] y Estimación de la Incertidumbre de las determinaciones de Alcalinidad total, dureza total, Hierro total, Aluminio y pH para el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira [18].

Los anteriores trabajos de grado se han realizado con el fin de cumplir el numeral 5.4.5 de la Norma ISO / IEC 17025 y el procedimiento utilizado para la validación de las metodologías analíticas fue el recomendado por el IDEAM; donde un analista realiza los ensayos de cada metodología que se va a validar y también realiza un informe de validación para cada una.

4.3 LEGAL

La importancia del proceso de acreditación del Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira radica en que actualmente las autoridades ambientales están acreditadas o en proceso de acreditación y para el ejercicio de su función, solo podrán aceptar los resultados de los análisis proporcionados por los laboratorios que cuentan con el certificado de acreditación suministrado por el IDEAM para la matriz agua, a partir del 1 de Agosto del 2007 (lo anterior se basa en el Decreto 2570 de Agosto 1 de 2006) .

Las disposiciones legales que regulan el proceso de acreditación y las que se derivan de él se nombran a continuación:

- Resolución No. 0176 “Por el cual se derogan las resoluciones 0059 de 2000 y 0079 de 2002 y se establece el nuevo procedimiento de acreditación de laboratorios ambientales en Colombia” [19]
- NTC-ISO / IEC 17025 “Requisitos generales de competencia de Laboratorios de ensayo y calibración” [20]
- Decreto 1600 del 27 de Julio de 1994 “Por el cual se reglamenta parcialmente el Sistema Nacional Ambiental (SINA) en relación con los Sistemas Nacionales de Investigación Ambiental y de Información Ambiental” [21]
- Decreto 2570 del 01 de Agosto de 2006 “Por el cual se adiciona el Decreto 1600 de 1994 y se dictan otras disposiciones” [22]

5 METODOLOGÍA

La metodología utilizada para el proceso de validación de los métodos analíticos DQO, DBO₅, y Sólidos Suspendidos Totales está basada en el “procedimiento general de validación de metodologías analíticas” propuesto para el Laboratorio de Aguas y Alimentos y además en la metodología propuesta por el IDEAM [23].

El uso de estas metodologías para la validación permite obtener en forma experimental y para las condiciones particulares del laboratorio, los valores de los parámetros que servirán como criterios de confianza del método analítico; los cuales son: exactitud, precisión, linealidad, límite de detección, sensibilidad y porcentaje de recuperación.

Todo esto permite demostrar que los métodos analíticos validados proporcionan resultados confiables y adecuados para el propósito para el que están diseñados.

El procedimiento general utilizado para la validación de las metodologías DQO, DBO₅, y Sólidos Suspendidos Totales fue el siguiente:

1. Se hizo un reconocimiento de los métodos utilizados para cada analito y matriz, y además de los fundamentos físicos y químicos del método.
2. Se hizo un inventario de los reactivos, materiales y equipos disponibles para el proceso de validación y si eran adecuados para éste.
3. Se revisaron los procedimientos adecuados para la limpieza de los materiales usados en la validación y además se tuvo en cuenta cuál debía ser la disposición final de los residuos.
4. La captura de los datos se hizo en los formatos utilizados en el laboratorio.
5. Se hicieron ensayos previos a la validación con el fin de afianzar el Procedimiento de Ensayo de cada metodología y hacer comparaciones de los resultados obtenidos.
6. Se hizo una curva de calibración con los estándares (específicos para cada método analítico) para determinar la ecuación de la curva, el coeficiente de correlación, probabilidad de correlación, desviación

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

estándar residual, desviación estándar del método, coeficiente de variación del método, desviación estándar del intercepto y de la pendiente.

7. Las muestras se corrieron en un grupo básico, formado por:

ÚBk = Blanco de reactivos

ÚEb = Estándar de concentración baja, permite calcular el límite de detección

ÚEm = Estándar de concentración media, aproximadamente el 50% del rango

ÚEa = Estándar de concentración alta, aproximadamente el 90% del rango

ÚM1 = Muestra natural

ÚM1Aa = M1 adicionada con un nivel alto, mínimo el 90% del valor de M1

ÚM1Ab = M1 adicionada con un nivel bajo, máximo el 30% del valor de M1

Este grupo constituye un ensayo para cada día; el cual se repitió seis veces por cada metodología.

8. El análisis estadístico se hizo mediante el software Kalibo y se obtuvieron los atributos propios de cada metodología validada, los cuales son: coeficiente de correlación, probabilidad de correlación, desviación estándar residual, desviación estándar del método, coeficiente de variación, desviación estándar del intercepto y desviación estándar del intercepto.
9. Para cada metodología se elaboró un informe de validación que contiene los parámetros estadísticos obtenidos mediante el software Kalibo.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 ANÁLISIS DE LOS ATRIBUTOS DEL MÉTODO ANALÍTICO DQO

6.1.1 OBJETIVO

Analizar las características o atributos del método analítico validado.

6.1.2 METODOLOGÍA

El procedimiento utilizado para el análisis de DQO se encuentra descrito en el anexo B, PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO; la metodología antes mencionada fue utilizada para todas las muestras que se analizaron en el procedimiento de validación de DQO, la cantidad de la muestra fue cambiada de 2 mL a 3 mL debido a que los ensayos mostraron una mejor respuesta para este volumen, además fue cambiada la concentración de la solución digestora de Dicromato de Potasio de 0,2083 N a 0,1 N ya que una concentración más alta de esta representa mayores errores en los resultados para matrices en las cuales las cargas orgánicas son bajas.

6.1.3 RESULTADOS

Tabla 7 Volumen de FAS en mL gastado en la titulación de los lotes

| V (mL) | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ÚEa (250 mg/L) | 2,23 | 2,23 | 2,21 | 2,20 | 2,26 | 2,20 |
| ÚEb (50 mg/L) | 3,76 | 3,79 | 3,80 | 3,75 | 3,79 | 3,80 |
| ÚM1 | 2,61 | 2,57 | 2,66 | 2,70 | 2,71 | 2,70 |
| ÚM1Aa | 1,45 | 1,45 | 1,44 | 1,42 | 1,40 | 1,42 |
| ÚM1Ab | 2,17 | 2,09 | 2,22 | 2,09 | 2,13 | 2,17 |
| Bk1 | 4,22 | 4,12 | 4,18 | 4,33 | 4,27 | 4,30 |
| Bk2 | 4,15 | 4,13 | 4,11 | 4,20 | 4,25 | 4,33 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 8 Materia orgánica oxidable en forma de equivalentes de oxígeno, DQO en mgO₂ /L

| DQO mgO ₂ /L | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ÚEa(250 mg/L) | 249,69 | 249,69 | 252,31 | 253,62 | 245,77 | 253,62 |
| ÚEb (50 mg/L) | 49,55 | 45,62 | 44,31 | 50,86 | 45,62 | 44,31 |
| ÚM1 | 199,98 | 205,21 | 193,44 | 188,21 | 186,90 | 188,21 |
| ÚM1Aa | 351,73 | 351,73 | 351,73 | 355,65 | 358,26 | 355,65 |
| ÚM1Ab | 257,54 | 268 | 251 | 268 | 262,77 | 257,54 |
| Bk1 | 0 | 2,45 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bk2 | 0 | 1,15 | 3,76 | 0 | 0 | 0 |

La siguiente tabla permite verificar si las desviaciones estándar de las muestras son estables o no a través de la restricción $St < W$; por lo tanto, si esta restricción se cumple indica que las desviaciones si son estables.

Tabla 9 Prueba para verificar si en el análisis de DQO las desviaciones estándar son estables

| VMI Valor Mínimo de Interés: 2 | BLANCO | ÚEa (250 mg/L) | ÚEb (50 mg/L) | ÚM1 | ÚM1Aa | ÚM1Ab |
|---|--------|----------------|---------------|--------|--------|--------|
| | Sd | Se | Se | Se | Se | Se |
| $St = Se$, ($St = Sd$ para el blanco) | 1,24 | 3,03 | 2,80 | 7,46 | 2,79 | 6,71 |
| $St^2 = Se^2 + Sd^2$ | 3,13 | 9,19 | 7,84 | 55,70 | 7,79 | 44,97 |
| St | 1,24 | 3,03 | 2,80 | 7,46 | 2,79 | 6,71 |
| Concentración (GMC) | 0,61 | 250,78 | 46,71 | 193,66 | 354,12 | 260,81 |
| W 0.05*GMC | 0,03 | 12,54 | 2,33 | 9,68 | 17,70 | 13,04 |
| 0.25*VMI | 6,21 | 6,21 | 6,21 | 6,21 | 6,21 | 6,21 |
| W | 6,21 | 12,54 | 6,21 | 9,68 | 17,7 | 13,04 |
| St < W ? | SI | SI | SI | SI | SI | SI |

La tabla muestra que aunque el método DQO es variable para el análisis de la misma muestra a través del tiempo, las desviaciones estándar son estables y aceptables para cada lote analizado.

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

El tratamiento estadístico anterior se hizo manualmente y no a través del software Validar 1.1, debido a que éste está diseñado para soluciones adicionadas preparadas a partir de una solución madre, mientras que para la validación se pesó una cantidad del patrón de concentración conocida, la cual se añadió posteriormente a la muestra.

Entonces, las fórmulas para hallar los valores presentados en la tabla 9 se muestran a continuación:

$St = Se =$ Desviación estándar de cada muestra entre lotes

$$Se = \sqrt{SMe} =$$

Para el blanco el valor $St = Sd =$ Desviación estándar dentro de los lotes

$$Sd = \sqrt{SMd} =$$

$St^2 =$ varianza de cada muestra incluyendo la varianza del blanco

$$St^2 = Se^2 + Sd^2$$

GMC = Promedio de concentraciones de cada muestra

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$St < W =$ Es la restricción que permite concluir si las desviaciones estándar son estables o no.

Esta restricción compara la desviación estándar St de una muestra con un valor W que está determinado por las siguientes ecuaciones:

$$W = 0,05 \cdot GMC$$

$$W = 0,25 \cdot VMI$$

La primera con la multiplicación de una constante (0,05) por GMC que se refiere a la concentración media de cada muestra y la segunda con la multiplicación de una constante (0,25) por un Valor mínimo de interés VMI que es definido por las normas existentes para cada método que se está analizando y teniendo en cuenta que la normatividad vigente no tiene un rango máximo permitido para DQO es el laboratorio de Aguas y Alimentos

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

quien da el valor mínimo de comparación el cual para este caso es 5 veces el Límite de Detección:

$$VMI = 5 * LDM.$$

Las ecuaciones utilizadas en el análisis estadístico de la tabla 9 se muestran a continuación, y como ejemplo se muestra los cálculos realizados para el blanco.

Tabla 10 Tratamiento estadístico del blanco para saber si su desviación estándar es estable.

| BLANCO | | | | | | | Suma de filas $\sum x$ |
|-----------------------|-------|------------|------------|-------|------------|-----------------|---------------------------|
| | LOTE1 | LOTE2 | LOTE3 | LOTE4 | LOTE5 | LOTE6 | |
| Ensayo 1 | 0,000 | 2,450 mg/L | 0,000 | 0,000 | 0,000 mg/L | 0,000 mg/L | 2,450 mg/L |
| Ensayo 2 | 0,000 | 1,150 mg/L | 3,760 mg/L | 0,000 | 0,000 mg/L | 0,000 mg/L | 4,910 mg/L |
| Suma de columnas L | 0,000 | 3,600 mg/L | 3,760 mg/L | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 7,360 mg/L |
| | | | | | | $\sum L^2$ | 27,098 mg/L |
| | | | | | | $\sum x^2$ | 21,463 mg/L |
| | | | | | n | $\sum L^2/n$ | 13,549 mg/L |
| | | | | | m | $\sum L)^2/mxn$ | 4,514 mg/L |

Donde:

$\sum X$ = Suma de los valores presentados en las filas

$\sum L$ = Suma de los valores presentados en las columnas

m = número de lotes analizados

n = número de réplicas realizadas

Para hallar los valores Sd y St que son los que aparecen en la tabla 9 es necesario calcular algunas fuentes de variación que se presentan entre los lotes y dentro de los lotes y son los que se presentan a continuación:

Errores entre lotes

$$SSe = \frac{\sum L^2}{n} - \frac{(\sum L)^2}{n * m} = 9,035$$

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

Errores dentro de lotes

$$SSd = \sum x^2 - \frac{\sum L^2}{n} = 7,914$$

Los grados de libertad hallados a continuación dependen del número de lotes analizados (m) y de las réplicas (n) realizadas para cada muestra, que para el caso del blanco son m = 6 y n = 2.

Grados de libertad:

$$\begin{aligned} V_e &= m - 1 = 6 - 1 = 5 \\ V_d &= m(n - 1) = 6(2 - 1) = 6 \\ V_t &= m \cdot n - 1 = 12 - 1 = 11 \end{aligned}$$

La raíz cuadrada de SMe y SMd permiten calcular la desviación estándar de las muestras analizadas:

Cuadrados medios

$$SMe = \frac{SSe}{V_e} = 1,087$$

Ve

$$SMd = \frac{SSd}{V_d} = 1,319$$

Vd

Valores que se tabulan y que representan las desviaciones estándar del blanco:

$$S_e = \sqrt{SMe} = 1,0426$$

$$S_d = \sqrt{SMd} = 1,2400$$

El valor de GMC, que se refiere al promedio de las concentraciones se halla de la siguiente forma:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$X_m = 0,6133$$

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

A través del software Kalibo se hallaron los atributos del método validado al realizar la curva de calibración con los patrones analizados y la curva de validación con las correspondientes muestras de los ensayos de los seis días. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 11 Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo

| Curva de Calibración | | |
|--------------------------------------|-----------|---------|
| Intercepto con el eje Y | 4,138762 | mL |
| Pendiente | -0,007644 | mL/mg/L |
| Coefficiente de Correlación | -0,999996 | |
| Probabilidad de Correlación | 100,0000 | % |
| Desviación Estándar Residual | 0,005301 | mL |
| Desviación Estándar del Método | -0,693455 | mg/L |
| Coefficiente de Variación del Método | -0,430717 | % |
| Desviación Estándar del Intercepto | 0,003090 | mL |
| Desviación Estándar de la Pendiente | 0,000012 | mL/mg/L |
| Número de Puntos de Calibración | 5 | |

Ecuación de la Curva de Calibración:

$$Y = -0,007644X + 4,138762$$

Tabla 12 Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo para el análisis de DQO.

| Curva de Validación | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|
| Intercepto con el Eje Y | 4,188675 | mL |
| Pendiente | -0,007822 | mL / mg/L |
| Coefficiente de Correlación | -0,999177 | |
| Probabilidad de Correlación | 100,0000 | % |
| Desviación Estándar Residual | 0,045252 | mL |
| Desviación Estándar del Método | -5,785088 | mg/L |
| Coefficiente de Variación del Método | -3,729173 | % |
| Desviación Estándar del Intercepto | 0,009763 | mL |
| Desviación Estándar de la Pendiente | 0,000047 | mL / mg/L |
| Número de Puntos de Calibración | 48 | |

Ecuación de la Curva de Validación:

$$Y = -0,007822X + 4,188675$$

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Los resultados de la curva de validación muestran que el método tiene una buena sensibilidad debido al bajo valor presentado y que no hay gran dispersión de los datos porque su coeficiente de correlación es cercano a 1, además el coeficiente de variación muestra que el método tiene una buena precisión.

Con el fin de conocer la estabilidad de las muestras individualmente en los 6 lotes analizados se hallaron los parámetros estadísticos que se muestran a continuación:

Tabla 13 Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DQO.

| DQO | Xm (Media) | S (Desviación estándar) | Cv (coeficiente de variación) |
|-----------|------------|-------------------------|-------------------------------|
| UEa (250) | 250,78 | 3,0314 | 1,21 |
| UEb (50) | 46,71 | 2,7994 | 5,99 |
| UM1 | 193,658 | 7,4632 | 3,85 |
| UM1Aa | 354,125 | 2,7913 | 0,79 |
| UM1Ab | 260,808 | 6,7060 | 2,57 |
| Bk | 0,6133 | 1,2413 | 202,4 |

Rango de trabajo y linealidad

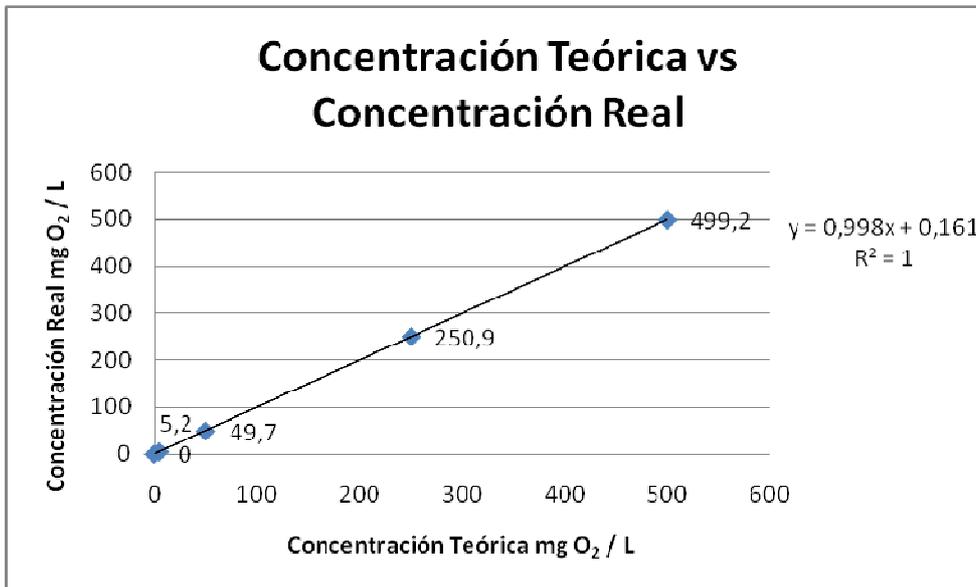
Para verificar la linealidad del método se comparó el valor del coeficiente de correlación R obtenido en la determinación de patrones (R_{DQO}) contra el R (R_{OAA}) = 0.995 valor sugerido para la comparación. Si $R_{DQO} > R_{OAA}$ hay linealidad en el rango de trabajo estudiado [24].

Rango de trabajo: 5 mg O₂ / L - 500 mg O₂ / L

Tabla 14 Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de DQO.

| Concentración Teórica | Concentración Real |
|-----------------------|--------------------|
| 0 | 0 |
| 5 | 2 |
| 50 | 49,6 |
| 250 | 250,9 |
| 500 | 499,1 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA



Gráfica 1 DQO esperada vs DQO obtenida, rango de concentraciones (5 mgO₂ / L – 500 mgO₂ / L)

Roaa = 0,995

RDQO = 1

Como $R_{DQO} > Roaa$ se concluye que hay linealidad en el rango de trabajo evaluado.

Evaluación de la recuperación

Para que el porcentaje de recuperación (%) de las muestras adicionadas sea satisfactorio debe estar entre el 95 % a 105 %.

Estándar Aa:

Se pesaron 0,0355 g de KHP y se aforaron a 250 mL

$$\underline{R} = \frac{354,12}{356,96} = 0,9920 = 99,2 \%$$

d 356,96

Estándar Ab:

Se pesaron 0,0142 g de KHP y se aforaron a 250 mL

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

$$\frac{R}{d} = \frac{260,81}{256,80} = 1,02 = 102 \%$$

Los porcentajes de recuperación de las muestras indican que el método tiene una buena capacidad para determinar la especie química que fue adicionada.

Para la muestra que esta adicionada con una mayor cantidad del estándar la tendencia es que el resultado este por debajo del valor teórico mientras que para la muestra que esta adicionada con una menor cantidad el resultado tiende a estar por encima del valor teórico.

Atributos del método

Media de los blancos:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$X_m = 0,6133 \text{ mgO}_2$. Ver tabla 9

L

Desviación estándar para el blanco

$$S_t = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}}$$

$S_t = 1,241276 \text{ mgO}_2$ Ver tabla 9.

L

Límite de Detección del Método

$$LDM = X_m + (3xS_t)$$

$$LDM = 4,3371 \text{ mgO}_2$$

L

Límite de Cuantificación del Método

$$LCM = X_m + (10xS_t)$$

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

$$\text{LCM} = 13,02606 \frac{\text{mgO}_2}{\text{L}}$$

Exactitud

Exactitud M1Aa = 99,2 %

Exactitud M1Ab = 102 %

Exactitud del método = 100,6 %

Sensibilidad

La sensibilidad es la pendiente de la curva de validación del método. Ver tabla 11.

$$\text{Sensibilidad} = -0,007822 \frac{\text{mL}}{\text{mgO}_2/\text{L}}$$

Coeficiente de Variación

$$\text{CV} = \frac{St}{Xm}$$

$$\text{CV} = 2,02$$

6.2 ANÁLISIS DE LOS ATRIBUTOS DEL MÉTODO ANALÍTICO SST

6.2.1 OBJETIVO

Analizar las características o atributos del método analítico validado.

6.2.2 METODOLOGÍA

El procedimiento utilizado para el análisis de Sólidos Suspendidos Totales se encuentra descrito en el anexo B, PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS, numeral 4.6.3.3 para el análisis de la muestra; para este ensayo no se cambió ninguna de sus condiciones.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

6.2.3 RESULTADOS

Tabla 15. Cambio en masa en gramos (g) de los crisoles con la muestra para cada lote

| m (g) | Lote 1 | Lote 2 | Lote 3 | Lote 4 | Lote 5 | Lote 6 |
|-----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ÚEa(1000) | 0,0249 | 0,0248 | 0,0248 | 0,0249 | 0,025 | 0,025 |
| ÚEm (500) | 0,0123 | 0,0124 | 0,0123 | 0,0124 | 0,0124 | 0,0125 |
| ÚEb (10) | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00025 |
| ÚM1 | 0,0055 | 0,0055 | 0,0055 | 0,0055 | 0,0055 | 0,0057 |
| ÚM1Aa | 0,0075 | 0,008625 | 0,008625 | 0,008625 | 0,008625 | 0,00875 |
| ÚM1Ab | 0,00525 | 0,006375 | 0,006 | 0,006125 | 0,006375 | 0,006125 |
| Bk1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 16. Concentración (en mgSST/ L) de cada solución en los lotes

| SST | Lote 1 | Lote 2 | Lote 3 | Lote 4 | Lote 5 | Lote 6 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ÚEa(1000) | 995,67 | 991,68 | 991,68 | 995,67 | 999,68 | 999,68 |
| ÚEb (500) | 492,69 | 496,68 | 492,69 | 496,68 | 496,68 | 500,67 |
| ÚEb (10) | 9,66 | 9,66 | 9,66 | 9,66 | 9,66 | 9,66 |
| ÚM1 | 221,23 | 221,23 | 221,23 | 221,23 | 221,23 | 229,22 |
| ÚM1Aa | 301,07 | 345,98 | 345,98 | 345,98 | 345,98 | 350,97 |
| ÚM1Ab | 211,25 | 256,16 | 241,19 | 246,18 | 241,19 | 246,18 |
| Bk1 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 |

Con los datos de la Tabla 16 se hicieron los cálculos necesarios para saber si las desviaciones estándar de las soluciones son estables.

En la siguiente tabla la restricción $St < W$ da la respuesta de si las desviaciones estándar son estables o no.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 17 Prueba para verificar si en el análisis de SST las desviaciones estándar son estables.

| VMI Valor Mínimo de Interés: 0 | BLANCO | ÚEa (1000) | ÚEb (10) | ÚM1 | ÚM1Aa | ÚM1Ab |
|---|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Sd | Se | Se | Se | Se | Se |
| St = Se , (St = Sd) para el testigo | 1,19 | 3,57 | 0 | 3,26 | 18,85 | 16,27 |
| St² = Se² + Sd² | 1,41 | 12,75 | 0 | 10,62 | 355,22 | 233,22 |
| St | 0 | 3,57 | 0 | 3,26 | 18,85 | 15,27 |
| Concentración (GMC) | 1,68 | 995,67 | 9,66 | 222,56 | 339,33 | 240,36 |
| W 0.05*GMC 0.25*VMI | 0,084 | 49,78 | 0,48 | 11,13 | 16,97 | 12,02 |
| | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| W | 2 | 49,78 | 6,25 | 11,13 | 20,36 | 15,42 |
| St < W ? | SI | SI | SI | SI | SI | SI |

El tratamiento estadístico anterior se hizo manualmente y no a través del software Validar 1.1, debido a que está diseñado para soluciones adicionadas preparadas a partir de una solución madre, mientras que para la validación se pesó una cantidad del patrón de concentración conocida la cual se añadió posteriormente a la muestra, el ejemplo de cómo se hallaron los datos de la tabla 17 prueba para verificar si las desviaciones estándar son estables aparece en la página 33.

El valor mínimo de interés VMI se halló de la misma forma que para el método analítico DQO y que como ejemplo aparece en la página 33, párrafo 2 de la tabla 9.

La tabla 17 indica que las muestras individualmente tuvieron una buena respuesta ya que las desviaciones estándar son estables para todas ellas, aunque se puede observar que a mayor concentración del analito que se va a analizar las muestras son más inestables para conservarse reflejándose en resultados más variables y por lo tanto desviaciones estándar más grandes.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 18 Datos de la curva de calibración obtenidos con el software kalibo para el análisis de SST.

| Curva de Calibración | |
|--------------------------------------|-----------------|
| Intercepto con el eje Y | -0,000042 g |
| Pendiente | 0,000025 g/mg/L |
| Coefficiente de Correlación | 0,999999 |
| Probabilidad de Correlación | 99,930489 % |
| Desviación Estándar Residual | 0,000021 G |
| Desviación Estándar del Método | 0,823073 mg/L |
| Coefficiente de Variación del Método | 0,163524 % |
| Desviación Estándar del Intercepto | 0,000019 G |
| Desviación Estándar de la Pendiente | 0,000000 g/mg/L |
| Número de Puntos de Calibración | 6 |

Ecuación de la Curva de Calibración:

$$Y = 0,000025X - 0,000042$$

Tabla 19 Datos de la Curva de Validación obtenidos con el Software Kalibo para el análisis de SST.

| Curva de Validación | |
|--------------------------------------|-------------------|
| Intercepto con el Eje Y | -0,000038 g |
| Pendiente | 0,000025 g / mg/L |
| Coefficiente de Correlación | 0,999999 |
| Probabilidad de Correlación | 100,0000 % |
| Desviación Estándar Residual | 0,000014 g |
| Desviación Estándar del Método | 0,552855 mg/L |
| Coefficiente de Variación del Método | 0,165496 % |
| Desviación Estándar del Intercepto | 0,000003 g |
| Desviación Estándar de la Pendiente | 0,000000 g / mg/L |
| Número de Puntos de Calibración | 48 |

Ecuación de la Curva de Validación:

$$Y = 0,000025X - 0,000038$$

El consolidado de la curva de validación muestra que el método tiene una buena precisión ya que su coeficiente de variación es menor al 1 %, además linealidad para las muestras analizadas por la gran cercanía del coeficiente de correlación a 1 y también refleja una buena sensibilidad.

Con el fin de conocer la estabilidad de las muestras individualmente en los 6 lotes analizados se hallaron los parámetros estadísticos que se muestran a continuación:

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 20 Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para SST, en mg SST/L

| SST mg SST / L | Xm (Media) | S (Desviación estándar) | Cv (coeficiente de variación) |
|----------------|------------|-------------------------|-------------------------------|
| UEa (1000) | 995,67 | 3,5705 | 0,36 |
| UEm (500) | 496,01 | 3,005 | 0,61 |
| UEb (10) | 9,660611 | 0 | 0 |
| UM1 | 222,56 | 3,2594 | 1,46 |
| UM1Aa | 339,33 | 18,8477 | 5,55 |
| UM1Ab | 240,36 | 15,2718 | 6,35 |
| Bk | 1,68 | 0 | 0 |

Rango de trabajo y linealidad

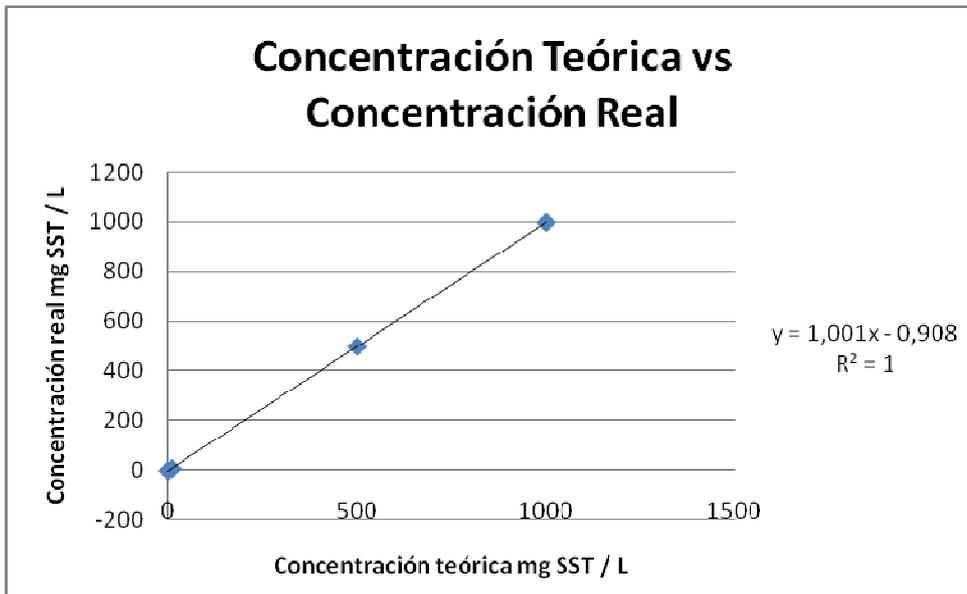
Para verificar la linealidad del método se comparó el valor del coeficiente de correlación R obtenido en la determinación de patrones (R_{SST}) contra el R (R_{OAA}) = 0.995 valor sugerido para la comparación. Si $R_{SST} > R_{OAA}$ hay linealidad en el rango de trabajo estudiado [24].

Rango de trabajo: 10 mg SST / L - 1000 mg SST / L

Tabla 21 Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de SST, en mgSST/L

| Concentración Teórica | Concentración Real |
|-----------------------|--------------------|
| 0 | 0 |
| 10 | 8 |
| 500 | 500 |
| 1000 | 1000 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA



Gráfica 2 mgSST/L esperados vs mgSST/L obtenidos, rango de concentraciones (10 mgSST/ L – 1000 mgSST / L)

$$R_{oaa} = 0,995$$

$$R_{sst} = 1$$

Como $R_{sst} > R_{oaa}$ se concluye que hay linealidad en el rango de trabajo evaluado.

Evaluación de la recuperación

Para que el porcentaje (%) de recuperación de las muestras adicionadas sea satisfactoria debe estar entre el 95 % al 105 %.

Estándar Aa:

Se pesaron 0,146 g de Caolín y se aforaron a 1000 mL

$$R = \frac{339,33}{341} = 0,9951 = 99,51\%$$

d 341

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

Estándar Ab:

Se pesaron 0,059 g de Caolín y se aforaron a 1000 mL

$$R = \frac{242,86}{254} = 0,9561 = 95,61 \%$$

Los porcentajes de recuperación muestran que el método tiene una buena capacidad para determinar el analito que fue adicionado.

Atributos del método

Media de los blancos:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$X_m = 1,676686 \text{ mgSST}$. Ver tabla 17
L

Desviación estándar para el blanco:

$$St = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}}$$

$St = 0,0 \text{ SST}$ Ver tabla 17.
L

Límite de Detección del Método:

$$LDM = X_m + (3xSt)$$

$LDM = 1,676686 \text{ mgSST}$
L

Límite de Cuantificación del Método:

$$LCM = X_m + (10xSt)$$

$LCM = 16,76686 \text{ mgSST}$
L

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO₅ Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

Exactitud:

Exactitud M1Aa = 99,51 %

Exactitud M1Ab = 95,61 %

Exactitud del método = 97,56 %

Sensibilidad:

La sensibilidad es la pendiente de la curva de validación del método. Ver tabla 4.

Sensibilidad = pendiente

Sensibilidad = 0,000025 $\frac{\text{g}}{\text{mgSST / L}}$

Coeficiente de Variación:

$$CV = \frac{St}{Xm}$$

$$CV = \frac{0,0 \times 100}{1,68}$$

$$CV = 0$$

6.3 ANÁLISIS DE LOS ATRIBUTOS DEL MÉTODO ANALÍTICO DBO₅

6.3.1 OBJETIVO

Analizar las características o atributos del método analítico validado.

6.3.2 METODOLOGÍA

El procedimiento utilizado para el análisis de DBO₅ se encuentra descrito en el anexo B, PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE DBO₅; para este ensayo no se cambió ninguna de sus condiciones.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

6.3.3 RESULTADOS

Tabla 22 Oxígeno disuelto inicial y final de las muestras en cada lote

| O ₂ Disuelto | LOTE 1 | | LOTE 2 | | LOTE 3 | | LOTE 4 | | LOTE 5 | | LOTE 6 | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | OD _i | OD _f | OD _i | O _f | OD _i | OD _f |
| ÚEa (12) | 8,04 | 6,48 | 7,96 | 5,9 | 8,16 | 5,9 | 8,2 | 6,46 | 8,11 | 6,5 | 8,18 | 6,37 |
| | 8,02 | 6,47 | 8,0 | 5,7 | 8,16 | 5,7 | 8,2 | 6,38 | 8,11 | 6,6 | 8,18 | 6,10 |
| ÚEb (3) | 8,01 | 7,02 | 7,99 | 6,65 | 8,18 | 6,48 | 8,22 | 6,98 | 8,13 | 7,16 | 8,24 | 6,97 |
| | 8,0 | 7,0 | 8,05 | 6,5 | 8,17 | 6,52 | 8,22 | 6,96 | 8,15 | 7,35 | 8,23 | 6,85 |
| ÚM1 | 7,85 | 2,84 | 7,82 | 4,1 | 8,06 | 3,64 | 8,1 | 4,0 | 8,05 | 4,8 | 8,15 | 4,85 |
| | 7,86 | 2,86 | 7,82 | 4,11 | 8,1 | 3,7 | 8,1 | 4,0 | 8,03 | 4,8 | 8,15 | 4,85 |
| ÚM1Aa | 7,07 | 0,06 | 6,55 | 0,19 | 7,79 | 0,14 | 7,71 | 0,77 | 7,72 | 1,61 | 7,86 | 2,67 |
| | 7,65 | 0,1 | 7,23 | 0,69 | 7,8 | 0,14 | 7,71 | 0,78 | 7,72 | 1,61 | 7,86 | 1,22 |
| ÚM1Ab | 7,07 | 0,08 | 6,64 | 0,17 | 7,71 | 0,69 | 7,66 | 1,48 | 7,68 | 2,95 | 7,98 | 3,38 |
| | 7,07 | 0,08 | 6,66 | 0,2 | 8,38 | 0,69 | 7,66 | 1,47 | 8,25 | 1,41 | 8,3 | 0,92 |
| Bk | 7,99 | 7,17 | 7,85 | 6,41 | 8,15 | 6,56 | 8,21 | 7,27 | 8,11 | 7,45 | 8,27 | 7,03 |
| | 8,0 | 7,15 | 7,9 | 6,49 | 8,17 | 6,11 | 8,2 | 7,06 | 8,1 | 7,38 | 8,25 | 7,01 |

Tabla 23 Concentración de oxígeno que necesitan los microorganismos para degradar la materia orgánica presente en las muestras, DBO₅ en mgO₂ /L

| DBO ₅ mgO ₂ / L | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ÚEa (12) | 10 | 9 | 10 | 11 | 12 | 8 |
| | 10 | 11 | 11 | 12 | 11 | 11 |
| ÚEb (3) | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ÚM1 | 256 | 146 | 178 | 194 | 159 | 130 |
| | 255 | 145 | 177 | 194 | 158 | 250 |
| ÚM1Aa | 376 | 304 | 372 | 365 | 330 | 243 |
| | 376 | 305 | 372 | 364 | 330 | 330 |
| ÚM1Ab | 374 | 311 | 334 | 319 | 248 | 208 |
| | 374 | 310 | 374 | 320 | 374 | 374 |
| Bk | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO₅ Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Debido a que la determinación de DBO₅ no es aceptable para todas las determinaciones porque no son muestras que se puedan preservar en el tiempo no se utilizó el software Kalibo para determinar sus atributos, entonces se calcularon manualmente algunas de sus propiedades para saber si los resultados eran estables, para lo anterior se hallaron las siguientes propiedades:

Tabla 24 Parámetros estadísticos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DBO₅, en mg O₂/L

| DBO ₅ mgO ₂ / L | S (Desviación estándar) | Xm (Media) | Cv (coeficiente de variación) |
|--|----------------------------|------------|----------------------------------|
| ÚEa (12) | 1,17 | 10,42 | 11,18 |
| ÚEb (3) | 0,67 | 2,58 | 25,88 |
| ÚM1 | 43,81 | 186,25 | 23,52 |
| ÚM1Aa | 40,52 | 338,92 | 11,95 |
| ÚM1Ab | 54,06 | 326,67 | 16,55 |
| Bk | 0,39 | 1,17 | 33,36 |

Los anteriores resultados muestran la poca estabilidad de las muestras con los valores altos del coeficiente de variación, por lo que se decidió revisar los resultados de los análisis para descartar aquellos que estuvieran fuera de control, para esto se utilizó como herramienta el Test Tn para el rechazo de resultados anómalos para lo cual se procedió de la siguiente forma:

$$T_n = \frac{|X_q - \bar{X}|}{S}$$

Tn = Valor que sirve para el rechazo de los datos

Xq = Resultado cuestionable

\bar{X} = Media de la serie incluyendo el valor cuestionable

S = Desviación estándar incluyendo el valor cuestionable

El rechazo del valor cuestionable se hace si la Tn calculada es mayor que los valores críticos que se encuentran en la tabla que se muestra a continuación:

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Tabla 25 Valores críticos de rechazo del cociente Tn [25]

| No. observaciones | Tn | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 95 % de confianza | 97,5 de confianza | 99 % de confianza |
| 3 | 1,15 | 1,15 | 1,15 |
| 4 | 1,46 | 1,48 | 1,49 |
| 5 | 1,67 | 1,71 | 1,75 |
| 6 | 1,82 | 1,89 | 1,94 |
| 7 | 2,02 | 2,02 | 2,10 |
| 8 | 2,03 | 2,13 | 2,22 |
| 9 | 2,11 | 2,21 | 2,52 |
| 10 | 2,18 | 2,29 | 2,41 |

Para las seis muestras analizadas y con un porcentaje de confiabilidad del 95 % el valor crítico es 1,82.

Como ejemplo del cálculo de Tn se halla el valor para el estándar alto:

ÚEa (12):

$$X_m = 2,5$$

$$S = 1,0488$$

$$T_n = \frac{11 - 2,5}{1,0488} = 0,7071$$

$$1,0488$$

| | | | | | | |
|----------------|----|--------|----|--------|--------|--------|
| Muestra | 10 | 9 | 10 | 11 | 12 | 8 |
| Tn | 0 | 0,7071 | 0 | 0,7071 | 1,4142 | 1,4142 |

ÚEb (3):

$$X_m = 2,5$$

$$S = 1,0488$$

| | | | | | | |
|----------------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Muestra | 3 | 1 | 3 | 2 | 4 | 2 |
| Tn | 0,4767 | 1.9069 | 0,4767 | 0,4767 | 1,4302 | 0,4767 |

ÚM1:

$$X_m = 177,1667$$

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

$S = 58,497$

| | | | | | | |
|----------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------------|
| Muestra | 256 | 146 | 178 | 194 | 159 | 130 |
| Tn | 1,3479 | 0,5328 | 0,014 | 0,2878 | 0,3106 | 2,857 |

ÚM1Aa:

$X_m = 331,667$

$S = 47,14$

| | | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Muestra | 376 | 304 | 372 | 365 | 330 | 243 |
| Tn | 0,9404 | 0,5869 | 0,8556 | 0,7071 | 0,0354 | 1,8809 |

ÚM1Ab:

$X_m = 299$

$S = 55,19$

| | | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Muestra | 374 | 311 | 334 | 319 | 248 | 208 |
| Tn | 1,3589 | 0,2174 | 0,6342 | 0,3624 | 0,9241 | 1,6488 |

Bk:

$X_m = 1,1667$

$S = 0,4082$

| | | | | | | |
|----------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| Muestra | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| Tn | 0,4283 | 0,4283 | 2,1411 | 0,4283 | 0,4283 | 0,4283 |

Con los resultados de la Tabla 23 se hicieron los cálculos necesarios para hacer el análisis de la estabilidad de las muestras en cada lote y en cada día independientemente y luego se tabuló el consolidado; los resultados están en mg O₂/L. No se realizó el tratamiento estadístico para saber si las desviaciones estándar son estables debido a que la matriz en el análisis de DBO₅ no es normal y para este ensayo se tomó una muestra diferente para cada día.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ÚEa (12):

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| UEa (12) | 10 | 9 | 10 | 11 | 12 | 8 |
| | 10 | 11 | 11 | 12 | 11 | 10 |
| Desvest | 0 | 1,41 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 1,41 |
| Xm | 10 | 10 | 10,5 | 11,5 | 11,5 | 9 |
| Cv | 0 | 14,14 | 6,73 | 6,149 | 6,15 | 15,71 |

Se puede observar que para el estándar alto el método no es exacto debido a que los resultados no se acercan al valor real y además sus coeficientes de variación son altos, pero para cada lote de datos se encuentra precisión entre ellos.

ÚEb (3):

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| UEb (3) | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| | 3 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| Desvest | 0 | 0,71 | 0 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| Xm | 3 | 1,5 | 3 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Cv | 0 | 47,14 | 0 | 28,28 | 28,28 | 28,28 |

Para el estándar bajo no se encuentra una buena exactitud o precisión en el análisis lo que refleja altos coeficientes de variación.

ÚM1:

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| UM1 | 256 | 146 | 178 | 194 | 159 | 130 |
| | 255 | 145 | 177 | 194 | 158 | 243 |
| Desvest | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0 | 0,71 | 79,90 |
| Xm | 255,5 | 145,5 | 177,5 | 194 | 158,5 | 186,5 |
| Cv | 0,28 | 0,49 | 0,40 | 0 | 0,45 | 42,84 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Los coeficientes de variación indican que hubo precisión en el análisis de la muestra natural aunque no precisión debido a la gran variabilidad en los resultados de los seis lotes.

ÚM1Aa:

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| UM1Aa | 376 | 304 | 372 | 365 | 330 | 243 |
| | 376 | 305 | 372 | 364 | 330 | 330 |
| Desvest | 0 | 0,71 | 0 | 0,71 | 0 | 61,52 |
| Xm | 376 | 304,5 | 372 | 364,5 | 330 | 286,5 |
| Cv | 0 | 0,23 | 0 | 0,19 | 0 | 21,47 |

El análisis de la muestra adicionada con una mayor cantidad del analito fue preciso pero no exacto.

ÚM1Ab:

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| UM1Ab | 374 | 311 | 334 | 319 | 248 | 208 |
| | 374 | 310 | 374 | 320 | 374 | 374 |
| Desvest | 0 | 0,71 | 28,28 | 0,71 | 89,09 | 117,38 |
| Xm | 374 | 310,5 | 354 | 319,5 | 311 | 291 |
| Cv | 0 | 0,23 | 7,99 | 0,22 | 28,65 | 40,34 |

La muestra adicionada con una menor cantidad de analito fue igualmente precisa pero no exacta ya que los resultados están muy por encima del valor teórico.

Bk:

| DBO ₅ | LOTE 1 | LOTE 2 | LOTE 3 | LOTE 4 | LOTE 5 | LOTE 6 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Bk | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Desvest | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Xm | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Cv | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Del blanco se puede decir que no presentó interferencias significativas en el análisis de los seis lotes de muestras.

Con los datos anómalos descartados se realizaron nuevamente los cálculos de las propiedades del método, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 26 Parámetros estadísticos corregidos después del rechazo de datos de las muestras analizadas en los 6 lotes para DBO₅, en mg O₂/L

| DBO ₅ mgO ₂ / L | S (Desviación estándar) | Xm (Media) | Cv (coeficiente de variación) |
|---------------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------------|
| ÚEa (12) | 1,17 | 10,42 | 11,18 |
| ÚEb (3) | 0,47 | 2,73 | 17,13 |
| ÚM1 | 42,02 | 191,36 | 21,96 |
| ÚM1Aa | 28,32 | 347,64 | 8,15 |
| ÚM1Ab | 54,06 | 326,67 | 16,55 |
| Bk | 0 | 1 | 0 |

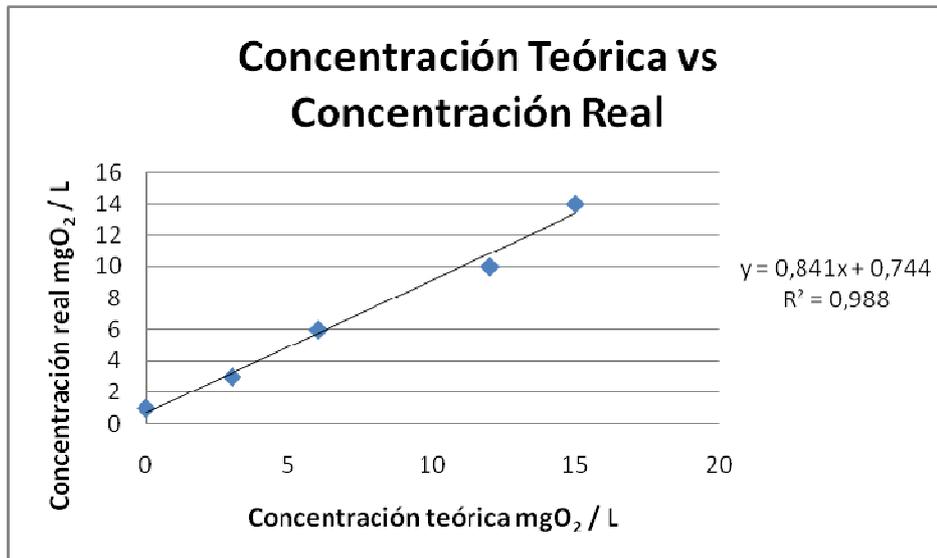
Rango de trabajo y linealidad

Para verificar la linealidad del método se comparó el valor del coeficiente de correlación R obtenido en la determinación de patrones (R_{DBO5}) contra el R (R_{OAA}) = 0.995 valor sugerido para la comparación. Si R_{DBO5} > R_{OAA} hay linealidad en el rango de trabajo estudiado [24].

Rango de trabajo: 3 mgO₂ / L - 1000 mgO₂ / L

Tabla 27 Comparación entre la concentración teórica y real de los patrones utilizados en el análisis de DBO₅, en mg O₂/L

| DBO ₅ esperada | DBO ₅ obtenida |
|---------------------------|---------------------------|
| 0 | 1 |
| 3 | 3 |
| 6 | 6 |
| 12 | 10 |
| 15 | 14 |



Gráfica 3 DBO₅ esperados vs DBO₅ obtenidos, rango de concentraciones (3 mgO₂ / L – 12 mgO₂ / L)

Roaa = 0,995

RDBO₅ = 0,988

Como Roaa > RDBO₅ se concluye que no hay linealidad en el rango de trabajo evaluado.

Evaluación de la recuperación

Estándar Aa:

Se pesaron 0,1039 g de Glucosa y 0,1039 g de Ácido Glutámico y se aforaron a 1000 mL.

$$\underline{R} = \frac{347,64}{484,75} = 0,7171 = 71,7 \%$$

d 484,75

Estándar Ab:

Se pesaron 0,0415 g de Glucosa y 0,0415 g de Ácido Glutámico y se aforaron a 1000 mL.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

$$R = \frac{326,67}{360,1} = 0,9072 = 90,72 \%$$

Los porcentajes de recuperación muestran que la capacidad del método para determinar el analito que fue adicionado no es satisfactoria lo que se puede deber a que no es una matriz normal lo que le confiere poca estabilidad.

Atributos del método

Media de los blancos:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$X_m = 1,0 \text{ mg O}_2$$

L

Desviación estándar para el blanco:

$$S_t = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}}$$

$$S_t = 0 \text{ mg O}_2$$

L

Límite de Detección del Método:

$$LDM = X_m + (3 \times S_t)$$

$$LDM = 1,0 \text{ mg O}_2$$

L

Límite de Cuantificación del Método

$$LCM = X_m + (10 \times S_t)$$

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

$$\text{LCM} = 1,0 \frac{\text{mgDBO}_5}{\text{L}}$$

Exactitud:

$$\text{Exactitud M1Aa} = 71,7 \%$$

$$\text{Exactitud M1Ab} = 90,72 \%$$

$$\text{Exactitud del método} = 81.21 \%$$

Sensibilidad:

La sensibilidad es la pendiente de la curva de validación del método.

Sensibilidad = pendiente

$$\text{Sensibilidad} = \frac{0,087 \text{ g}}{\text{mg O}_2/\text{L}}$$

Coefficiente de Variación:

$$\text{CV} = \frac{St}{Xm} \times 100$$

Xm

$$\text{CV} = 0,0 \%$$

7 CONCLUSIONES

- La validación de metodologías analíticas permite juzgar si un método analítico cumple con las especificaciones para las que fue diseñado.
- Para muestras que no se conservan en el tiempo se debe realizar análisis estadísticos diferentes al sugerido por el Kalibo.
- Concentraciones altas de la solución digestora de Dicromato de Potasio generan mayores errores en el resultado final del análisis de muestras que contienen cargas orgánicas bajas.
- El análisis de Sólidos Suspendidos Totales fue el que arrojó resultados más estables con desviaciones estándar y coeficientes de variación más pequeños.
- El blanco de reactivos para el análisis de DQO fue el que presentó mayor variación lo que se pudo deber a interferencias presentes en el agua desionizada
- El proceso de validación permite indagar si las condiciones de ensayo del método analítico son adecuadas para el analito que se va a estudiar.
- La DBO₅ fue el método que presentó mayor variabilidad en sus resultados, posiblemente por su dependencia a la actividad de los microorganismos. .
- Se verificó que para la DQO tomar 3 mL de la muestra y no 2 mL como lo dice el procedimiento provoca mejor respuesta del analito, lo que aumenta la precisión del método y lo hace más estable.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

- Los métodos analíticos validados aunque presentan variabilidad en sus resultados muestran una buena capacidad para determinar el analito que contienen ya que los porcentajes de recuperación fueron aceptables para todos ellos.
- El análisis estadístico de muestras de aguas residuales presenta desviaciones estándar y coeficientes de variación altos debido a que estas muestras no perseveran en el tiempo.

8 RECOMENDACIONES

- El Laboratorio de Aguas Y Alimentos debe adquirir reactivos que posean alta trazabilidad para las validaciones; debido a que el uso de reactivos con diferente calidad hacen que los errores analíticos aumenten y que los atributos de los métodos analíticos estén por fuera de los rangos aceptados.
- Para cualquier validación que se vaya a realizar se debe contar con materiales de referencia certificados, equipos calibrados y materiales volumétricos para dar mayor confiabilidad a las mediciones analíticas y además facilitar posteriores cálculos de la Incertidumbre de los mismos.
- Buscar una alternativa más general para el análisis estadístico (diferente al kalibo) de las muestras para facilitar la interpretación de los resultados.
- Seguir realizando validaciones para verificar la trazabilidad de los métodos.
- Sugerir a los estudiantes de la escuela de Química que cuando realicen prácticas en el Laboratorio de Aguas y Alimentos lleven los materiales que necesiten, para que no interfieran con los análisis realizados en el mismo.
- Optimizar el uso del inóculo que se le adiciona a las muestras que lo requieren para que no vaya a interferir en el análisis de las mismas.

9 BIBLIOGRAFÍA

[1] TABORDA QUINTERO, Olga Cecilia. *Procedimiento General para la Validación de Metodologías Analíticas para el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Ruta de acceso: C// mis documentos/sistema de calidad/PDV – 001

[2] VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN. Disponible en Internet: <http://www.udlap.mx/conoce/videos/files/Validacióndemétodosdemedicion.pdf>

[3] PARÉGRAFO 2, ARTÍCULO 5, DECRETO 1600 DE 1994. Disponible en Internet: <http://www.presidencia.gov.co/prensanew/decretoslinea/agosto/01/dec25>

[4] DECRETO 2570 DE AGOSTO 01 DE 2006. Disponible en Internet: <http://www.pesidencia.gov.co/prensanew/decretoslinea/2006/agosto/01/dec2570>

[5] ICONTEC. Norma Técnica Colombiana NTC- ISO/IEC 17025, Bogotá D.C, 2005
Norma técnica Colombiana NTC-ISO-IEC 17025 versión 2005

[6] IRATA P, Martha Elena. ¿Por qué validar métodos analíticos? Disponible en Internet: <http://www.scribd.com/doc/4925527/porque-validar-metodos-analiticos>

[7] Sistema de calidad laboratorio de Aguas y Alimentos, mis documentos, resultados, carpeta: DQO, DBO₅, SST.

[8] ROMERO, JAIRO ALBERTO. *Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y principios de diseño*. Escuela Colombiana de Ingeniería, 1999. 21,23,24,25 p.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

- [9] VALIDACIÓN. Tomado del documento Validación.pdf
- [10] IRATA P, Martha Elena. ¿Por qué validar métodos analíticos? Disponible en Internet: <http://www.scribd.com/doc/4925527/porque-validar-metodos-analiticos>
- [11] GUÍA DE VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Disponible en Internet: <http://www.ministeriodesalud.gov.cr/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
- [12] ROMERO, JAIRO ALBERTO. *Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y principios de diseño*. Escuela Colombiana de Ingeniería, 1999. 54 p.
- [13] ROMERO, JAIRO ALBERTO. *Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y principios de diseño*. Escuela Colombiana de Ingeniería, 1999. 38 p.
- [14]http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Aguas/Determinacion_de_SST.htm
- [15] TABORDA QUINTERO, Olga Cecilia. ALZATE RODRÍGUEZ, Edwin Jhovany. MONTOYA NAVARRETE, Carlos Humberto. *Aplicación del numeral 5.4 métodos de ensayo y calibración y validación de métodos de la norma ISO-IEC 17025 en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Trabajo de grado (Químico (a) Industrial). Pereira, 2003, Universidad Tecnológica de Pereira. Tecnología. Química Industrial.
- [16] BAENA CLAVIJO, Lina María. RODAS PARRA, Claudia Yanince. *Validación de las metodologías para el análisis de pH, Hierro, alcalinidad, Sólidos Suspendidos Totales y Aluminio para el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la universidad Tecnológica de Pereira*. Trabajo de Grado (Tecnóloga Química) Pereira: 2003, Universidad Tecnológica de Pereira. Tecnología. Tecnología Química.
- [17] GIRALDO SUAREZ, Angela María. VELASQUEZ GORDON, María Angélica *Validación de ocho metodologías analíticas mediante el empleo del software Kalibo versión 1.2 en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Trabajo de grado (Tecnóloga Química). Pereira, 2006, Universidad Tecnológica de Pereira. Tecnología. Tecnología Química.

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DQO, DBO5 Y SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN EL ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES PARA EL LABORATORIO DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

[18] MONCADA CABICHE, Ruby Xiomara, MONTOYA GRACÍA, Maribel. *Estimación de la Incertidumbre de las determinaciones de Alcalinidad total, Dureza total, Hierro total, Aluminio y pH para el Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Trabajo de grado (Química Industrial). Pereira, 2008. Universidad Tecnológica de Pereira. Tecnología. Química Industrial.

[19] RESOLUCIÓN 0176. Disponible en Internet: http://www.analisisambiental.net/resolucion_ideam_analisis_ambiental-sep07.pdf

[20] ICONTEC. Norma Técnica Colombiana NTC- ISO/IEC 17025, Bogotá D.C, 2005
Norma técnica Colombiana NTC-ISO-IEC 17025 versión 2005

[21] DECRETO 1600 DE 1994. Disponible en Internet: http://www.basedoc.superservicios.gov.co/basedoc/decreto_nacional.shtml?x

[22] DECRETO 2570 DE 2006. Disponible en Internet: <http://www.presidencia.gov.co/prensa-new/decretoslinea/2007/julio06/dec257060707.pdf>

[23] PROTOCOLO DE ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Disponible es Internet: <http://www.ideam.gov.co>

[24] <http://www.metroquimica.com.ar/cursos/moodle/login/index.php>

[25] Test Tn. Disponible en Internet, del libro Fundamentos de Química analítica. Skoog West Holler
http://books.google.com.co/books?id=m_v2A3cXhvUC&pg=PA47&lpg=PA47&dq=test+tn+estadistico&source=bl&ots=nCuneFJzA2&sig=TQcln6rMxJDUBEJgR9PKc5q1Q-4&hl=es&ei=CGDNSreHEM3T8QbS8OT4Aw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=false