

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO GRAVIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES SECADOS A 103 – 105°C

VALIDATION OF A GRAVIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TOTAL SUSPENDED SOLVES DRIED AT 103 - 105 ° C

Ing. Carlos Burgos Galeano, SENA, Centro de Comercio
Industria y Turismo, Colombia. burgosgaleano@gmail.com.
Químico, Cristian Alfonso Castellanos, Centro de Comercio
Industria y Turismo, Colombia. cristiancacpx@hotmail.com.
Químico, Never Luis Hernandez, SENA, Centro de Comercio
Industria y Turismo, Colombia.. nvrhrndz@gmail.com.

Resumen

En la presente investigación, se llevó a cabo la validación del método gravimétrico para determinar los sólidos suspendidos totales secados a 103-105°C en aguas naturales y residuales. Este proceso es fundamental en los laboratorios certificados según ISO / IEC 17025 y permite obtener datos confiables. Para el desarrollo de este trabajo fue tomado como referencia el método de la sección 2540 D propuestos por el estándar método edición 23, para la determinación de sólidos suspendidos totales. En este caso particular, el método consistió en la filtración de una muestra bien mezclada a través de un filtro de fibra de vidrio estándar previamente pesado, y luego de secado el filtro y el residuo retenido en él a un peso constante en un horno a 103-105 °C. El aumento en el peso del filtro representa los sólidos suspendidos totales. Los resultados para este método son confiables debido a que se logró porcentajes de error y de coeficientes de variación, inferiores al 10%, lo que muestra que dicho análisis se realizó con una buena exactitud y precisión, con un límite de detección de 11,01 mg de caolín/L, mostrando que se realizó un buen proceso en la determinación de sólidos suspendidos totales. La validación realizada en este trabajo, muestra que las metodologías empleadas cumplen con los criterios exigidos ante los entes de control como el IDEAM, que permiten garantizar que los anteriores resultados son de alta confiabilidad en el laboratorio de Investigación y Calidad Ambiental del SENA Regional Córdoba y a su vez es un soporte para mantener la acreditación bajo la resolución 0477 del 15 de mayo 2019, conservando los lineamientos de la norma anteriormente citada.

Palabras Claves: Validación, acreditación, sólidos suspendidos totales (SST), gravimetría, agua natural, agua residual, Filtración.

Abstract

In the present investigation, the validation of the gravimetric method was carried out to determine the total suspended solids dried at 103-105 ° C in natural and residual waters. This process is fundamental in laboratories certified according to ISO / IEC 17025 and allows to obtain reliable data, for this work was developed taking as a reference the method of section 2540 D proposed by the standard method edition 23, for the determination of total suspended solids. In this particular case, the method consisted of filtering a well-mixed sample through a previously weighed standard fiberglass filter, and then drying the filter and the residue retained therein at a constant weight in a 103-well oven. 105 ° C. The increase in filter weight represents the total suspended solids. The results for this method are reliable due to the fact that error percentages and coefficients of variation were lower than 10%, which shows that this analysis was performed with good accuracy and precision, with a limit of detection of 11,010 mg SST / L, showing that a good process was performed in the determination of total suspended solids. The validation carried out in this work shows that the methodologies used meet the criteria required before the control entities such as IDEAM, which allow us to guarantee that the above results are highly reliable in the Research and Environmental Quality laboratory of the SENA Regional Córdoba and in turn is a support to maintain accreditation under resolution 0477 of May 15, 2019, retaining the

guidelines of the aforementioned standard.

Keywords: Validation, accreditation, total suspended Solids (TSS), gravimetry, natural water, residual water, Filtration.

Introducción

Los sólidos se refieren al material suspendido o disuelto en aguas potables, superficiales y salinas, así como en aguas residuales domésticas e industriales. Los sólidos pueden afectar de manera adversa la calidad del agua o efluente de varias maneras ^[1], dentro de este contexto las aguas naturales y residuales contienen cantidades significativas de sólidos, por lo cual es conveniente llevar un control sobre este contaminante para mejorar los servicios que se prestan a la ciudadanía ya sea en el control de descargas, en la calidad de los procesos de tratamiento o en la calidad del efluente ^[2]. El objetivo es obtener un método validado, resultado dado por unos parámetros de calidad calculables mediante herramientas matemáticas – estadísticas tales como: exactitud, precisión, intervalo de trabajo, límite de detección, entre otros.. Por lo tanto, la validación de un método consiste en una etapa de rectificación, donde todos los parámetros son evaluados bajo las condiciones del método y las características propias del laboratorio. Para tal fin se validó el método analítico para la determinación de sólidos suspendidos totales en aguas naturales y agua residuales por el método gravimétrico en el laboratorio de investigación y calidad ambiental del SENA - Regional Córdoba. La validación lograda en este trabajo es un soporte técnico para seguir con el proceso de acreditación ante los entes de control como lo es el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, bajo los lineamientos de la norma citada anteriormente.

2. Metodología

La presente validación es de carácter analítico, la metodología utilizada para el análisis mediante gravimetría se realizó según el método SM: 2540 D (Método gravimétrico) de acuerdo con el Standard methods edición 23. Las muestras de agua natural y residual usadas en la validación, se recolectaron del río Sinú y de la laguna de oxidación facultativa de la

ciudad de montería, respectivamente. Las muestras fueron recolectadas en recipientes de plástico y se refrigeraron a una temperatura menor a 6 °C hasta llegar a las instalaciones del laboratorio, donde fueron analizadas como se establece en el numeral 2.4.2 Procedimiento de análisis.

Equipos.

Horno de calentamiento, Marca: VWR, Modelo: 19087; Balanza Analítica, Marca: ADAM, Modelo: pw254; Bomba de Vacío, Marca: BOECO, Modelo: R300.

Materiales.

Aparato de filtración, Probeta graduada clase A de (25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL), Cajas de Petri, Beakers de (1000, 2000 mL), Pinzas metálicas, Desecador con agente desecante sílica con indicador de color, Papel filtro de fibra de vidrio 47mm de diámetro.

Reactivos.

Caolín Grado analítico Marca: MERCK, Grasa para desecadores grado técnico, Agua destilada. Protocolo de análisis.

Preparación de soluciones.

Para la realización de los ensayos, fue necesaria la preparación de las siguientes soluciones:

Solución estándar de caolín (50 mg de caolín/L): Se disolvieron 0,05 gramos de caolín previamente secados en el horno de calentamiento a 103 – 105 °C por 1 hora en agua destilada y aforó en matraz volumétrico de 1 L; Solución estándar de caolín (1000 mg de caolín/L): Se disolvió 1 gramo de caolín previamente secado en horno de calentamiento a 103 – 105 °C por 1 hora en agua destilada y aforó en matraz volumétrico de 1 L; Solución estándar de caolín (2000 mg de caolín/L): Se disolvieron 2 gramos de caolín previamente secados en horno de calentamiento a 103 – 105 °C por 1 hora en agua destilada y aforó en matraz volumétrico de 1L. Procedimiento de análisis.

Preparación de filtros de fibra de vidrio.

Se insertó el filtro de fibra de vidrio en el aparato de filtración. Y se aplicó vacío y lavó con tres porciones sucesivas de 20 mL de agua destilada. Luego, se continuó la succión por 3 minutos para eliminar todos los rastros de agua. Se retiró el filtro del aparato de filtración y transfirió a una caja de petri. Se secó en el horno a 103 -105 °C durante 1 hora. Se enfrió en el desecador por aproximadamente 45 minutos para alcanzar la temperatura ambiente y se pesó. Se repitió el ciclo de secado, desecado y pesaje hasta que se obtuvo peso constante o hasta que la diferencia entre pesajes consecutivos fue de 0,5 mg.

Análisis de la muestra.

Se agitó la muestra y usó una probeta graduada para transferir un volumen medido a un filtro de fibra de vidrio acoplado al aparato de filtración, al cual se le aplicó vacío con ayuda de la bomba de vacío. Se lavó el filtro con al menos tres volúmenes sucesivos de agua destilada ≥ 10 mL. Y se permitió un drenaje completo entre los lavados, y continuó la succión por 3 minutos hasta que se eliminaron todos los rastros de agua. Luego, usando unas pinzas, se retiró con cuidado el filtro del aparato de filtración y transfirió a una caja de petri, la cual se secó durante 1 hora en un horno a 103-105 °C, Se enfrió en el desecador por aproximadamente 45 minutos para alcanzar temperatura ambiente y se pesó. Se repitió el ciclo (secado, enfriamiento, desecado y pesaje) hasta que la diferencia entre pesajes consecutivos fue ≤ 0.5 mg ^[3].

Calculo para concentración de sólidos.

Los resultados son reportados en unidades de mg de sólidos suspendidos totales (mg SST/L) por litro de muestra, que pueden ser calculados mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg SST}}{\text{L}} = \frac{(A - B) \times 1000000}{\text{Vol de muestra}} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde:

A es el peso del residuo seco + capsula en gramos.

B es el peso de la capsula seca en gramos.

vol. de muestra es el volumen de muestra filtrado en unidades de mL.

Evaluación de los parámetros de validación

A continuación, se establecen los parámetros

que se deben tener en cuenta en la validación del método gravimétrico para la determinación de sólidos suspendidos totales en agua natural y agua residual.

Límite de detección del método.

Se evaluó analizando 7 réplicas de una solución de caolín de 10 mg de caolín por litro (10 mg de caolín/L) y se procedió a determinar la desviación estándar (s) de los resultados al igual que el promedio. El límite de detección del método de calculó multiplicando la desviación estándar de los resultados obtenidos de las siete réplicas de la solución de caolín de 10 mg de caolín por litro por 3,14 y dicho resultado se sumó con el promedio de los resultados de las siete réplicas. Intervalo de trabajo.

Se estableció según las muestras típicas, y los ensayos de exactitud. Se tomó como intervalo de trabajo el rango de concentraciones desde el límite de detección del método hasta la concentración del estándar más alto evaluado que fue la solución de caolín de 2000 mg de caolín por litro.

Exactitud. Este parámetro se evaluó como porcentaje de error para lo cual se realizan 21 determinaciones por tres días sobre tres niveles de concentración del analito (50 mg de caolín/L; 1000 mg de caolín/L; 2000 mg de caolín/L) 7 por día cubriendo todo el intervalo de trabajo. El porcentaje de error fue calculado para cada ensayo y un porcentaje de error promedio para cada uno de los niveles de concentración.

Precisión. Se evaluó como repetibilidad y reproducibilidad a tres niveles de concentración cubriendo el intervalo de trabajo.

Repetibilidad: Se evaluó haciendo mediciones sobre 7 soluciones estándar a concentraciones de (50, 1000 y 2000) mg de caolín/L, a las cuales se les aplicó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones operativas (analista, equipo, reactivos y día).

Reproducibilidad: Se evaluó haciendo 7 determinaciones sobre tres niveles de concentración del analito (50, 1000 y 2000) mg de caolín/L en tres días diferentes y por dos analistas diferentes.

La repetibilidad y reproducibilidad se determinó como porcentaje de coeficientes de variación.^[4]

Rechazo de datos

Para verificar que en una serie de datos, alguno o algunos de los valores no difieran del resto de forma inexplicable (errores crasos) se aplica el contraste de Grubbs (formalmente simbolizado por una G, aunque a veces se emplea una T). Se ordenan los datos de menor a mayor y por definición los valores sospechosos serán el valor mínimo y el valor máximo, para los cuales se aplica la fórmula. Se acepta la hipótesis nula si el t calculado es menor que el valor crítico para una probabilidad de 0,05 (nivel de confianza del 95%) y n mediciones (valores de la distribución t para calcular LC 95 %, gl); de lo contrario el dato debe ser rechazado.

Resultados y discusión

Rechazo de datos.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del análisis estadístico de rechazo de datos. Los datos obtenidos generaron algunos datos anómalos, por lo cual fue necesario su rechazo. Este criterio fue aplicado para verificar que en esta serie de datos, alguno o algunos de los valores no difieran del resto de forma inexplicable para ello se aplicó el contraste de Grubbs. Se aceptó la hipótesis nula para la mayor parte de los resultados

(Hipótesis nula H0: todas las medidas proceden de la misma población) al

presentarse que el contraste de Grubbs (T) calculado para T bajo y T alto en todos los ensayos son menores al T de rechazo con nivel de confianza del 95 %. Con los resultados que no difieren del resto de forma inexplicable, se calcularon las variables estadísticas necesarias establecidas para la validación del método.

Tabla 1. Análisis de rechazo de datos

ENSAYO*	LDM	MUESTRAS		ESTÁNDAR		
		AN	AR	Eb	Em	Ea
T rechazo	1,94	1,94	1,94	1,94	1,94	1,94
Valor mínimo	9,70	137,00	108,00	45,17	904,00	1811,33
Valor máximo	10,60	202,33	132,00	53,25	1004,67	2018,00
T bajo	1,68	2,07	1,42	1,96	0,89	1,95
T alto	1,63	1,02	1,59	1,19	2,00	1,18
Nº total de datos	21	21	21	21	21	21
Nº total de datos OK	21	19	21	19	20	20

Fuente. Elaboración propia

LDM: Límite de detección del método; AN: Agua natural; AR: Agua Residual; Eb: Estándar bajo; Em: Estándar medio; Ea: Estándar alto.
(Fuente: Autores del artículo) Precisión.

Tabla 2. Repetibilidad y reproducibilidad

mg de caolín/L	REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD ENTRE DÍAS	REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS
	Día 1	Día 2	Día 3		
50	46,74	47,79	48,37	47,63	47,22
%CV	0,82	2,25	2,33	2,47	2,42
mg de caolín/L	REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD ENTRE DÍAS	REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS
	Día 1	Día 2	Día 3		
1000	946,00	957,52	974,28	957,09	948,29
%CV	1,83	2,39	0,69	2,26	2,26
mg de caolín/L	REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD ENTRE DÍAS	REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS
	Día 1	Día 2	Día 3		
2000	1937,50	1890,10	1934,43	1908,80	1905,33
%CV	0,94	3,66	1,31	2,60	2,34
mg de caolín/L	REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD ENTRE DÍAS	REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS
	Día 1	Día 2	Día 3		
Agua natural	179,31	165,39	174,47	173,06	No aplica
%CV	1,85	3,20	1,37	4,02	No aplica
mg de caolín/L	REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD ENTRE DÍAS	REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS
	Día 1	Día 2	Día 3		
Agua residual	123,10	117,17	114,76	118,34	No aplica
%CV	4,05	7,55	4,06	6,00	No aplica

Fuente. Elaboración propia

Los valores obtenidos del porcentaje de coeficiente de variación %CV son menores al

10 %, el cual es el valor máximo aceptado por el control de calidad analítico del laboratorio al igual que lo establecido por el IDEAM. Por lo tanto vemos que se cumple con las especificaciones establecidas.

Exactitud

La exactitud fue evaluada como porcentaje de error aplicado a diferentes niveles concentración de estándares, los resultados de los porcentajes de errores para los diferentes niveles de concentración se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. % de error de estándares de 50, 1000 y 2000 mg de caolín/L

mg de caolín/L	% de error
50,00	4,73
1000,00	4,29
2000,00	4,56

(Fuente: Autores del artículo)

Los porcentajes de error son menores al 10 %, valor aceptado por lo establecido en el control de calidad analítico del laboratorio y por el IDEAM.

Límite de detección e intervalo de trabajo.

Con el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos de las 7 réplicas de la solución con concentración de 10 mg de caolín/L, se determinó el límite de detección del método, obteniendo como resultado el valor de 11,01 mg de caolín/L. Para esta concentración, se obtuvo un porcentaje de error del 1,57% y un porcentaje de coeficiente de variación del 2,70%, los cuales son menores al 10%, y de esta manera se demostró el cumplimiento de lo establecido en el control de calidad analítico del laboratorio y lo establecido por el IDEAM. De lo anterior, se definió el intervalo de trabajo en el rango de concentraciones de 11,01 y 2000 mg de caolín/L, por el hecho de obtener en dicho intervalo buena exactitud y precisión.

Conclusiones.

De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo comprobar como intervalo de trabajo el rango de concentraciones de (11,01 - 2000) mg SST/L, asimismo, se determinó que el límite de detección del método fue de 11,01 mg SST/L, la precisión del método fue evaluada como repetibilidad y

reproducibilidad, expresado como porcentaje de coeficiente de variación presentando valores que se encuentran dentro de los por el control de calidad analítico del laboratorio y por el IDEAM que establecen que debe ser menor <10 %, además, la exactitud del método, expresada como porcentaje de error fue <10%, valor que se encuentra dentro de los límites permitidos por el IDEAM y el control de calidad analítico del laboratorio. Por ultimo teniendo en cuenta que este trabajo se hizo en el laboratorio de investigación y calidad ambiental, se puede decir que este cumple los requerimientos de calidad analítica para determinar sólidos suspendidos totales en aguas naturales y residuales, alcanzando así uno de los requisitos exigidos por la ISO/ IEC/17025

Referencias

- [1] J. Veltran, J. Rangel. Modelación dinámica de los sólidos suspendidos totales en el humedal Jaboque, Bogotá (Colombia). Bogotá: Universidad Distrital Francisco Jose de Caldas, 2012.
- [2] M. Caiza. Validación del método gravimétrico para la determinación de sólidos suspendidos totales en agua del río y de industrias del distrito metropolitano de Quito. Escuela politecnica nacional, Quito. 2018.
- [3] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 23 ed., Washington, DC 2017.
- [4] Control de calidad analítica código LICAM – PTA – 001, Laboratorio de investigación y Calidad Ambiental CCIT Sena.