

VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO EN AGUA NATURAL Y RESIDUAL POR MÉTODOS COLORIMÉTRICO Y TITULOMÉTRICO (REFLUJO CERRADO).

Validación de la metodología analítica para la determinación de DQO en agua natural y residual por los métodos colorimétrico y titulométrico (reflujo cerrado).

Carlos Burgos Galeano^{1*}, Never Hernández Begambre¹, Paula Estrada Palencia¹

Resumen

El laboratorio de investigación y calidad ambiental del SENA Regional - Córdoba está en proceso de acreditación para así ofrecer servicios en parámetros fisicoquímicos y microbiológicos como lo es el análisis de DQO en aguas residuales y naturales, que le permite demostrar, evaluar que opera con un proceso de calidad viable, es decir, sus métodos de análisis son fiables, veraces, transparentes y adecuados para su propósito, debido a que muchas de las decisiones que se toman estarán basadas en la información que estos datos proporcionen. Este trabajo fue desarrollado tomando como referencia los métodos de la sección 5220 C y 5220D propuestos por el Standard Methods Ed. 2012, para la determinación de DQO por los métodos titulométrico y colorimétricos por reflujo cerrado. La metodología usada para la determinación de la DQO consistió en valorar el dicromato (Cr_2O_7) en exceso por sulfato ferroso amoniacal como la lectura en para los cálculos en mgO_2/L para el método titulométrico, así mismo se tomaron lecturas del ion crómico Cr^{+3} reducido a una longitud de onda de 600nm en el Espectrofotómetro Thermo scientific, Genesis 30 para el método colorimétrico, el cual se dividió en dos rangos de trabajo, bajo y alto. Los parámetros de validación obtenidos experimentalmente arrojaron resultados que se encuentran dentro de los establecidos para una validación, para la determinación de DQO por el método colorimétrico, el rango de trabajo se evaluó de 10 a 400 mgO_2/L , el límite de detección del método fue de 9,889 mgO_2/L , la exactitud del método se reportó como porcentaje de recuperación obteniendo valores 94,97% para agua superficial y 93,32% agua residual, y porcentaje de error dando resultados de 2,18% para rango bajo, 2,30% para rango medio y 0,77% para rango alto, por último, se obtuvieron valores de incertidumbres de $80 \pm 4,34 \text{mgO}_2/\text{L}$ para el rango bajo, $200 \pm 5,36 \text{mg O}_2/\text{L}$ para el rango medio y $400 \pm 5,69 \text{mg O}_2/\text{L}$ para el rango alto. Para el método colorimétrico rango bajo se obtuvieron resultados, el LIM igual 3,656 $\text{mg O}_2/\text{L}$, LDM igual 11,576 mgO_2/L y el LCM igual 19,389 mgO_2/L , se evaluó exactitud en porcentaje de recuperación, 95,60 % para agua superficial y 82,13 % para agua residual y para colorimétrico rango alto 106,93 para agua residual, mostrando la capacidad del método para determinar el analito en estudio. Se obtuvo también, porcentajes de errores por debajo del 10%, lo que indica que se tiene una buena exactitud y precisión. 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 nos permiten garantizar que los anteriores resultados son de alta confiabilidad en el laboratorio de investigación calidad ambiental del SENA regional córdoba y a su vez es un soporte para garantizar la acreditación, conservando los lineamientos de la norma ISO 17025.

Palabras Clave: DQO, NTC/ISO/IEC 17025:2005, colorimetría, titulometría.

© 2018 Burgos *et al.* Este es un artículo Open Access distribuido bajo la licencia CC BY-NC-SA (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). No se permite un uso comercial de la obra original ni de las posibles obras derivadas, su distribución se debe hacer con una licencia igual a la que regula la obra original.

Abstract

The research and environmental quality laboratory of SENA Regional - Córdoba is in the process of being accredited to offer services in physicochemical and microbiological parameters such as the analysis of COD in wastewater and natural waters, which allows it to demonstrate, evaluate that it operates with a process of viable quality, that is, their methods of analysis are reliable, truthful, transparent and adequate for their purpose, because many of the decisions that are made will be based on the information that these data provide. This work was developed taking as reference the methods of section 5220 C and 5220D proposed by the Standard Methods Ed. 2012, for the determination of COD by the titulometric and colorimetric methods by closed reflux. The methodology used for the determination of the COD consisted in evaluating the dichromate (Cr_2O_7) in excess by ferrous ammoniacal sulfate, the reading in for the calculation in mgO_2/L for the titulometric method, likewise readings of the chromic ion $\text{Cr} + 3$ were taken reduced to a wavelength of 600 nm in the Thermo Scientific Spectrophotometer, Genesis 30 for the colorimetric method, which was divided into two working ranges, low and high. The validation parameters obtained experimentally yielded results that are within those established for a validation, for the determination of COD by the colorimetric method, the working range was evaluated from 10 to 400 mgO_2/L , the limit of detection of the method was of 9,889 mgO_2/L , the accuracy of the method was reported as percentage of recovery obtaining values 94,97% for surface water and 93,32% residual water, and error percentage giving results of 2,8% for low range, 2,30% for medium range and 0,77% for high range, finally, uncertainties values of $80 \pm 4,34 \text{mgO}_2/\text{L}$ were obtained for the low range, $200 \pm 5,36 \text{mg O}_2/\text{L}$ for the medium range and $400 \pm 5,69 \text{mgO}_2/\text{L}$ for the high range. For the low-range colorimetric method results were obtained, LIM equal to 3,656 $\text{mg O}_2/\text{L}$, LDM equal to 11,576 mgO_2/L and LCM equal to 19,389 mgO_2/L , accuracy was evaluated in recovery percentage, 95,60% for surface water and 82,3% for wastewater and for colorimetric range 106,93% for wastewater, showing the ability of the method to determine the analyte under study. It also obtained, percentages of errors below 10%, which indicates that it has a good accuracy and precision. The validation carried out in this work shows that the methodologies used meet the criteria required before the control entities such as the IDEAM, which allow us to guarantee that the above results are highly reliable in the environmental quality research laboratory of SENA regional Córdoba and It is also a support to guarantee accreditation, keeping the guidelines of ISO 17025.

Keywords: COD, NTC/ISO/IEC17025:2005, colorimetry, titulometry.

© 2018 Burgos *et al.* This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY-NC-SA (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). Commercial use of the original work of the possible derivative works is not allowed, its distribution must be done with a license equal to that which regulates the original work.

Recibido para publicación: 21 de Noviembre, 2018 - **Aceptado para publicación:** 20 de Diciembre, 2018

Introducción

La descomposición de materia orgánica (MO) es uno de los procesos claves en el funcionamiento de los todos los ecosistemas acuáticos, por consiguiente para el monitoreo de la calidad del agua se deben acudir a parámetros indicadores de materia orgánica y oxígeno, tales como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO5) y la demanda química de oxígeno (DQO), que muestran la influencia antropogénica desde el punto de vista de la afectación del agua por la presencia de centros urbanos e industriales (que por sus características producen desechos líquidos de calidad diferenciable).

Estos parámetros permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana, hasta agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de aguas residuales municipales y no municipales. Por otro lado la demanda química de oxígeno (DQO) expresa la cantidad de oxígeno equivalente necesario para oxidar las sustancias presentes en las aguas residuales, mediante un agente químico fuertemente oxidante, como el dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Tal fin se deben evaluar parámetros que nos garanticen los buenos estados de los cuerpos de agua, como lo es el parámetro de DQO, los métodos de análisis incluidos en este documento están

publicados en el estándar methods, por lo tanto son métodos oficiales. Pero ellos no garantizan que el funcionamiento se satisfactorio en el laboratorio, por lo que siempre que un laboratorio aplica un método debe validar bajo sus condiciones ya que cualquier cambio introducido puede afectar su desempeño.

El objetivo es obtener un método validado, resultado dado por unos parámetros de calidad calculables mediante herramientas matemático - estadísticas tales como: exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad, límites de detección y cuantificación, entre otros. A excepción de la representatividad que aunque es otro parámetro de calidad, está ligada fundamentalmente a la toma de muestras. 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 validaran dos métodos analíticos para la determinación de DQO en aguas naturales y agua residual por el método Colorimétrico y Titulométrico (reflujo cerrado) en el laboratorio de investigación calidad ambiental del SENA - regional córdoba.

La validación lograda en este trabajo es un soporte técnico para llevar a cabo 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

Metodología

Estandarización del Método

La presente validación es de carácter analítico-estadístico, la metodología utilizada para el análisis mediante valoración titulométrica y espectrofotometría UV se realizó según el método (Método colorimétrico y titulométrico) para el análisis de DQO de acuerdo con el Standard Methods Ed. 2012.

Manipulación de la muestra

Para envasar las muestras se utilizaron recipientes de vidrio. La muestra se preservó en campo por adición de H₂SO₄ concentrado. (2 mL de H₂SO₄ conc./L de muestra) y se mantuvo refrigerada hasta el momento del análisis. El tiempo máximo de vida útil de la muestra es de

veintiocho días. La toma de muestra de agua residual se realizó en la laguna de oxidación de Montería-Córdoba y la muestra de agua superficial fue tomada del Río Sinú, punto corregimiento los garzones, Montería. Posteriormente, se almacenó a 4°C hasta llegar al laboratorio.

Materiales y Equipos

Beackers. Pipetas Volumétricas Clase A (1 - 20 mL), Matraces Aforados de 50, 100, 250 y 500 mL, Celda de 1cm de diámetro, Digestor Behr para 24 muestras, Buretas, Erlenmeyers, Frasco Lavador, Campana de Extracción de Vapores, Agitador Magnético, Balanza Analítica, Espectrofotómetro Thermo scientific, Génesis 30, Tubos de digestión 16 x100 mm.

Preparación Reactivos DQO Metodo Titulometrico

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

Ftalato ácido de potasio (KHP) estándar: Se trituró ligeramente y se secó Bifalato de potasio (HOOC-C₆H₄COOK) a 110°C hasta peso constante. Se disolvió 0,2125 g de bifalato de potasio en agua ultrapura y se llevó a un volumen en un balón volumétrico de 500 mL. El bifalato tiene una DQO teórica de 1,176 mg O₂/mg y la solución tiene una DQO teórica de 500 mg O₂/L. Solución titulante de Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) FAS, aproximadamente 0.05 N: Se disolvió 15,6856 g de FAS en agua desionizada filtrada. Adicionando 20 mL de H₂SO₄ concentrado, grado reactivo lentamente, se dejó enfriar y completó en balón volumétrico de 1000 mL. Solución titulante de Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) FAS, aproximadamente 0.1 N: Se 39,2140 g de FAS en agua desionizada filtrada, adicionandó 20 mL de H₂SO₄ concentrado, grado reactivo lentamente, se dejó enfriar y completó en balón volumétrico de 1000 mL.

Solución de digestión: 0,0167M ó 0.1 N: se colocó a secar a 150°C durante 2 horas, Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) con pureza superior al 99.5%. En un vaso de 1000 mL se disolvió 4,913 g del Dicromato de potasio anhidro, en 500 mL de agua desionizada filtrada, adiciónale muy lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado y 33,3 g de Sulfato mercúrico (HgSO₄) grado reactivo, se esperó disolver y enfriar a

temperatura ambiente completó en balón volumétrico de 1000 mL. Almacene en botella ámbar a temperatura ambiente.

Reactivo de ácido sulfúrico: Se preparó con una semana de anticipación. Se agregó sulfato de plata (Ag_2SO_4), grado reactivo o técnico, en cristales o en polvo, a una cantidad de H_2SO_4 concentrado en proporción de 5,5 g de $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$ (aproximadamente 545 mL de ácido), y se adicionó 25.2294 g de Ag_2SO_4 . Se dejó en reposo una semana para que se disuelva el Ag_2SO_4 .

Solución indicadora de ferroina: Se disolvió 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 0,695 g de Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en agua desionizada filtrada y diluyó en balón de 100 mL.

Para el método DQO colorimétrico se utilizaron los mismos reactivos, pero difieren en las soluciones digestoras, las cuales se prepararon dos soluciones para cada rango de trabajo. Para la DQO rango bajo (baja concentración) se trabajó con una solución digestora rango bajo preparada de la siguiente manera:

Solución de digestión rango bajo: se pesó aproximadamente y con precisión 1,0216 gramos de dicromato de potasio, previamente secado a 103°C por 2 h, y añadirlos a 500 mL de agua. Adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y 33,3 g de sulfato mercúrico. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua destilada.

Para la DQO rango alto (alta concentración) se trabajó con una solución digestora rango alto preparada de la siguiente manera:

Disolución de digestión rango alto. Se pesó aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103°C por 2 h, y añadirlos a 500 mL de agua, adicionó 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33,3 g de sulfato mercúrico. Se disolvió y enfrió a temperatura ambiente. se aforó a 1 L con agua destilada.

Preparación de estándares de calibración para el método colorimétrico.

Se prepararon a partir de la solución patrón de DQO (500 y 1000 $\text{mg O}_2/\text{L}$) a un volumen final de 50 mL y a las siguientes concentraciones: 10 mgO_2/L , 50 mgO_2/L , 80 mgO_2/L , 140 mgO_2/L , 160 mgO_2/L , 200 $\text{mg O}_2/\text{L}$, 400 mgO_2/L , 800 $\text{mg O}_2/\text{L}$ y 1000 $\text{mg O}_2/\text{L}$.

Preparación de la Curva de Calibración.

Se realizó con los estándares de calibración previamente preparados. La curva de calibración comprende los valores de 10 a 160 mgO_2/L para la DQO colorimétrico rango bajo, y 170 a 1000 mgO_2/L , tomando un volumen con precisión de la solución patrón y aforando en un matraz de 50 mL, se procedió a digerir. Se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro, usando una longitud de onda de 600 nm. Se ajustó el instrumento a cero de absorbancia con el estándar que no contiene materia orgánica sin digerir.

Concentración de DQO en mgO_2/L contra la absorbancia.

Procedimiento de análisis: En tubos de de digestión 16 x100 mm, se adicionaron 2,5 mL de muestra, 1,5 mL de solución digestora, 3,5 mL de solución reactiva de ácido sulfúrico completando un volumen de 7,5 mL, se digirió y dejó enfriar a temperatura ambiente durante

$$\text{mg O}_2/\text{L} = \frac{(V_A - V_B) \cdot N_{\text{FAS}} \cdot 8000}{V_M} \quad (1)$$

30 minutos, en un erlenmeyer, se añadieron unas gotas de indicador de ferroina y se tituló con FAS 0,05 N para muestras menor a 100 mgO_2/L y FAS 0,1 N para muestras mayor a 100 mgO_2/L , hasta un color rojo ladrillo. Se registró la lectura para el método titulométrico, NOTA: el FAS debe ser estandarizado cada vez que se utilice. Para el método colorimétrico Se colocó el instrumento a cero de absorbancia con ayuda del blanco sin digerir. Después de 5 a 10 min de tiempo de contacto, se leyó la

absorbancia y se determinó la concentración de DQO a partir de la curva de calibración previamente preparada, para cada uno de los rangos de trabajo.

Cálculos y Formulas

Ecuación 1 para el método titulométrico:

$$Y = mx + b$$

Ecuación 2 para el método colorimétrico:

$$\text{Abs} = m * [\text{mgO}_2/\text{L}] + b \quad (2)$$

Evaluación de los parámetros de validación.

Teniendo en cuenta que este parámetro cuantitativo está normalizado, es decir, se encuentra en el Standard Methods Ed. 2012, por lo que solo requiere la evaluación de los siguientes parámetros:

Linealidad

Para evaluar la linealidad del método se prepararon 7 diluciones de la solución patrón de 500 mgO₂/L, comprendiendo los niveles de concentración entre 10 – 160 mgO₂/L para el método DQO colorimétrico rango bajo por triplicado. Para el método DQO colorimétrico rango alto se prepararon 5 diluciones de la solución patrón de 1000 mgO₂/L, comprendiendo los niveles de concentración entre 170 – 1000 mgO₂/L. Se realizaron tres curvas de calibración con los valores de absorbancias de cada uno de los patrones preparados frente a sus respectivas concentraciones en mgO₂/L, se calculó la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación, el coeficiente de determinación, varianza de la pendiente, varianza del término independiente y varianza de los residuales. Se aplicó un test de linealidad, test de homogeneidad de variancia, ANOVA, test de Durbin Watson y se realizó un gráfico de residuales.

Rango Lineal

Se determinó teniendo en cuenta las curvas de calibración, observando el intervalo de mayor linealidad.

Precisión

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

Repetibilidad

El método DQO colorimétrico rango bajo se evaluó con mediciones de 3 soluciones a 20, 80, 140 mgO₂/L y el DQO colorimétrico rango alto con 3 soluciones a 200, 400, 800 mgO₂/L, para las cuales se les aplicó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones operativas (analista, equipo, reactivos y día).

Reproducibilidad

Se evaluó realizando 21 determinaciones sobre tres niveles de concentración del analito (20, 80, 140 mgO₂/L para la DQO colorimétrico rango bajo, 3 soluciones estándar a concentraciones de (200, 400, 800) mgO₂/L para la DQO colorimétrico rango alto, en tres días diferentes y por dos analistas diferentes. La repetibilidad y reproducibilidad se determinó como coeficientes de variación.

Exactitud

Este parámetro se evaluó como porcentaje de error para lo cual se realizan 21 determinaciones sobre tres niveles de concentración del analito estipulados en los dos rangos de trabajo, tres 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. El porcentaje de recuperación (%R) se evaluó en las muestras con adiciones seleccionadas según el intervalo de trabajo, los resultados obtenidos se evaluaron mediante las ecuaciones 3 y 4.

$$\% \text{error} = \frac{(\text{valor teórico} - \text{valor experimental})}{\text{valor teórico}} \times 100$$

$$\%R_M = \frac{C_{MA} - \bar{C}_M}{C_A} \times 100\%$$

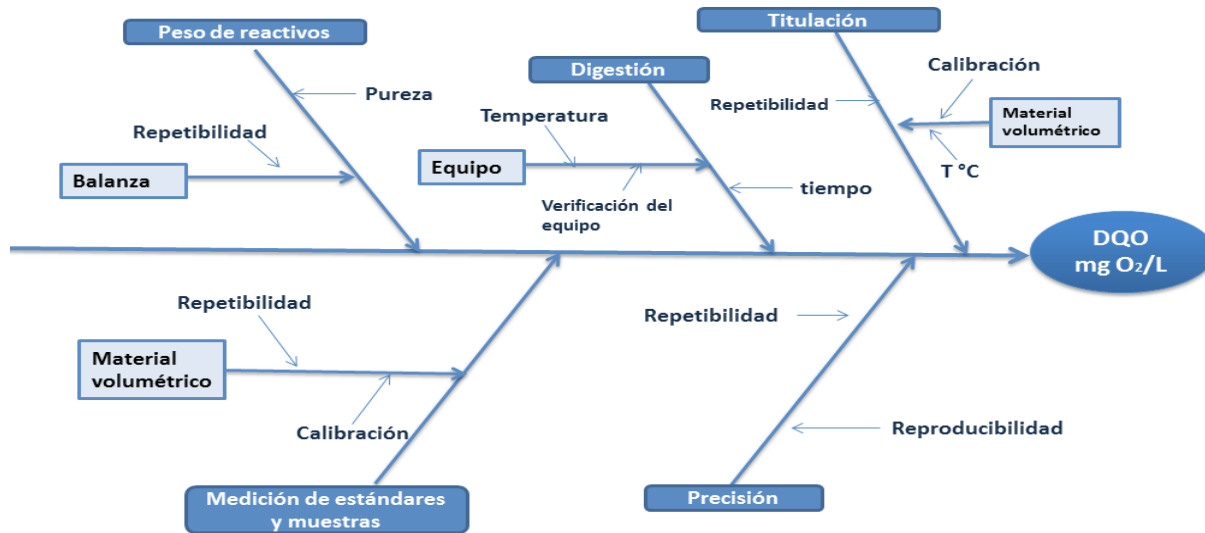


Figura 1. Diagrama de Causa-Efecto, fuentes de incertidumbre.

Límite Instrumental

Se evaluaron 10 blancos reactivos (preparados con solución digestora de $K_2Cr_2O_7$) tomando cada solución dependiendo el rango de trabajo, se calculó la desviación estándar y se determinó con la ecuación:

$$LDI=1,645 \cdot S \quad (5)$$

Límite de Detección.

Para determinar este parámetro se calculó límite de detección estimado a partir de los blancos reactivos del L.I.M, luego se analizaron SIETE (7) estándares cercanos al límite de detección estimado. Se adoptó como criterio el estándar evaluado con mayor exactitud, luego se calculó con la ecuación 6.

$$LDM=B + S_b \cdot 3$$

Límite de Cuantificación

Para determinar este parámetro se tomó la concentración promedio y desviación estándar de los siete (7) estándares correspondiente al límite de detección el cual se calcula a partir de la siguiente ecuación 7.

$$LCM=B + S_b \cdot 10$$

Incetidumbre

Para la determinación de éste parámetro se establecieron las fuentes de incertidumbre durante todo el proceso teniendo en cuenta un diagrama de causa- efecto y las respectivas sus fórmulas.

Analisis Estadistico

El análisis estadístico, fue realizado en los softwares estadísticos STATGRAPHICS CENTURION XVI versión 16.1 y Excel versión 2010.

Resultados

LINEALIDAD Y RANGO LINEAL DQO COLORIMETRICO RANGO BAJO.

El análisis de regresión lineal se evaluó cada uno de los rangos de trabajo, para la DQO método colorimétrico rango bajo, Para evaluar la linealidad se analizaron tres curvas de calibrado tomando estándares en el rango de 10 a 160 mgO_2/L , a la cual se le hizo una regresión lineal simple y análisis de varianza ANOVA.

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo lineal para describir la relación entre Absorbancia y concentración de estándares. La ecuación del modelo ajustado es:

$$Abs = 0,0024 + 0,0003 \cdot [mgO_2/L]$$

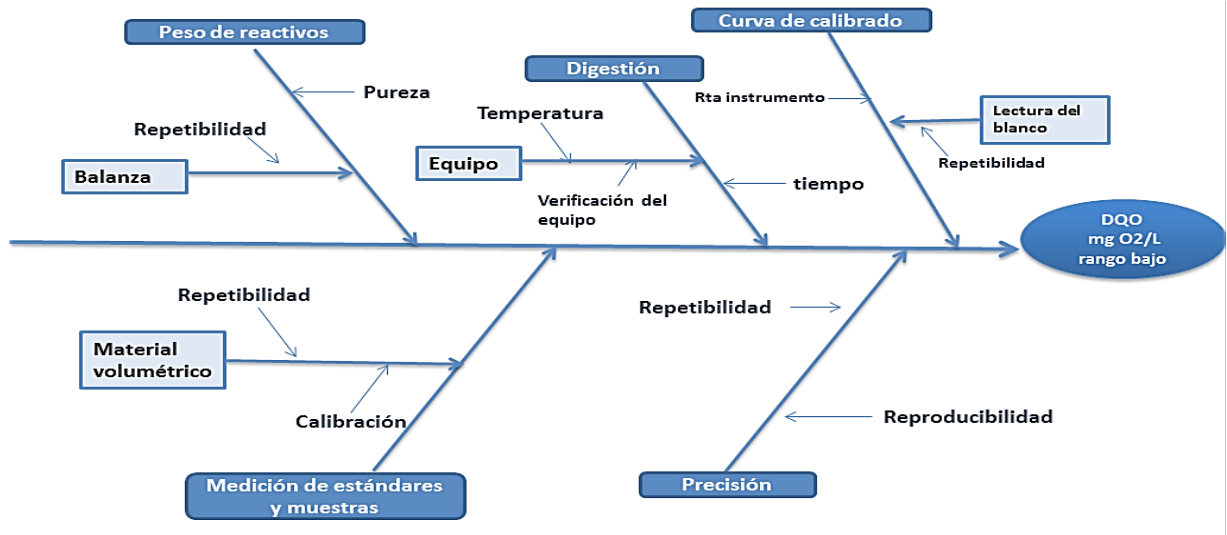


Figura 2. Diagrama de Causa-Efecto, fuentes de incertidumbre

Donde la concentración según el modelo viene dado de la siguiente forma:

$$X = \frac{y+0,0003}{0,0024} \quad X = \left(\frac{mgO_2}{L}\right) \quad (9)$$

Figura 4. Gráfico residual de la curva de calibrado de DQO Colorimétrico rango bajo.

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre Abs y concentración mgO₂/L con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R² indica que el modelo ajustado explica 99,6% de la variabilidad con respecto a la absorbancia. El coeficiente de correlación es igual a 0,997998, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos. Puesto que el valor-P es mayor que 0,05, no hay indicación de una autocorrelación serial en los residuos con un nivel de confianza del 95,0%

LINEALIDAD Y RANGO LINEAL DQO COLORIMETRICO RANGO ALTO.

Para la DQO método colorimétrico rango alto, Para evaluar la linealidad se analizaron tres curvas de cali-

brado tomando estándares en el rango de 170 a 1000 mgO₂/L, a la cual se le hizo una regresión lineal simple y análisis de varianza ANOVA.

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo lineal para describir la relación entre Absorbancia y concentración de estándares. La ecuación de la recta según el modelo es de la forma Y=A+BX, donde:

A: Intercepto y B: Pendiente a ecuación de la recta conociendo la pendiente y el intercepto es la siguiente

$$Abs=0,0132 + 0,0003*[mgO_2/L] \quad (10)$$

Donde la concentración según el modelo viene dado de la siguiente forma:

$$X = \frac{y+0,0003}{0,0132} \quad X = \left(\frac{mgO_2}{L}\right)$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre Abs y concentración mgO₂/L con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos. Puesto que el valor-P es mayor que 0,05, no hay indicación de una autocorrelación serial en los residuos con un nivel de confianza del 95,0%.

RECHAZO DE DATOS

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos del análisis estadístico de rechazo de datos. Los datos obtenidos no generaron ningún dato anómalo, por lo cual no fue

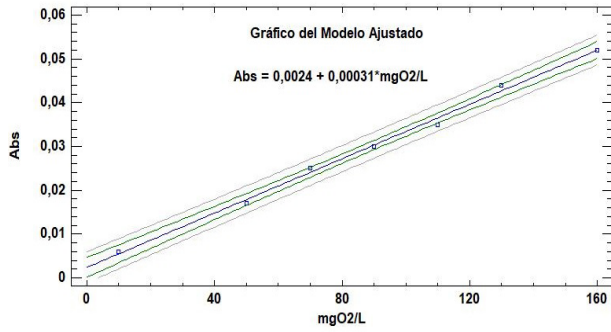


Figura 3. Gráfico del modelo ajustado curva de calibrado de DQO colorimétrico rango bajo.

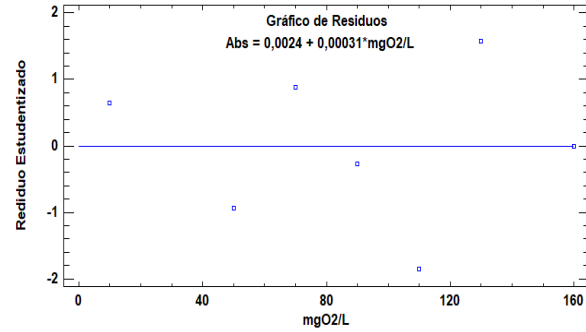


Figura 4. Gráfico residual de la curva de calibrado de DQO Colorimétrico rango bajo.

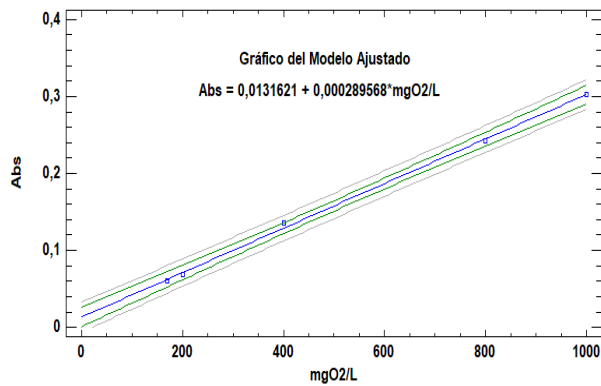


Figura 5. Gráfico del modelo ajustado curva de calibrado de DQO colorimétrico rango Alto.

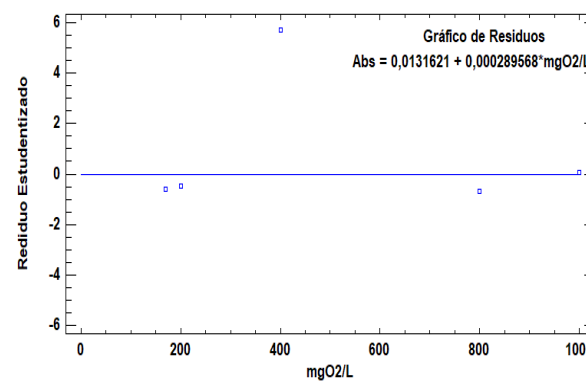


Figura 6. Gráfico residual de la curva de calibrado de DQO Colorimétrico rango alto.

necesario rechazo. Este criterio fue aplicado para verificar que en esta serie de datos, alguno o algunos de los valores no difirieran del resto de forma inexplicable para ello se aplicó el contraste de Grubbs. Se aceptó la hipótesis nula (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%.

Como los resultados no presentan datos anómalos se calcularon las variables estadísticas necesarias establecidas para la validación del método.

LIMITES INSTRUMENTAL, DETECCION Y CUANTIFICACION DEL METODO

Para el método DQO titulométrico se evaluó el límite de detección y cuantificación: para LDM= 9,889 mgO2/L de igual manera LC= 9,889 mgO2/L.

Para el método DQO colorimétrico rango bajo se determinaron los siguiente: LDI=3,656 mgO2/L, LDM= 11,576 mgO2/L de igual manera el LC= 19,389 mgO2/L.

Para el método DO colorimétrico rango alto se determinó el LDI=2,649 mgO2/L, LDM=66,834 mgO2/L y por último el LC=79,056 mgO2/L.

PRECISIÓN

Los valores obtenidos del coeficiente de variación CV son menores a los valores máximos aceptados por la AOAC en función de la concentración del analito y menor al 10% establecido por el IDEAM. Por lo tanto vemos que se cumple con las especificaciones establecidas.

Tabla 4. Análisis de rechazo de datos del metodo DQO titulométrico.

ENSAYOS	STD RANGO	STD RANGO	STD RANGO	MUESTRAS		ADICIONADOS	
	BAJO	MEDIO	ALTO	MAN	MAR	A AN	A AR
	80 mg O ₂ /L	200 mg O ₂ /L	400 mg O ₂ /L				
T para rechazo	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
Valor mínimo	74,160	193,150	392,740	12,870	193,890	27,360	386,300
Valor máximo	84,030	213,010	408,000	16,540	222,120	32,190	402,400
T bajo	2,38	2,35	2,07	1,76	1,91	1,14	1,49
T alto	1,71	2,04	2,09	1,27	2,10	1,67	1,64
N° total datos	21	21	21	21	21	21	21
N° datos OK	21	21	21	21	21	21	21
Promedio	79,897	203,784	400,335	14,692	207,328	29,146	393,967

MAN: Muestra de agua natural, MAR: Muestra de agua residual, AAN: adicionado + agua natural, AAR: Adicionado + agua residual, STD: estándar.

Tabla 5. Análisis de rechazo de datos método colorimétrico rango bajo.

ENSAYOS	STD RANGO	STD RANGO	STD RANGO	MUESTRAS		ADICIONADOS	
	BAJO	MEDIO	ALTO	MAN	MAR	A.AN	A. AR
	20 mg O ₂ /L	80 mg O ₂ /L	140 mg O ₂ /L				
T para rechazo	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
Valor mínimo	18,667	78,667	128,667	12,000	75,333	25,333	132,000
Valor máximo	22,000	85,333	145,333	15,333	88,667	28,667	142,000
T bajo	0,55	1,56	2,15	0,77	1,01	1,38	1,83
T alto	1,75	1,29	1,88	1,24	2,26	0,69	2,28
N° total datos	21	21	21	21	21	21	21
N° datos OK	21	21	21	21	21	21	21
Promedio	19,461	82,317	137,556	13,270	79,460	27,556	136,444

MAN: Muestra de agua natural, MAR: Muestra de agua residual, AAN: adicionado + agua natural, AAR: Adicionado + agua residual, STD: estándar.

Tabla 6. Análisis de rechazo de datos método colorimétrico rango alto.

ENSAYOS	STD RANGO	STD RANGO	STD RANGO	MUESTRAS	ADICIONADOS
	BAJO	MEDIO	ALTO		
	200 mg O ₂ /L	400 mg O ₂ /L	800 mg O ₂ /L		
T para rechazo	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
Valor mínimo	182,667	379,809	766,000	292,667	616,000
Valor máximo	202,667	402,667	779,333	309,333	632,667
T bajo	1,22	1,53	1,63	2,05	1,94
T alto	0,13	1,88	1,41	1,03	1,83
N° total datos	1,92	21	21	21	21
N° datos OK	21	21	21	21	21
Promedio	190,444	389,809	773,143	303,778	624,571

	MÉTODO	MGO2/L	DIAS	% E
EXACTITUD	DQO TITULOMÉTRICO	80		2,18
		200	̄ DIAS	2,3
		400		0,77
	DQO colorimétrico rango bajo	20		7,46
		80	̄ DIAS	3,53
		140		2,79
	DQO colorimétrica rango Alto	200		5,03
		400	̄ DIAS	2,67
		800		3,36

	MÉTODO	mgO2/L	DIA 1 ̄ %CV	DIA 2 ̄ %CV	DIA 3 ̄ %CV	REPRODUCIBILIDAD
REPETIBILIDAD	DQO Titulométrico	80	3,66	1,96	2,16	3,02
		200	2,22	1,83	2,41	2,22
		400	0,79	0,86	0,86	0,92
	DQO Colorimétrico rango bajo	20	8,87	6,58	6,58	7,47
		80	2,14	2,82	3,32	2,84
		140	4,04	2,38	2,69	3
	DQO Colorimétrico rango Alto	200	1,79	4,04	2,73	3,343
		400	1,96	2,26	1,07	1,76
		800	0,59	0,61	0,48	0,57

EXACTITUD

La exactitud fue evaluada como porcentaje de error aplicado a diferentes niveles concentración de estándares y porcentaje de recuperación en función del do-paje de muestras.

PORCENTAJE DE ERROR (%E)

Los porcentajes de error son menores del 10% valor aceptado por el IDEAM.

% RECUPERACIÓN

En el método titulométrico se do-po muestra de aguas residual con concentración de 200 mgO₂/L obteniendo un % 93,32 y la muestra agua natural se do-po con una concentración de 15 mgO₂/L obteniendo un %94,97; mientras que para el método DQO colorimétrico rango bajo se do-paron las muestra de agua residual y natural con concentraciones de 70 mgO₂/L y 15 mgO₂/L respectivamente y se obtuvo un % 82,13 para agua residual y 95,60% para agua natural. Por ultimo al método de DQO colorimétrico rango alto se do-po la muestra de agua residual con una concentración conocida de 300 mgO₂/L y se obtuvo %106,93.

INCERTIDUMBRE

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre para los métodos de determinación de la DQO por titulo-

metría y colorimetría. Para el método titulométrico las soluciones estándar de 80, 200 y 400 mgO₂/L preparadas en el laboratorio, se tuvieron en cuenta a nivel general las siguientes variables:

- Incertidumbre debida a la preparación de estándares
- Incertidumbre debida al aforo
- Incertidumbre debida a la repetibilidad
- Incertidumbre debida a la reproducibilidad

De las anteriores el factor que aporta mayor grado de incertidumbre a los resultados es reproducibilidad entre días y analistas, asociados al análisis de estándares y muestras. Relacionado posiblemente a condiciones ambientales como temperatura y porcentaje de humedad, indicando que existen distribuciones de tipo normal en que los datos varían aleatoriamente con este tipo de probabilidad.

La expresión de los resultados queda de la siguiente manera:

$$80 \pm 4,34 \text{ mgO}_2/\text{L}$$

$$P200 \pm 5,36 \text{ mgO}_2/\text{L}$$

$$400 \pm 5,69 \text{ mgO}_2/\text{L}$$

Para la DQO por el método colorimétricos rango bajo las soluciones estándar de 20, 80 y 140 mgO₂/L y Para la DQO por el método colorimétricos rango alto las soluciones estándar de 200, 400 y 800 mgO₂/L preparadas en el laboratorio, se tuvieron en cuenta a nivel general las

siguientes variables:

- Incertidumbre debida a la preparación de estándares
- Incertidumbre relacionada a la curva de calibrado
- Incertidumbre a la lectura del blanco
- Incertidumbre debida al aforo
- Incertidumbre debida a la repetibilidad
- Incertidumbre debida a la reproducibilidad

La expresión de los resultados queda de la siguiente manera para la DQO colorimétrico rango bajo:

$20 \pm 4,04 \text{ mgO}_2/\text{L}$

$80 \pm 4,07 \text{ mgO}_2/\text{L}$

$140 \pm 4,25 \text{ mgO}_2/\text{L}$

Para los estándares de la DQO por el método colorimétrico rango alto.

$200 \pm 4,57 \text{ mgO}_2/\text{L}$

$400 \pm 6,04 \text{ mgO}_2/\text{L}$

$800 \pm 7,44 \text{ mgO}_2/\text{L}$

- De la metodología empleada para la determinación volumétrica y colorimétrica de DQO, se obtuvieron resultados dentro del rango de confiabilidad menor al 10%, en términos de porcentaje de coeficiente de variación para evaluar repetibilidad y reproducibilidad (entre días y analistas), se logró un buen resultado ya que se encuentra en el rango establecido <10%.

- La exactitud definiéndola con base en el porcentaje de recuperación tiene muy buena capacidad para la determinación cuantitativa de la DQO en matrices de agua natural y residual, puesto que los estudios mostraron que para el primer método titulométrico 82,37% - 110,5% en agua natural y 90,98% - 97,91% en agua residual, para el método colorimétrico rango bajo 80,03% - 107,94% para agua natural y 79,97% - 87,07% para agua residual, para el método colorimétrico rango alto 103,40% - 110,1% para agua residual, para los estándares en ambos métodos se lograron porcentajes de error <10%.

- Se diseñó el protocolo de validación de ambos métodos analíticos en el laboratorio de investigación calidad ambiental del SENA regional Córdoba cumpliendo los requisitos exigidos por la norma NTC_ISO/IEC 17025:2005.

Conclusiones

- Se validó los métodos colorimétrico y titulométrico en muestras de agua mediante espectrofotometría Visible, en el laboratorio de investigación y calidad ambiental del SENA, proporcionando valores en los parámetros de validación que se encuentran dentro de niveles permitidos por la AOAC y el IDEAM, evidenciando que el método puede ser aplicado bajo las condiciones operativas del laboratorio.

- Según los resultados obtenidos y presentados en este informe, el método analítico para la determinación de la DQO por el método colorimétrico y titulométrico del estándar método en el laboratorio de investigación calidad ambiental del SENA regional - Córdoba, se ajusta al uso propuesto y es idóneo para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio.

Bibliografía

American Public Health Association – American Water Works Association – Water pollution control federation APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the examination of water & wastewater. Centennial edition. United States of America. 22ed. 2012. P 1-8, 1-25, 2-64, 2-67, 2-68.

Báez, M. 2009. Validación de métodos de ensayo para el análisis de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales en el laboratorio de medio ambiente. Trabajo de grado (Ingeniero Geográfico y del Medio Ambiente). Escuela Politécnica del Ejército, Sangolquí.

Baird, C. 2004. Química Ambiental. Editorial Reverte S.A. España. P 491.

IDEAM, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Programa de Físicoquímica Ambiental. Protocolo de estandarización de Métodos Analíticos Bogotá: IDEAM, 2000. P-17.

Jiménez, B. 2001. La contaminación ambiental en México “causas, efectos y tecnología apropiada”. Editorial Limusa S.A. México. P 125-128.

Miller, N. & Miller, J. 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Pearson Educación. S.A, Madrid, P-5.

Molina, S. 2012. Estandarización de métodos de análisis para la determinación de nitratos, nitritos, compuestos fenólicos y, aceites y grasas utilizando como indicadores de contaminación en aguas naturales y residuales industriales. Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Organismo de evaluación y fiscalización ambiental OEFA. 2014. Fiscalización ambiental en aguas residuales.

Rodríguez, A.; Letón, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villar, S. & Sanz, J. 2006. “Informe de vigilancia tecnológica” Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales.

Sánchez, A. 2006. Agua: recurso escaso. AiCiBel Editores, S.L. Sevilla España. P 182.

Sandoval, S. 2010. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”.

Severiche, C.; Castillos, M. & Acevedo, R. 2013. Manual de Métodos Analíticos para la Determinación de Parámetros Físicoquímicos Básicos en Aguas. Cartagena, Colombia. P 53.

Thompson, M.; Elison, S. & Wood, R. 2002. Harmonized Guidelines for Single-laboratory Validation of Methods of Analysis. Pure and Applied Chemistry.

Wayne; Clinical and Laboratory Standards Institute. Protocols for Determination of Limits of Detection and Limits of Quantitation, Approved Guideline. CLSI document EP17. 2004.

Fernández, Jesús, and María Curt. 2011. “Métodos Analíticos Para Aguas Residuales.” Manual de Fitodepuración. Filtros de Macrofitas En Flotación, 117–28.

Hernán, R. 2007. “Demanda Química de Oxígeno Por Reflujo Cerrado Y Voluntaria.” Instituto de Hidrología, Meteorología Y Estudios Ambientales, 11.

Leon Gil, Carlos Albeiro. 2009. “Estandarización Y Validación de Una Técnica Para Medición de La Demanda Bioquímica de Oxígeno Por El Método Respirométrico Y La Demanda Química de Oxígeno Por El Método Colorimétrico.” Escuela de Tecnología Química, 103

Skoog, Douglas A., James F. Holler, and Stanley R. Crouch. 2008. Principios de Análisis Instrumental. CENGAGE Learning. Vol. 53.