UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO

FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (RANGO BAJO, RANGO MEDIO, RANGO ALTO), SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS Y SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS EN MATRICES DE AGUA CLARA Y RESIDUAL EN EL CENTRO DE INVESTIGACIONES Y CONTROL AMBIENTAL "CICAM"

Trabajo de Investigación (Graduación), Modalidad: Trabajo Estructurado de Manera Independiente (TEMI) presentado como requisito previo a la obtención del título de Ingeniero Bioquímico otorgado por la Universidad Técnica de Ambato a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.

AUTOR: JUAN ANDRÉS JÁCOME YÁNEZ
TUTOR: Mg. MAURICIO CALLE NARANJO

Ambato, Mayo 2014

APROBACIÓN DEL TUTOR

En calidad de Tutor del Trabajo de Investigación (Graduación) sobre el tema:

"VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (RANGO BAJO, RANGO MEDIO, RANGO ALTO), SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS Y SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS EN MATRICES DE AGUA CLARA Y RESIDUAL EN EL CENTRO DE INVESTIGACIONES Y CONTROL AMBIENTAL CICAM", elaborado por Juan Andrés Jácome Yánez, egresado de la Carrera de Ingeniería Bioquímica, de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato, tengo a bien afirmar que el estudio es idóneo y reúne los requisitos de una tesis de grado de Ingeniería Bioquímica; y el graduando posee los méritos suficientes para ser sometido a la evaluación del Jurado examinador que sea designado por el Honorable Consejo Directivo de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.

Ambato, Mayo de 2014

Mg. Mauricio Calle Naranjo

Tutor

AUTORÍA

Los contenidos del presente Trabajo de investigación denominado: **"VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (RANGO BAJO, RANGO MEDIO, RANGO ALTO), SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS Y SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS EN MATRICES DE AGUA CLARA Y RESIDUAL EN EL CENTRO DE INVESTIGACIONES Y CONTROL AMBIENTAL CICAM"**, le corresponden exclusivamente al Egdo. Juan Andrés Jácome Yánez y al Centro de Investigación y Control Ambiental, los cuales podrán disponer del mismo.

Ambato, Mayo de 2014

Juan Andrés Jácome Yánez

C.C. 050357811-4

APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE GRADO

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO

FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS

CARRERA DE INGENIERÍA BIOQUÍMICA

Los miembros del Tribunal de Grado aprueban el presente Trabajo de Graduación de acuerdo a las disposiciones emitidas por la Universidad Técnica de Ambato.

Ambato, Mayo de 2014

Para constancia firman:

_____

Ing. Gladys Navas
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

_____ _____

MIEMBRO DEL TRIBUNAL **MIEMBRO DEL TRIBUNAL**

Químico Lander Pérez **Dra. Nahir Dugarte**

DEDICATORIA

Para mi familia,

te amo mamá

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigaciones y Control Ambiental “CICAM” de la Escuela Politécnica Nacional y a todo su equipo de trabajo, en especial al Ingeniero Luis Jaramillo, Ingeniera Carola Fierro e Ingeniera Cristina Torres por todo el apoyo brindado para la realización del trabajo de investigación, por su paciencia y conocimientos compartidos , muchas gracias.

Al Ingeniero Mauricio Calle por brindarme su confianza y la oportunidad de desarrollar junto a él éste trabajo de investigación, sin su ayuda no habría sido posible culminarlo, muchas gracias.

A todos los profesores que a lo largo de la carrera han sabido impartir sus conocimientos y brindar su grandiosa amistad.

A mi familia, a mis tías, primos y primas que han estado pendientes de mi constantemente, gracias Anita y Karencita por compartir conmigo su espacio y su tiempo, fue maravilloso, muchas gracias.

A mis amigos, amigas y compañeros de estudio, en especial a Andrea, gracias por la paciencia y la amistad.

A todos las personas que tocaron mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 TEMA DE INVESTIGACIÓN 1

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 1

1.2.1 Contextualización 2

1.2.1.1 Contextualización Macro 2

1.2.1.2 Contextualización Meso 2

1.2.1.3 Contextualización Micro 3

1.2.2 Análisis Crítico 4

1.2.2.1 Árbol de Problemas 4

1.2.3 Prognosis 5

1.2.4 Formulación del Problema 5

1.2.5 Preguntas Directrices 5

1.2.6 Delimitación 6

1.2.6.1 Delimitación Científica 6

1.2.6.2 Delimitación Espacial 6

1.2.6.3 Delimitación Temporal 6

1.3 JUSTIFICACIÓN 6

1.4 OBJETIVOS 7

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS 8

2.2 FUNDAMENTACIÓN FILOSÓFICA 8

2.3 FUNDAMENTACIÓN LEGAL 9

2.4 CATEGORÍAS FUNDAMENTALES 10

2.5 MARCO CONCEPTUAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE 10

2.5.1 Espectrofotometría 10

2.5.1.1 Propiedades de la luz. 10

2.5.1.2 Absorción de la luz 12
2.5.2 Gravimetría 14
2.5.3 Generalidades de los métodos a validar 14
2.5.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO). 14
2.5.3.1.1 Interferencias y limitaciones 16
2.5.3.2 Solidos Totales Disueltos 16
2.5.3.2.1 Interferencias 17
2.5.3.3 Solidos Totales Suspendidos 17
2.5.3.3.1 Interferencias 17
2.6 MARCO CONCEPTUAL DE LA VARIABLE DEPENDIENTE 18
2.6.1 Sistema de Gestión de Calidad 18
2.6.1.1 Normalización 19
2.6.1.2 ISO/IEC 17025 20
2.6.2 Acreditación 21
2.6.3 Calibración y Trazabilidad 22
2.6.3.1 Calibración 22
2.6.3.1.1 Modelo de línea recta 23
2.6.3.2 Trazabilidad 24
2.6.4 Elementos de Validación 25
2.6.4.1 Definición de Validación 25
2.6.4.2 Plan de Validación 26
2.6.4.3 Parámetros de desempeño de la validación. 27
2.6.4.3.1 Selectividad 27
2.6.4.3.2 Exactitud 27
2.6.4.3.3 Veracidad 27
2.6.4.3.4 Precisión 28
2.6.4.3.4.1 Repetibilidad 28
2.6.4.3.4.2 Reproducibilidad 29
2.6.4.3.5 Límite de detección 29
2.6.4.3.6 Límite de cuantificación 30
2.6.4.3.7 Robustez 30
2.6.4.3.8 Intervalo de trabajo 30
2.6.5 Análisis de Varianza ANOVA 31

2.6.5.1 Diseño de un factor completamente al azar D.C.A. 32
2.6.6 Incertidumbre 33
2.6.6.1 Evaluación tipo A 34
2.6.6.2 Evaluación tipo B 34
2.6.6.3 Incertidumbre típica combinada 35
2.6.6.4 Incertidumbre expandida 35
2.6.6.5 Factor de cobertura 36

2.7 HIPÓTESIS 36
2.7.1 Hipótesis Nula 36
2.7.2 Hipótesis Alternativa 36

2.8 SEÑALAMIENTO DE VARIABLES DE LA HIPÓTESIS 36
2.8.1 Variable Independiente 36
2.8.2 Variable Dependiente 36

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 ENFOQUE 37

3.2 MODALIDAD BÁSICA DE LA INVESTIGACIÓN 37

3.3 NIVEL O TIPO DE INVESTIGACIÓN 37

3.4 POBLACIÓN Y MUESTRA 38
3.4.1 Población 38
3.4.2 Muestra 38

3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES 39
3.5.1 Variable independiente 39
3.5.2 Variable dependiente 39

3.6 PLAN DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN 40
3.6.1 Desarrollo del método de Demanda química de oxígeno (LR, MR, HR) 40
3.6.1.1 Necesidad analítica 40
3.6.1.2 Diseño experimental y Estadístico 40
3.6.1.3 Materiales y Equipos 41
3.6.1.4 Medidas de seguridad 42

3.6.1.5 Procedimiento 42
3.6.1.6 Pruebas preliminares 43
3.6.1.7 Fijación de objetivos 44
3.6.1.8 Material de referencia y Preparación de soluciones 44
3.6.1.9 Análisis de las muestras 45
3.6.1.9.1 Elaboración de curvas 45
3.6.1.9.2 Corridas 46
3.6.2 Desarrollo del método de Sólidos totales disueltos 47
3.6.2.1 Necesidad Analítica 47
3.6.2.2 Diseño experimental y Estadístico 48
3.6.2.3 Materiales y Equipos 48
3.6.2.4 Medidas de seguridad 49
3.6.2.5 Preparación 50
3.6.2.6 Procedimiento 50
3.6.2.7 Pruebas preliminares 51
3.6.2.8 Fijación de objetivos 51
3.6.2.9 Material de referencia y Preparación de soluciones 52
3.6.2.10 Análisis de las muestras 53
3.6.2.10.1 Corridas 53
3.6.3 Desarrollo del método de Sólidos totales suspendidos 53
3.6.3.1 Necesidad Analítica 53
3.6.3.2 Diseño experimental y Estadístico 54
3.6.3.3 Materiales y Equipos 54
3.6.3.4 Medidas de seguridad 55
3.6.3.5 Preparación 55
3.6.3.6 Procedimiento 56
3.6.3.7 Pruebas preliminares 58
3.6.3.8 Fijación de objetivos 58
3.6.3.9 Material de referencia y Preparación de soluciones 59
3.6.3.10 Análisis de las muestras 60
3.6.3.11 Corridas 60
3.7 PLAN DE PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN 60
3.7.1 Estimación Lineal 60

3.7.2 Varianza ANOVA 64
3.7.3 Incertidumbres 69
3.7.3.1 Cálculo de incertidumbre por calibración del método 70
3.7.3.2 Incertidumbre estándar del método 71
3.7.3.3 Incertidumbre expandida del método 71

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS 72
4.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS 72
4.2.1 Demanda Química de Oxigeno 72
4.2.1.1 Rango bajo (LR) 72
4.2.1.1.1 Pruebas preliminares 72
4.2.1.1.2 Estimación lineal 73
4.2.1.1.3 Análisis de varianza 73
4.2.1.1.4 Incertidumbre 74
4.2.1.2 Rango medio (MR) 74
4.2.1.2.1 Pruebas preliminares 74
4.2.1.2.2 Estimación lineal 75
4.2.1.2.3 Análisis de varianza 75
4.2.1.2.4 Incertidumbre 76
4.2.1.3 Rango Alto (HR) 76
4.2.1.3.1 Pruebas preliminares 76
4.2.1.3.2 Estimación lineal 76
4.2.1.3.3 Análisis de varianza 77
4.2.1.3.4 Incertidumbre 78
4.2.2 Sólidos Totales Disueltos 78
4.2.2.1.1 Pruebas preliminares 78
4.2.2.1.2 Análisis de varianza 79
4.2.2.1.3 Incertidumbre 80
4.2.3 Sólidos Totales Suspendidos 80
4.2.3.1.1 Pruebas preliminares 80
4.2.3.1.2 Análisis de varianza 80

4.2.3.1.3 Incertidumbre 81

4.3 VERIFICACIÓN DE LA HIPÓTESIS 81

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES 82

5.2 RECOMENDACIONES 84

CAPÍTULO VI

PROPUESTA

6.1 DATOS INFORMATIVOS 85

6.2 ANTECEDENTES DE LA PROPUESTA 85

6.3 JUSTIFICACIÓN 86

6.4 OBJETIVOS 86

6.5 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD 87

6.6 FUNDAMENTACIÓN 87

6.7 METODOLOGÍA – MODELO OPERATIVO 88

6.8 ADMINISTRACIÓN 88

6.9 PREVISIÓN DE LA EVALUACIÓN 89

MATERIAL DE REFERENCIA 91

Bibliografía 91

ANEXOS 94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Árbol de Problemas 4
Figura 2 Organizador lógico de variables 10
Figura 3 Radiación electromagnética polarizada en un plano 11
Figura 4 Espectro electromagnético 11
Figura 5 Principio de medición espectrofotométrico 12
Figura 6 Modelo de un sistema de gestión de calidad basado en procesos 19
Figura 7 Recta de calibrado 24
Figura 8 Pirámide jerárquica de calibración 25
Figura 9 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango bajo LR 46
Figura 10 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango medio MR 46
Figura 11 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango alto HR 46
Figura 12 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango bajo LR 47
Figura 13 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango medio MR 47
Figura 14 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango alto HR 47
Figura 15 Puntos de concentración de rango alto para analisis de varianza de STD 53
Figura 16 Puntos de concentración de rango bajo para análisis de varianza de STD 53
Figura 17 Equipo de filtración al vacío 58
Figura 18 Puntos de concentración para analisis de varianza de STS 60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Colores de la luz visible 13
Tabla 2 Requisitos administrativos y técnicos de la norma ISO/IEC 17025:2005 21
Tabla 3 Variable Independiente 39
Tabla 4 Variable Dependiente 39
Tabla 5 Niveles de estudio y registro de datos para el análisis de estimación lineal 40
Tabla 6 Modelo de estudio y registro de datos experimentales para el análisis de varianza a cada concentración 41
Tabla 7 Fijación de objetivos para la validación del método de DQO 44

Tabla 8 Diseño experimental aplicado para el análisis de varianza a cada concentración de Sólidos totales disueltos 48
Tabla 9 Fijación de objetivos para la validación del método de STD 52
Tabla 10 Diseño experimental aplicado para el análisis de varianza a cada concentración de Sólidos totales suspendidos 54
Tabla 11 Indicador nefelométrico para la selección del volumen de muestra. 57
Tabla 12 Fijación de objetivos para la validación del método de STS 59
Tabla 13 Modelo operativo 88
Tabla 14 Administración de la propuesta 89
Tabla 15 Previsión de la evaluación 90

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A: Declaración de métodos validados.

Cuadro A - 1 Hoja de validación del método de DQO en rango LR, MR y HR. 96
Cuadro A - 2 Hoja de validación del método de STD. 97
Cuadro A - 3 Hoja de validación del método de STS. 98

Anexo B: Resultados de pruebas preliminares DQO – STD – STS

Cuadros:

Cuadro B - 1 Absorbancias de prueba a 400 nm. 100
Cuadro B - 2 Absorbancias de prueba a 410 nm. 102
Cuadro B - 3 Absorbancias de prueba a 420 nm. 105
Cuadro B - 4 Absorbancias de prueba a 430 nm. 107
Cuadro B - 5 Absorbancias de prueba desde 600 nm hasta 630 nm. 110
Cuadro B - 6 Absorbancias de prueba a 600 nm en HR. 112
Cuadro B - 7 Absorbancias de prueba a 610 nm en HR. 114
Cuadro B - 8 Absorbancias de prueba a 620 nm en HR. 116
Cuadro B - 9 Absorbancias de prueba a 630 nm en HR. 118
Cuadro B - 10 Absorbancias de prueba a 640 nm en HR. 120
Cuadro B - 11 Absorbancias de prueba a 650 nm en HR. 122
Cuadro B - 12 Absorbancias de prueba a 660 nm en HR. 124
Cuadro B - 13 Coeficientes R2 a longitudes de onda desde 600 nm hasta 660nm. 126
Cuadro B - 14 Porcentajes de error en longitudes de onda desde 600 nm hasta 660 nm. 126
Cuadro B - 15 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada media hora. 127
Cuadro B - 16 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada hora. 130
Cuadro B - 17 Estabilización del peso de filtros AP40 + plato de aluminio cada media hora. 133

Gráficos:

Grafico B - 1 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 1. 100

Grafico B - 2 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 2. 101
Grafico B - 3 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 3. 101
Grafico B - 4 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva promedio. 102
Grafico B - 5 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 1. 103
Grafico B - 6 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 2. 103
Grafico B - 7 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 3. 104
Grafico B - 8 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva promedio. 104
Grafico B - 9 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 1. 105
Grafico B - 10 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 2. 106
Grafico B - 11 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 3. 106
Grafico B - 12 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva promedio. 107
Grafico B - 13 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 1. 108
Grafico B - 14 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 2. 108
Grafico B - 15 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 3. 109
Grafico B - 16 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva promedio. 109
Grafico B - 17 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 600 nm, MR. 110
Grafico B - 18 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 610 nm, MR. 111
Grafico B - 19 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 620 nm, MR. 111
Grafico B - 20 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 630 nm, MR. 112
Grafico B - 21 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 600 nm, HR. 113
Grafico B - 22 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 600 nm, HR. 113
Grafico B - 23 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 600 nm, HR. 114
Grafico B - 24 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 610 nm, HR. 115
Grafico B - 25 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 610 nm, HR. 115
Grafico B - 26 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 610 nm, HR. 116
Grafico B - 27 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 620 nm, HR. 117
Grafico B - 28 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 620 nm, HR. 117
Grafico B - 29 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 620 nm, HR. 118
Grafico B - 30 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 630 nm, HR. 119
Grafico B - 31 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 630 nm, HR. 119
Grafico B - 32 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 630 nm, HR. 120
Grafico B - 33 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 640 nm, HR. 121
Grafico B - 34 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 640 nm, HR. 121

Grafico B - 35 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 640 nm, HR. 122
Grafico B - 36 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 650 nm, HR. 123
Grafico B - 37 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 650 nm, HR. 123
Grafico B - 38 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 650 nm, HR. 124
Grafico B - 39 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 660 nm, HR. 125
Grafico B - 40 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 660 nm, HR. 125
Grafico B - 41 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 660 nm, HR. 126
Grafico B - 42 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol A. 127
Grafico B - 43 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol B. 128
Grafico B - 44 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol C. 128
Grafico B - 45 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol D. 129
Grafico B - 46 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol E. 129
Grafico B - 47 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol A. 130
Grafico B - 48 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol B. 131
Grafico B - 49 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol C. 131
Grafico B - 50 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol D. 132
Grafico B - 51 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol E. 132
Grafico B - 52 Estabilización de peso, filtro AP40, observación A. 133
Grafico B - 53 Estabilización de peso, filtro AP40, observación B. 134
Grafico B - 54 Estabilización de peso, filtro AP40, observación C. 134
Grafico B - 55 Estabilización de peso, filtro AP40, observación D. 135
Grafico B - 56 Estabilización de peso, filtro AP40, observación E. 135

Anexo C: Datos experimentales de curvas de calibración

Cuadros:

Cuadro C - 1 Curva 1, calibración rango bajo (LR). 137
Cuadro C - 2 Curva 2, calibración rango bajo (LR). 137
Cuadro C - 3 Curva 3, calibración rango bajo (LR). 138
Cuadro C - 4 Curvas de calibración rango bajo (LR). 139
Cuadro C - 5 Curva 1, calibración rango medio (MR). 140
Cuadro C - 6 Curva 2, calibración rango medio (MR). 141
Cuadro C - 7 Curva 3, calibración rango medio (MR). 142

Cuadro C - 8 Curvas de calibración rango medio (MR). 143
Cuadro C - 9 Curva 1, calibración rango alto (HR). 144
Cuadro C - 10 Curva 2, calibración rango alto (HR). 145
Cuadro C - 11 Curva 3, calibración rango alto (HR). 146
Cuadro C - 12 Curvas de calibración rango alto (HR). 147

Gráficos:

Grafico C - 1 Curva 1, rango bajo (LR). 137
Grafico C - 2 Curva 2, rango bajo (LR). 138
Grafico C - 3 Curva 3, rango bajo (LR). 139
Grafico C - 4 Curvas de calibración, rango bajo (LR). 140
Grafico C - 5 Curva 1, rango medio (MR). 141
Grafico C - 6 Curva 2, rango medio (MR). 142
Grafico C - 7 Curva 3, rango medio (MR). 143
Grafico C - 8 Curvas de calibración, rango medio (MR). 144
Grafico C - 9 Curva 1, rango alto (HR). 145
Grafico C - 10 Curva 2, rango alto (HR). 146
Grafico C - 11 Curva 3, rango alto (HR). 147
Grafico C - 12 Curvas de calibración, rango alto (HR). 148

Anexo D: Cálculos y resultados de estimación lineal

Cuadros:

Cuadro D - 1 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (LR). 150
Cuadro D - 2 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (LR). 151
Cuadro D - 3 Resultados de estimación lineal (LR). 152
Cuadro D - 4 Límites superior e inferior, (LR). 152
Cuadro D - 5 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (MR). 154
Cuadro D - 6 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (MR). 155
Cuadro D - 7 Resultados de estimación lineal (MR). 156
Cuadro D - 8 Límites superior e inferior, (MR). 156
Cuadro D - 9 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (HR). 158
Cuadro D - 10 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (HR). 159

Cuadro D - 11 Resultados de estimación lineal (HR). 160
Cuadro D - 12 Límites superior e inferior, (HR). 160

Gráficos:

Grafico D - 1 Límites superior e inferior del método de DQO en LR. 153
Grafico D - 2 Límites superior e inferior del método de DQO en MR. 157
Grafico D - 3 Límites superior e inferior del método de DQO en HR. 161

Anexo E: Datos experimentales de corridas de muestras

Cuadro E - 1 Datos de corridas DQO, rango LR. 163
Cuadro E - 2 Datos de corridas DQO, rango MR. 163
Cuadro E - 3 Datos de corridas DQO, rango HR. 164
Cuadro E - 4 Datos de corridas STD. 164
Cuadro E - 5 Datos de corridas STD continuación. 165
Cuadro E - 6 Datos de corridas STS. 165
Cuadro E - 7 Datos de corridas STS continación. 166

Anexo F: Análisis de varianza

Cuadro F - 1 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en el rango bajo (LR). 168
Cuadro F - 2 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango bajo (LR). 169
Cuadro F - 3 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango bajo (LR). 169
Cuadro F - 4 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango bajo (LR). 170
Cuadro F - 5 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango bajo (LR). 170
Cuadro F - 6 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango bajo (LR). 171
Cuadro F - 7 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango bajo (LR). 171

Cuadro F - 8 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango bajo (LR). 172
Cuadro F - 9 Tabla de Datos necesarios para realizar el análisis simple de varianza ANOVA en el rango medio (MR). 173
Cuadro F - 10 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango medio (MR). 174
Cuadro F - 11 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango medio (MR). 174
Cuadro F - 12 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango medio (MR). 175
Cuadro F - 13 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango medio (MR). 175
Cuadro F - 14 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango medio (MR). 176
Cuadro F - 15 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango medio (MR). 176
Cuadro F - 16 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango medio (MR). 177
Cuadro F - 17 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en el rango alto (HR). 178
Cuadro F - 18 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango alto (HR). 179
Cuadro F - 19 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango alto (HR). 179
Cuadro F - 20 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango alto (HR). 180
Cuadro F - 21 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango alto (HR). 180
Cuadro F - 22 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango alto (HR). 181
Cuadro F - 23 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango alto (HR). 181

Cuadro F - 24 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango alto (HR). 182
Cuadro F - 25 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales disueltos. 183
Cuadro F - 26 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales disueltos, continuación. 184
Cuadro F - 27 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales disueltos. 185
Cuadro F - 28 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales disueltos continuación. 185
Cuadro F - 29 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales disueltos. 186
Cuadro F - 30 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación. 186
Cuadro F - 31 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales disueltos. 187
Cuadro F - 32 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación. 187
Cuadro F - 33 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales disueltos. 188
Cuadro F - 34 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación. 188
Cuadro F - 35 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos. 188
Cuadro F - 36 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos, continuacion. 189
Cuadro F - 37 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales disueltos. 189
Cuadro F - 38 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales disueltos, continuacion. 190

Cuadro F - 39 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de Solidos totales disueltos. 190
Cuadro F - 40 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales suspendidos. 191
Cuadro F - 41 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales suspendidos, continuacion. 192
Cuadro F - 42 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales suspendidos. 193
Cuadro F - 43 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion. 193
Cuadro F - 44 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales suspendidos. 194
Cuadro F - 45 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion. 194
Cuadro F - 46 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales suspendidos. 195
Cuadro F - 47 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion. 195
Cuadro F - 48 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales suspendidos. 196
Cuadro F - 49 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion. 196
Cuadro F - 50 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos. 196
Cuadro F - 51 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos, continuacion. 197
Cuadro F - 52 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales suspendidos. 197
Cuadro F - 53 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales suspendidos, continuacion. 198

Cuadro F - 54 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de Solidos totales suspendidos.....198

Anexo G: Incertidumbres

Cuadro G - 1 Incertidumbre por resolución del equipo de medición.....200
Cuadro G - 2 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango LR.....200
Cuadro G - 3 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar diluidas, rango LR.....200
Cuadro G - 4 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango LR. 201
Cuadro G - 5 Incertidumbre por Repetibilidad, rango LR. 201
Cuadro G - 6 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango LR.....201
Cuadro G - 7 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango LR.....201
Cuadro G - 8 Incertidumbre estándar del método, rango LR.....201
Cuadro G - 9 Incertidumbre expandida del método, rango LR.....202
Cuadro G - 10 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango MR.....202
Cuadro G - 11 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar diluidas, rango MR.....202
Cuadro G - 12 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango MR. 203
Cuadro G - 13 Incertidumbre por Repetibilidad, rango MR.....203
Cuadro G - 14 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango MR. 203
Cuadro G - 15 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango MR.....203
Cuadro G - 16 Incertidumbre estándar del método, rango MR.....203
Cuadro G - 17 Incertidumbre expandida del método, rango MR. 204
Cuadro G - 18 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango HR. 204
Cuadro G - 19 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango HR. 204
Cuadro G - 20 Incertidumbre por Repetibilidad, rango HR.....204
Cuadro G - 21 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango HR. 205
Cuadro G - 22 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango HR. 205
Cuadro G - 23 Incertidumbre estándar del método, rango HR. 205
Cuadro G - 24 Incertidumbre expandida del método, rango HR. 205
Cuadro G - 25 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar con material de referencia certificado, STD. 206

Cuadro G - 26 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar con cloruro de sodio, STD. 206
Cuadro G - 27 Incertidumbre por Reproducilidad, STD. 206
Cuadro G - 28 Incertidumbre estándar del método de solidos totales disueltos. 207
Cuadro G - 29 Incertidumbre expandida del método de solidos totales disueltos. 207
Cuadro G - 30 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, STS. 207
Cuadro G - 31 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, STS, continuacion. 208
Cuadro G - 32 Incertidumbre por Reproducilidad, STS. 208
Cuadro G - 33 Incertidumbre estándar del método de solidos totales suspendidos. 208
Cuadro G - 34 Incertidumbre expandida del método de solidos totales suspendidos. 209

Anexo H: Ecuación de Horwitz

Cuadros:

Cuadro H - 1 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango bajo. 211
Cuadro H - 2 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango bajo (LR) de DQO. 211
Cuadro H - 3 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango medio. 212
Cuadro H - 4 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango medio (MR) de DQO. 212
Cuadro H - 5 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango alto. 213
Cuadro H - 6 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango alto (HR) de DQO. 213
Cuadro H - 7 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad de solidos totales disueltos. 214
Cuadro H - 8 Incertidumbre de la mediciones realizadas con el metodo de solidos totales disueltos 214
Cuadro H - 9 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad de solidos totales suspendidos. 215

Cuadro H - 10 Incertidumbre de la mediciones realizadas con el metodo de solidos totales suspendidos. 215

Gráficos

Grafico H - 1 Curva de Horwitz, rango bajo (LR). 211
Grafico H - 2 Curva de Horwitz, rango medio (MR). 212
Grafico H - 3 Curva de Horwitz, rango alto (HR). 213
Grafico H - 4 Curva de Horwitz, solidos totales disueltos. 214
Grafico H - 5 Curva de Horwitz, solidos totales suspendidos. 215

Anexo I: Certificados de calibración

Ilustración I - 1 Certificado de material de referencia, Solidos suspendidos. 217
Ilustración I - 2 Certificado de calibracion de balanza analitica Mettler - Toledo 218
Ilustración I - 3 Certificado de calibracion de balon de aforo de 100 ml. 219
Ilustración I - 4 Certificado de calibracion de balon de aforo de 50 ml. 220
Ilustración I - 5 Certificado de calibracion de pipeta volumetrica de 2 ml. 221
Ilustración I - 6 Certificado de calibracion de pipeta graduada de 0,2 ml. 222
Ilustración I - 7 Certificado de calibracion de probeta graduada de 1000 ml. 223
Ilustración I - 8 Certificado de calibracion de bureta de 50 ml. 224

Anexo J: Norma NTE INEN 1108

Anexo K: Límites permisibles máximos, Anexo VI Libro I TULAS

Tabla K - 1 Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional 234
Tabla K - 2 Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección 235
Tabla K - 3 Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola 235
Tabla K - 4 Límites de descarga al sistema de alcantarillado 236
Tabla K - 5 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce 236
Tabla K - 6 Límites de descarga a cuerpos de agua dulce, continuación 237
Tabla K - 7 Límites de descarga a cuerpos de agua marina 238

Anexo L: Fotografías

Figura L - 1 Soluciones estandar para curva de calibracion, DQO. 240
Figura L - 2 Soluciones estándar para corridas de muestras, DQO. 240
Figura L - 3 Reactivos HANNA para la determinacion de DQO rango LR. 241
Figura L - 4 Reactivos HANNA para la determinacion de DQO, rango MR. 241
Figura L - 5 Muestras listas para ser digestadas, DQO. 242
Figura L - 6 Digestor HACH para DQO. 242
Figura L - 7 Digestion de muestras, DQO. 243
Figura L - 8 Agitacion leve de muesras, DQO. 243
Figura L - 9 Diferencia entre muestra no agitada y muestra agitada despues de digestion, DQO. 244
Figura L - 10 Enfriamiento de muestras, DQO. 244
Figura L - 11 Muestras de DQO en rango medio a diferentes concentraciones. 245
Figura L - 12 Lestura de muestras en espectrofotometro HACH. 245
Figura L - 13 Equipos y materiales para la determinacion de STD. 246
Figura L - 14 Secado de muestras, STD. 246
Figura L - 15 Determinacion del peso de crisoles, STD. 247
Figura L - 16 Enfriamiento de crisoles en desecador, STD. 247
Figura L - 17 Tratamiento de los crisoles para ser pesados, STD. 248
Figura L - 18 Lectura del peso de crisoles, STD. 248
Figura L - 19 Filtros Millipore AP40, STS. 249
Figura L - 20 Colocacion del filtro en equipo de filtracion al vacio, STS. 249
Figura L - 21 Filtrado de la muestra, STS. 250
Figura L - 22 Secado de las muestras, STS. 250

Resumen

Es importante realizar la validación de los métodos que se efectúan en los laboratorios de ensayo o calibración para poder conocer las limitaciones y aplicabilidad de los protocolos empleados, ya sean estos normalizados o no, con el fin de adaptar los procedimientos al entorno y actividades desempeñadas en la rutina del análisis.

La investigación se realizó en el Centro de Investigación y Control Ambiental (CICAM) como parte de su proceso de acreditación.

Se validó el método de análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) en sus tres rangos de trabajo, rango bajo (LR) el cual tiene límites de trabajo desde 9 mg/L hasta 150 mg/L de O_2, con una incertidumbre de 29% y coeficientes de repetibilidad y reproducibilidad menores al 15%. El rango medio (MR) desde 100 mg/L hasta 1500 mg/L de O_2 con una incertidumbre de 9% y coeficientes de variación por repetibilidad y reproducibilidad menor al 5%. El rango alto (HR) cuyo rango nivel de trabajo es desde 1000 mg/L hasta 15000 mg/L de O_2 con una incertidumbre expandida de 5,76% y coeficientes de variación por repetibilidad y reproducibilidad también menores al 5%.

Los resultados de la validación del método de Sólidos Totales Disueltos son: Rango de 30 mg/L hasta 1000 mg/L de STD con una incertidumbre expandida de 1,56% y coeficientes de repetibilidad y reproducibilidad de 3,5% y 3,18%. Para el método de Sólidos Totales Suspendidos el rango de trabajo validado fue de 5 mg/L hasta 150 mg/L de STS con una incertidumbre expandida de 2,73% y coeficientes igual a CV_r= 5,88% y CV_R= 5,69%.

Abstract

It is important to accomplish the validation of the methods that are performed in test or calibration laboratories to recognize the limitations and applicability of the protocols used, whether they are standardized or not. In order to adapt procedures to the environment and activities performed in analysis routine.

The survey was made in the Environmental Research and Control Center (CICAM) as part of its accreditation process.

Chemical Oxygen Demand (COD) was validated in its three work ranges, Low Rank (LR) which has work limits from 9 mg/L to 150 mg/L O_2, with an uncertainty of 29% and repeatability and reproducibility coefficients lower than 15%. Medium Rank (MR) starting from 100 mg/L to 1500 mg/L O_2, with an uncertainty of 9% and repeatability and reproducibility coefficients lower than 5%. Finally, High Rank which work level is from 1000 mg/L to 15000 mg/L O_2 with an expanded uncertainty of 5,76% and variation repeatability and reproducibility coefficients lower than 5%.

The validation results of the Total Dissolved Solids method were, rank of 30 mg/L to 1000 mg/L (TDS) with an expanded uncertainty of 1,56% and repeatability and reproducibility coefficients of 3,5% and 3,18%. For Total Suspended Solids method (TSS) the rank of standardized method was 5 mg/L to 150 mg/L SST with an expanded uncertainty of 2,73% equals to CV_r= 5,88% y CV_R= 5,69%.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 TEMA DE INVESTIGACIÓN

Validación de métodos analíticos para la determinación de Demanda Química de Oxigeno (DQO) Rango Bajo (MR), Rango Medio (LR), Rango Alto (HR), Solidos suspendidos, solidos totales disueltos en muestras de agua, en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM"

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los estudios de validación de métodos se basan en la determinación del rendimiento de los parámetros en el método general. Estos se obtienen durante el desarrollo del método y estudios interlaboratorios o siguiendo los protocolos de validación propios. Diferentes fuentes de error o incertidumbre son típicamente investigadas solo cuando se compara significativamente a todas las mediciones de precisión en uso.

En el proceso de validación del método está implícito los estudios para determinar los parámetros de desempeño que se realicen usando equipos dentro de especificaciones, que estén trabajando correctamente y que estén calibrados adecuadamente. Asimismo, el operador que realiza los estudios debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo bajo estudio y debe poseer suficiente conocimiento sobre la tarea a realizar con el fin de que sea capaz de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza el estudio.

La validación se centra específicamente en el desarrollo del método analítico, por lo que, los detalles como el inicio, que corresponde a los estudios de partida del método y el fin, son descritos por la persona que va a llevar a cabo la validación y su respectiva evaluación.

Debido a esto, las instituciones ven la necesidad de validar sus métodos de análisis, con el fin de cumplir con los parámetros de su sistema de gestión de la calidad de acuerdo a las normas que los rigen, como es el caso de la norma ISO/IEC 17025, de

esta forma garantizar y asegurar la fiabilidad de sus resultados utilizando ensayos confiables y equipos calibrados.

1.2.1 Contextualización

1.2.1.1 Contextualización Macro

En el mundo se realizan a diario millones de análisis con el fin de determinar cuál es la composición exacta y la concentración del analito de interés, ya que ésta información es necesaria para cualquier actividad del ser humano y abarca a todos los sectores de la industria.

Para lo cual existen organizaciones y asociaciones que se encargan de normalizar los métodos para el análisis y tratamiento de aguas, la American Public Health Association (Asociación Americana de Salud Pública), American Water Works Association (Asociación Americana de Trabajos del Agua), Water Environment Federation (Federación Ambiental del Agua) han juntado conocimientos para desarrollar el texto Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales).

La norma ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración es también un referente internacional, elaborada por la Organización internacional de estandarización (ISO, International Organization for Standardization), y por la Comisión electrotécnica internacional (IEC, International Electrotechnical Commission).

Estos corresponden a organismos internacionales de normalización altamente reconocidos y de prestigio a nivel mundial.

1.2.1.2 Contextualización Meso

En América Latina, el proceso de validación de un método analítico es de general aplicación en cada uno de los laboratorios de análisis, como lo demuestra el Instituto de Salud Pública de Chile, el cual ha elaborado una guía para la validación de métodos analíticos. En dicho documento establece que la validación de un método analítico es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por

dicho método sean confiables. Cuando se realiza la validación de un método por parte del laboratorio, lo que se busca es poder determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos (Instituto de Salud Pública de Chile, 2010).

1.2.1.3 Contextualización Micro

Una obligación ambiental en el país es controlar los parámetros de calidad, tanto de recursos indispensables para el ser humano y de naturaleza ambiental.

Para los laboratorios de análisis es necesario contar con un certificado de acreditación el cual es conferido por la OAE (Organismo de Acreditación Ecuatoriano).

Al Organismo de Acreditación Ecuatoriano – OAE, le corresponde cumplir las funciones de organismo técnico nacional, en materia de la acreditación de evaluación de la conformidad para todos los propósitos establecidos en las leyes de la República, en tratados, acuerdos y convenios internacionales de los cuales el país es signatario. La evaluación se lleva a cabo de acuerdo con las normas acordadas internacionalmente y se realiza a las organizaciones de evaluación de la conformidad que proveen certificación, inspección y servicios de ensayo o calibración (Organismo de Acreditacion Ecuatoriano, 2011).

1.2.2 Análisis Crítico

1.2.2.1 Árbol de Problemas

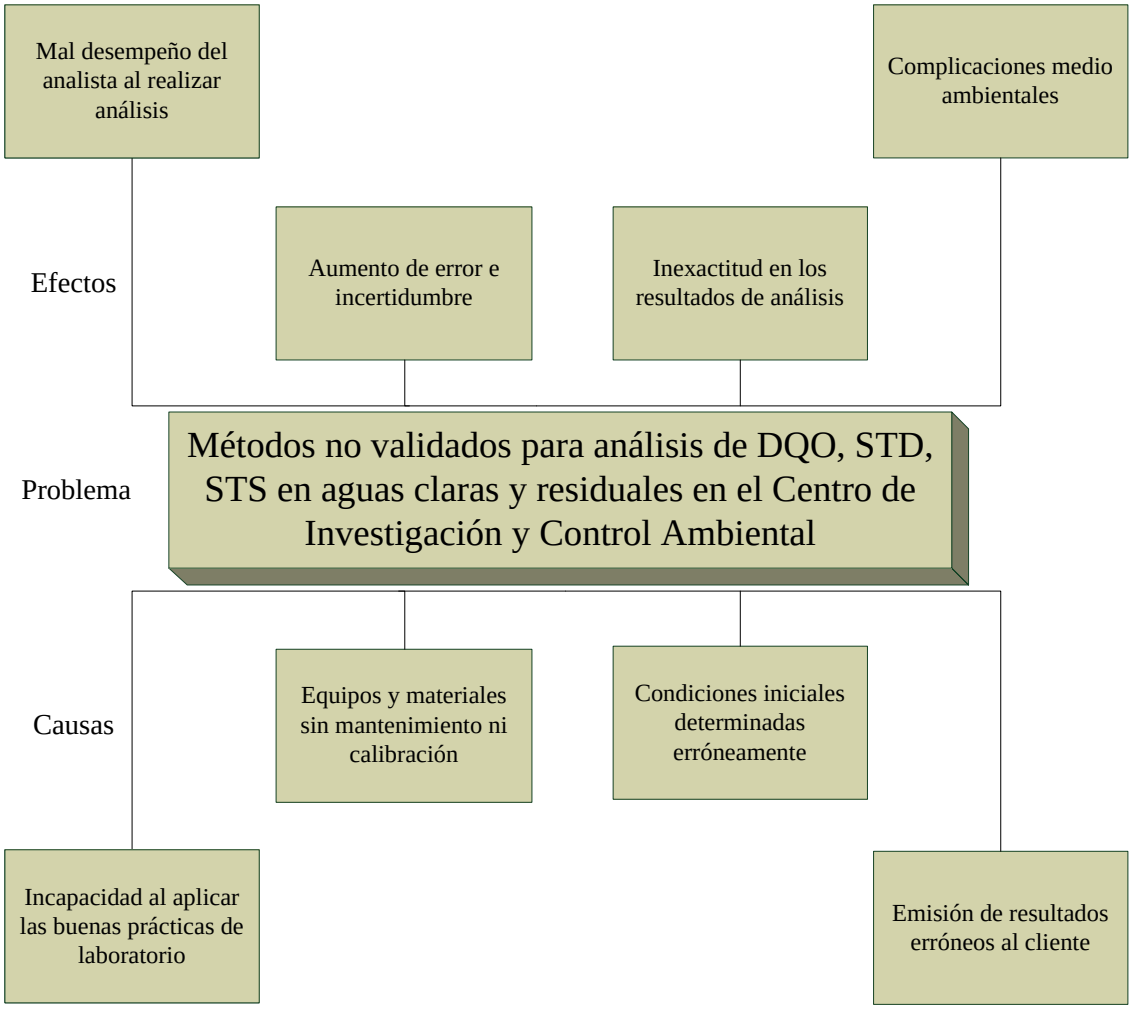


Figura 1 Árbol de Problemas

Elaborado por: Juan Jácome

Relación Causa – Efecto

Causa:

Condiciones iniciales determinadas erróneamente.

Efecto:

Inexactitud en los resultados de análisis.

Al momento de validar un método analítico se debe estudiar cuales son las condiciones de trabajo en el laboratorio donde se va a llevar a cabo el análisis, así como su utilidad práctica, sus limitaciones y la capacidad de los equipos y materiales con los cuales se va a trabajar el método establecido. Este análisis nos lleva a realizar evaluaciones preliminares de los métodos de manera que podemos obtener información valiosa para llevar a cabo la validación de forma correcta. Con el correcto tratamiento de los datos estadísticos aseguramos que el trabajo está realizado exitosamente obteniendo resultados satisfactorios los cuales servirán al Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM" para acreditar los parámetros establecidos frente a la Organización de Acreditación Ecuatoriano OAE. El trabajo obtenido servirá para brindar un servicio conforme de las necesidades del cliente.

1.2.3 Prognosis

Una incorrecta validación de los métodos analíticos de cuantificación, para los parámetros: Demanda Química de Oxígeno, Sólidos suspendidos, Sólidos totales disueltos; provocaría que los resultados emitidos no tengan la veracidad necesaria y no sean confiables, por ende las conclusiones propuestas serán incorrectas, afectando directamente al cliente y retrasando la acreditación del laboratorio.

1.2.4 Formulación del Problema

¿Es posible realizar un correcto manejo de los datos estadísticos obtenidos a partir de las pruebas de validación y por ende validar los análisis de demanda química de oxigeno (LR, MR, HR), sólidos suspendidos, sólidos totales disueltos, previniendo el aumento de error en futuros resultados en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM"?

1.2.5 Preguntas Directrices

- ¿Es posible precisar los factores a tomar en cuenta previo al desarrollo del análisis para DQO, sólidos suspendidos y sólidos totales disueltos?

- ¿Cómo se deberían elaborar las matrices de validación para cada parámetro?

- ¿Será totalmente factible desarrollar las bases de cálculo automáticas para las matrices de validación?

1.2.6 Delimitación

1.2.6.1 Delimitación Científica

Área: Química Analítica

Sub-área: Análisis Cuantitativo

Sector: Ambiental

Subsector: Análisis de Aguas y Aguas residuales

1.2.6.2 Delimitación Espacial

Laboratorios del Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM" de la Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional.

1.2.6.3 Delimitación Temporal

El trabajo de investigación se realizará en el ciclo Septiembre 2012 – Septiembre 2013.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Desarrollar un tema de investigación en el campo de validación de métodos analíticos es de gran importancia científica, ecológica, ambiental en torno a la necesidad de brindar resultados exactos y confiables, con lo cual los clientes y la institución misma, "CICAM", puedan controlar los parámetros de contaminación y por ende la cuantificación en concentración de dichos parámetros, por lo que se deben validar y certificar los mismos.

Para ello hay que tomar en cuenta que para realizar dichas validaciones se deben seguir ciertas normativas nacionales e internacionales que permiten obtener confiabilidad en la reproducibilidad de los análisis y un sistema de gestión de calidad certificado.

La norma ISO/IEC 17025 es una guía genérica para aquellos laboratorios que desean realizar ensayos de análisis y de calibración en conformidad del cumplimiento de los requerimientos de una organización acreditadora, la cual evalúa la competitividad de los laboratorios para realizar tareas específicas de análisis.

1.4 OBJETIVOS

General

Validar los métodos analíticos para la determinación de la Demanda Química de Oxigeno (Rango Bajo, Rango Medio, Rango Alto), Sólidos totales disueltos y Sólidos totales suspendidos en matrices de agua clara y residual en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM".

Específicos

- Precisar los factores preliminares a tomar en cuenta previo al desarrollo del análisis de la Demanda química de oxígeno, Sólidos totales disueltos y sólidos totales suspendidos.

- Elaborar matrices de validación para cada parámetro con el fin de demostrar los alcances y limitaciones que tiene cada método de análisis abarcando el rango de necesidades que tiene el CICAM.

- Desarrollar bases de cálculo automáticas para las matrices de validación, acondicionando los parámetros de validación según las condiciones ideales dadas por el método y el laboratorio.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

En la actualidad se requieren métodos analíticos fiables para cumplir con las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis. Convirtiéndose así, la validación de métodos en un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos fiables. La realización de estas actividades de validación de los métodos de ensayo utilizados por el propio laboratorio, contemplan la satisfacción de las necesidades del cliente y la adecuación para realizar los ensayos previstos (Castelluci, 2005).

Para manejar un sistema de aseguramiento de la calidad de un laboratorio ambiental, se debe tener en cuenta muchos componentes como la elaboración de los protocolos analíticos e implementación de las metodologías para medición de los parámetros, la validación de las metodologías analíticas aplicadas a la evaluación de la calidad ambiental de acuerdo con las recomendaciones de las agencias nacionales e internacionales, y la vigilancia de muestras ambientales, incluyendo también la elaboración de toda la documentación relacionada (manual de funcionamiento de instrumentación y equipos , protocolos de calibración y análisis, instructivos, manuales, formatos) (Macas, 2011).

El creciente compromiso de la sociedad por cuidar el ambiente, ha influenciado en la creación y/o modificación de las normas ambientales y legislativas. Con el consiguiente incremento de la demanda de análisis de aguas por parte de las industrias y los municipios en el Ecuador. Al ser el CICAM uno de los laboratorios que ofrece dicho servicio de análisis de aguas, es indispensable demostrar que los mismos proporcionan resultados confiables (Suarez, 2011).

2.2 FUNDAMENTACIÓN FILOSÓFICA

La investigación estará basada en el paradigma interpretativo, por lo cual se partió de métodos, técnicas y procedimientos estandarizados, normados, válidos y confiables,

respetando el orden y rigor en su aplicación. De esta manera pasamos a obtener una fundamentación cuantitativa la cual nos permite la observación y descripción del fenómeno, sus hechos, comportamiento, partes y componentes.

2.3 FUNDAMENTACIÓN LEGAL

- **Norma ISO/IEC 17025**

  Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

- **Manual de calidad del CICAM, Rev. 12**

  Procedimiento General PG/CICAM/06: Cálculo de Incertidumbres

  Procedimiento General PG/CICAM/07: Validación

- **Texto único de legislación ambiental secundaria (TULAS) libro VI anexo 1**

  Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua.

- **Método de referencia: Standard methods for examination of water and wastewater, Ed. 20,**

  2540 C, Total Dissolved Solids Dried at 180 °C.

  2540 D, Total Suspended Solids Dried at 103-105 °C.

  5220 D, Closed Reflux, Colorimetric Method.

2.4 CATEGORÍAS FUNDAMENTALES

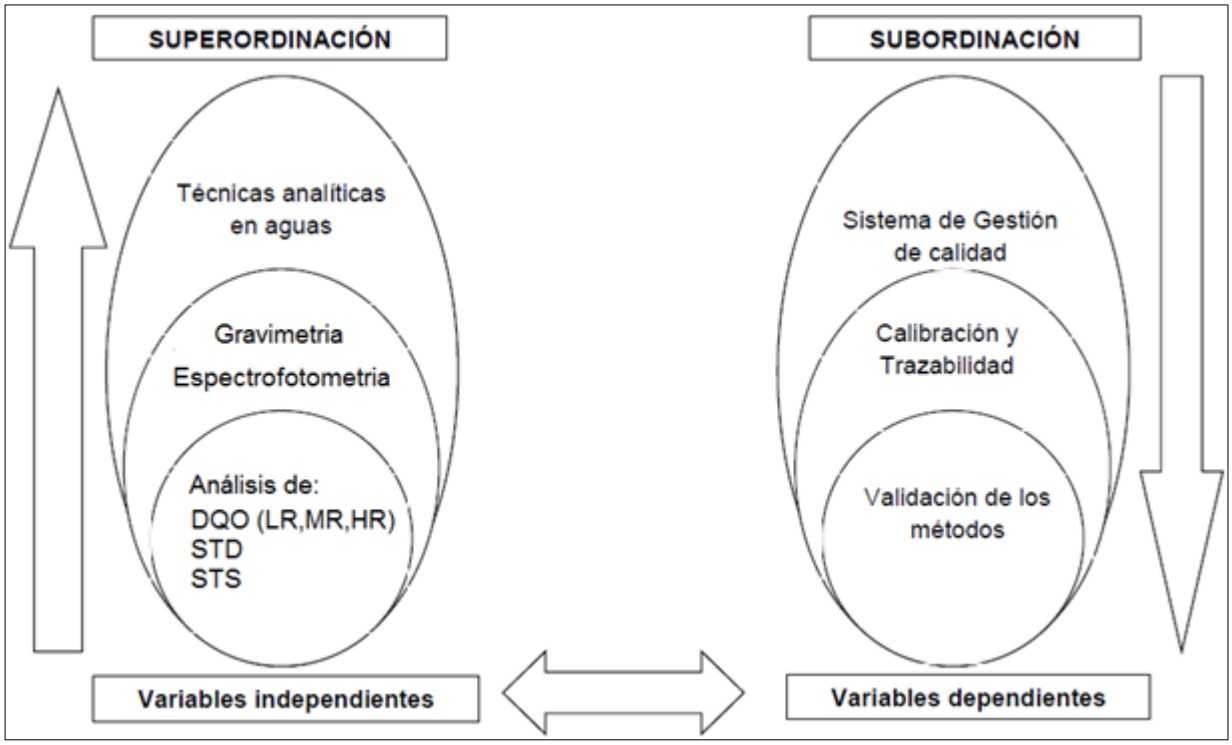


Figura 2 Organizador lógico de variables

Elaborado por: Juan Jácome

2.5 MARCO CONCEPTUAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE

2.5.1 Espectrofotometría

Según Harris (2007) el termino espectrofotometría se refiere al uso de la luz para medir concentraciones de sustancias químicas.

2.5.1.1 Propiedades de la luz.

Se debe describir la luz en términos tanto de partículas como de ondas. Las ondas de luz están constituidas por campos eléctrico y magnético oscilantes, perpendiculares entre sí.

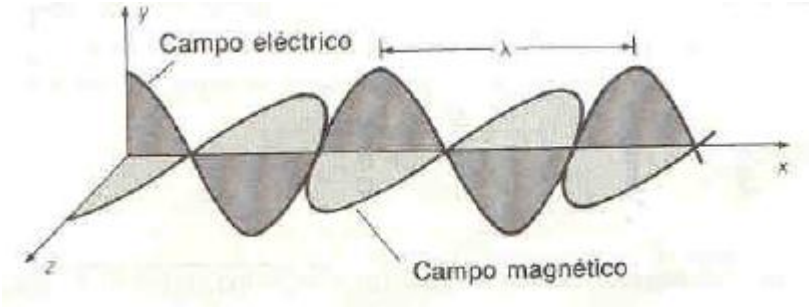


Figura 3 Radiación electromagnética polarizada en un plano

Fuente: (Harris, 2007)**.**

El campo eléctrico se sitúa en el plano *xy*, y el campo magnético en el plano *xz*. La longitud de onda λ, es la distancia entre cresta y cresta de una onda, su unidad son los nanómetros (nm), la frecuencia *v*, es el número de oscilaciones completas de la onda cada segundo. La unidad de frecuencia es el segundo recíproco, s^{-1}. Una oscilación por segundo es igual a un Hertz (Hz).

			Longitud de onda (um)	Longitud de onda (nm)
Luz ultravioleta (UV)			Menor a 0.4	Menor a 400
Luz Visible	Violeta		0.46	460
	Azul		0.5	500
	Verde		0.56	560
	Amarillo		0.59	590
	Ámbar		0.61	610
	Rojo		0.66	660
Luz Infrarroja (IR)			Mayor a 0.7	Mayor a 700

Figura 4 Espectro electromagnético

Elaborado por: Juan Jácome

Desde el punto de vista energético, es más conveniente considerar a la luz constituida por partículas llamadas fotones (Harris, 2007).

2.5.1.2 Absorción de la luz

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa. Se dice que la molécula pasa a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, su energía disminuye. El estado de menor energía de una molécula se llama estado basal o fundamental.

Cuando una muestra absorbe luz la potencia radiante del haz de luz disminuye, dicha potencia radiante *P* se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz.

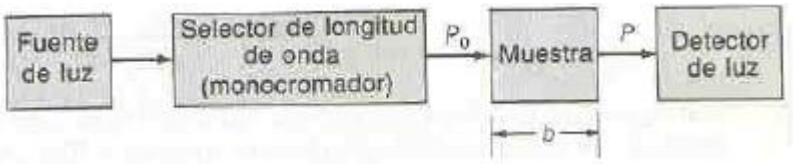


Figura 5 Principio de medición espectrofotométrico

Fuente: (Harris, 2007)**.**

La luz pasa por un monocromador, el cual puede ser un prisma, una rejilla de difracción o un filtro, para aislar una sola longitud de onda, la potencia de salida del monocromador P_0 incide sobre la muestra de espesor *b*. La transmitancia *T* se define como la fracción de la luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad \textbf{Ec. [1]}$$

Por lo tanto *T* varía de cero a uno. Una magnitud física más útil es la absorbancia, que se define como:

$$A = \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \qquad \textbf{Ec. [2]}$$

La importancia de la absorbancia estriba en que es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente en la muestra.

La ley de Lambert – Beer o simplemente ley de Beer es fundamental para aplicar la espectrofotometría en química analítica.

$$A = \varepsilon bc \qquad \textbf{Ec. [3]}$$

La absorbancia *A* es adimensional, la concentración de la muestra c suele expresarse en moles por litro, la trayectoria óptica *b* se expresa comúnmente en centímetros, la cantidad ε se llama absortividad molar o coeficiente de extinción y sus unidades son $M^{-1}.cm^{-1}$. El coeficiente de extinción es la propiedad característica de las sustancias que indica cuanta luz se absorbe a una longitud de onda dada.

La parte de la molécula a la que se debe la absorción de la luz se llama cromóforo. Cualquier sustancia que absorba luz visible se verá coloreada cuando refleje la luz blanca o cuando ésta se transmita a través de ella.

Tabla 1 Colores de la luz visible

Longitud de onda de máxima absorción (nm)	**Color absorbido**	**Color observado**
380 – 420	Violeta	Amarillo – verde
420 – 440	Azul – violeta	Amarillo
440 – 470	Azul	Anaranjado
470 – 500	Verde – azul	Rojo
500 – 520	Verde	Purpura
520 – 550	Amarillo – verde	Violeta
550 – 580	Amarillo	Azul – violeta
580 – 620	Anaranjado	Azul
620 – 680	Rojo	Verde – azul
680 - 780	Purpura	Verde

Elaborado por: Juan Jácome

Conforme una solución se vuelve más concentrada, las moléculas de soluto interactúan entre si debido a su proximidad. Cuando una molécula interactúa con otra es probable que cambien las propiedades eléctricas de ambas, incluyendo la absorbancia de luz. De ello resulta que la gráfica de absorbancia en función de la concentración deja de ser una línea recta (Harris, 2007).

2.5.2 Gravimetría

El análisis gravimétrico abarca una variedad de técnicas en las que la masa de un producto se utiliza para determinar la cantidad original de analito, es decir de la especie que se analiza. Puesto que la masa puede medirse con gran exactitud, los métodos gravimétricos se cuentan entre los más exactos de la química analítica (Harris, 2007).

Los métodos gravimétricos se determinan con la diferencia de peso existente entre la especie sin ningún tratamiento previo, tratamiento de secado, y el peso constante obtenido después de realizarse el tratamiento, para ello se hace necesaria la utilización de una balanza analítica debidamente calibrada.

2.5.3 Generalidades de los métodos a validar

2.5.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte.

Para las muestras de una fuente específica, la DQO puede relacionarse empíricamente con la demanda biológica de oxígeno, el carbono orgánico o la materia orgánica (APHA, AWWA, & WPCF, 1992).

En condiciones naturales esta materia orgánica puede ser degradada u oxidada lentamente a dióxido de carbono y agua (CO_2 y H_2O) en un proceso lento que puede demorar dependiendo del tipo de materia orgánica que se encuentre y de las condiciones medioambientales de biodegradación.

En las pruebas de demanda química de oxígeno se acelera artificialmente el proceso de biodegradación mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones.

La degradación biológica de un carbohidrato en condiciones aeróbicas puede expresarse como:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Mientras que la degradación química de la misma sustancia, acelerada con dicromato de potasio y medida bajo la forma de DQO, puede expresarse como:

$$C_6H_{12}O_6 + 4Cr_2O_7^{=} + 32H^+ \rightarrow 6CO_2 + 8Cr^{3+} + 22H_2O$$

El medio oxidante en las pruebas de DQO son, la digestión a 150 °C de una alícuota de muestra con mezcla sulfocrómica 0,1 N en un sistema reaccionante cerrado por dos horas.

La DQO así determinada se expresa como, el equivalente al contenido de materia orgánica en miligramos por litro.

Cuando una muestra es digestada, el ion dicromato oxida la materia orgánica presente en la muestra. Esto resulta en el cambio del cromo del estado hexavalente (VI) al estado trivalente (III). Ambas especies del cromo son coloridas y su absorbancia se encuentra en la región visible del espectro. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) absorbe fuertemente en la región de los 400 nm mientras que el ion crómico (Cr^{3+}) absorbe mucho menos. El ion crómico absorbe fuertemente en la región de los 600 nm, mientras que el ion dicromato se acerca a la absorción cero. En una solución 9 M de ácido sulfúrico, el coeficiente de extinción molar aproximada para estas especies de cromo son los siguientes: Cr^{3+} - 50 L/mol.cm a 604 nm; $Cr_2O_7^{2-}$ - 380 L/mol.cm a 444 nm; Cr^{3+} - 25 L/ml.cm a 426 nm. El ion Cr^{3+} tiene un mínimo en la región de 400 nm. Así su absorción máxima de trabajo está en 420 nm.

Para valores de DQO entre 100 y 900 mg/L, incrementa en Cr^{3+} y se determina en la región de los 600 nm. Valores más altos pueden obtenerse haciendo una dilución simple. Valores de DQO de 90 mg/L o menos, pueden ser determinados por la disminución en $Cr_2O_7^{2-}$ a 420 nm. La correspondiente generación de Cr^{3+} da un pequeño incremento de absorción a 420 nm, pero esto es compensado por el proceso de calibración (APHA, AWWA, & WPCF, 2012).

2.5.3.1.1 Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos de cadena lineal volátiles no se oxidan de forma apreciable. Esto ocurre en parte porque los compuestos orgánicos volátiles están presentes en forma de vapor y no están en contacto con el líquido oxidante. Dichos compuestos se oxidan con mayor eficacia cuando se añade sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Sin embargo, el sulfato de plata reacciona con el cloro, el bromo y el yodo para producir precipitados oxidados parcialmente. Las dificultades causadas por la presencia de haluros pueden ser superadas en gran medida mediante la formación de un complejo con el sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Se ha especificado que 1 gramo de $HgSO_4$ para 50 ml de muestra ayuda a evitar las interferencias dichas, sin embargo puede utilizarse una cantidad menor si se sabe que la concentración de cloruros en la muestra es menor que 2000 mg/, siempre y cuando se mantenga una proporción 10:1 de $HgSO_4$: Cl. No se recomienda realizar esta prueba en muestras que contengan más de 2000 mg Cl/L (APHA, AWWA, & WPCF, 1992).

2.5.3.2 Solidos Totales Disueltos

Es una medida de la materia en una muestra de agua, más pequeña de 2 micrones y no puede ser removido por un filtro tradicional. Los sólidos disueltos son la suma de todos los minerales, metales y sales disueltas en el agua y es un buen indicador de la calidad del agua.

Una concentración elevada de sólidos disueltos proporciona al agua una apariencia turbia y disminuye el sabor de la misma. Personas no acostumbradas al agua con alto contenido de solidos disueltos pueden experimentar irritación gastrointestinal al beberla, puede interferir con los equipos de tratamiento. Su remoción puede lograrse con destilación u ósmosis inversa (Sigler & Bauder, 2005).

Se filtra una muestra homogénea o bien mezclada, por un filtro estándar de fibra de vidrio; posteriormente, el filtrado se evapora hasta que se seque en una placa seca a peso constante a 180 °C. El aumento del peso de la placa representa los sólidos totales disueltos (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

2.5.3.2.1 Interferencias

Las aguas excesivamente mineralizadas con un contenido considerable de calcio, magnesio, cloruros y/o sulfatos, pueden ser higroscópicas y exigir un secado prolongado, un grado de desecación adecuado y un pesado inmediato.

Las muestras ricas en bicarbonatos requieren un secado cuidadoso y probablemente prolongado a 180 °C para asegurar la conversión completa de bicarbonato [$Ca(HCO_3)_2$] a carbonato ($CaCO_3$).

Puesto que un excesivo residuo en la placa puede formar una costra hidrófila, limítese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

2.5.3.3 Solidos Totales Suspendidos

Los sólidos suspendidos o residuo filtrable de una muestra de agua natural o residual industrial o doméstica, se definen como la porción de solidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca hasta peso contante, las partículas en suspensión son mayores a 1.2 µm de diámetro.

Se filtra una muestra homogénea o bien mezclada por un filtro de fibra de vidrio, y el residuo retenido en el mismo se seca a 103-105 °C hasta obtener un peso constante. El aumento en el peso del filtro representa los sólidos en suspensión. Si este material obtura el filtro y prolonga el tiempo de filtrado, la diferencia entre los sólidos totales y sólidos disueltos puede ser un indicativo aproximado de los sólidos en suspensión (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

2.5.3.3.1 Interferencias

Debe eliminarse de la muestra las partículas gruesas flotables o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se decide que su inclusión no es deseable en el resultado final.

Un residuo excesivo puede sobre el filtro puede formar una costra hidrófila, limítese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg.

Para las muestras ricas en solidos disueltos, lávese meticulosamente el filtro para asegurar la eliminación del material disuelto. Los tiempos de filtración prolongados, consecuencia de la obturación del filtro, puede originar resultados altos debido a una cantidad excesiva de sólidos capturados en el filtro obturado (APHA, AWWA, WPCF, 2012).

2.6 MARCO CONCEPTUAL DE LA VARIABLE DEPENDIENTE

2.6.1 Sistema de Gestión de Calidad

El sistema de gestión de calidad se trata de un conjunto de normas internacionales, que determinan la manera de organizar y administrar de forma ordenada y sistemática una organización, de forma que esta puede garantizar la calidad de sus operaciones y servicios (Méndez, 2010).

Los principales elementos que constituyen un sistema de gestión de calidad son:

- La estructura de la organización: Descrita en forma de organigrama, documenta la jerarquía en los niveles directivos y de gestión.
- Como se estructuran las responsabilidades de las distintas personas y departamentos.
- Los procedimientos destinados a controlar de forma permanente las acciones de la organización.
- Los procesos o secuencia de operaciones que permiten lograr objetivos específicos dentro de la organización.
- La identificación y descripción clara de los recursos económicos, humanos y técnicos.

El sistema de gestión de la calidad es aquella parte del sistema de gestión de la organización enfocada en el logro de resultados, en relación con los objetivos de la calidad, para satisfacer las necesidades, expectativas y requisitos de las partes interesadas, según corresponda. Los objetivos de la calidad complementan otros

objetivos de la organización, tales como aquellos relacionados con el crecimiento, los recursos financieros, la rentabilidad, el medio ambiente y la seguridad y salud ocupacional (International Organization for Standardization, 2005).

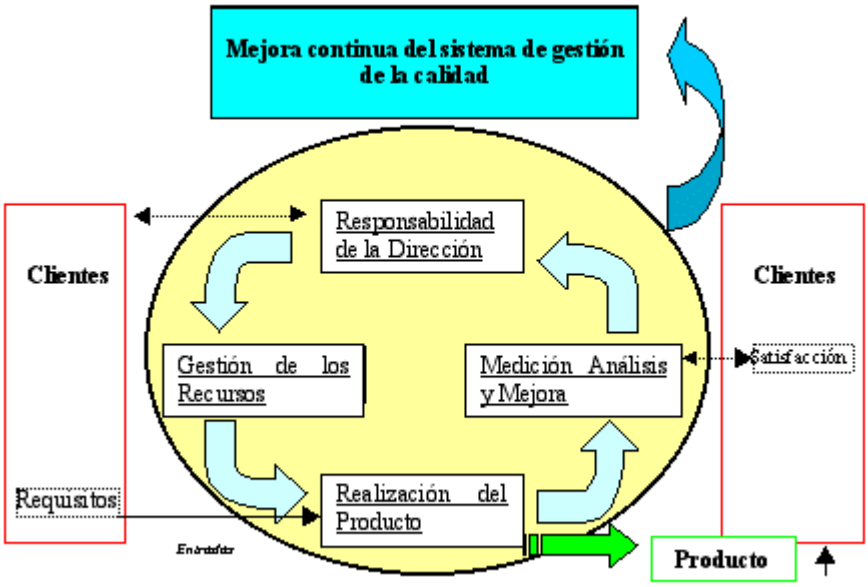


Figura 6 Modelo de un sistema de gestión de calidad basado en procesos

Fuente: (International Organization for Standardization, 2005)**.**

2.6.1.1 Normalización

La normalización es una actividad mediante la cual fabricantes, consumidores, usuarios, laboratorios de ensayo y administración establecen un acuerdo voluntario que se describe en un documento técnico, o norma, de aplicación repetitiva o continuada, en el que se definen las características técnicas que debe reunir un material, producto, servicio o sistema para garantizar su seguridad, su aptitud a la función o su compatibilidad con otros productos, servicios o sistemas.

La norma, entendida como la expresión práctica de la normalización, se caracteriza por ser un documento:

- Público (tanto durante su elaboración como durante su período de vida)
- Voluntario (las normas no son obligatorias, salvo que estén citadas en la reglamentación elaborada por la administración correspondiente)

- Elaborado con el consenso de todas las partes interesadas
- Basado en los resultados de la experiencia y el desarrollo tecnológico y aprobado por un organismo reconocido (Massó, 2004).

2.6.1.2 ISO/IEC 17025

Esta norma internacional establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o de calibraciones, incluido el muestreo. Cubre los ensayos y las calibraciones que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio (International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission, 2005).

La norma ISO/IEC 17025 es una guía de referencia para los laboratorios de análisis que realizan actividades de ensayo y calibración los cuales buscan demostrar que operan un sistema de gestión de la calidad eficaz y en mejora continua que permite administrar y utilizar toda la documentación existente del laboratorio, tanto administrativa como técnica haciendo que sean técnicamente competentes tomando en cuenta todos los factores como su personal, instalaciones, condiciones ambientales, métodos validados, equipos y patrones confiables con trazabilidad a las unidades del sistema internacional de unidades, siguiendo un programa de aseguramiento de la calidad genera resultados de ensayo o calibración confiables y técnicamente válidos.

La norma aplica para cualquier tipo de laboratorio de ensayo o calibración independientemente de su capacidad, actividad, número del personal o la extensión del alcance de sus ensayos o calibraciones.

Se integra en una serie de requisitos agrupados en 25 secciones, las 15 primeras corresponden a los requisitos relativos a la gestión administrativa, el resto de las secciones tienen enfoque netamente técnico y contienen los requisitos que el laboratorio debe cumplir para demostrar su competencia y asegurar la validez de sus resultados (Metrycal, 2012).

Tabla 2 Requisitos administrativos y técnicos de la norma ISO/IEC 17025:2005

Norma ISO/IEC 17025:2005	
Requisitos de gestión	**Requisitos técnicos**
4.1 Organización	5.1 Generalidades
4.2 Sistema de gestión	5.2 Personal
4.3 Control de los documentos	5.3 Instalaciones y Condiciones ambientales
4.4 Revisión de los pedidos, ofertas y contratos	5.4 Métodos de ensayo y de calibración y validación de los métodos
4.5 Subcontratación de ensayos y de calibraciones	5.5 Equipos
4.6 Compras de servicios y de suministros	5.6 Trazabilidad de las mediciones
4.7 Servicio al cliente	5.7 Muestreo
4.8 Quejas	5.8 Manipulación de los ítems de ensayo o de calibración
4.9 Control de Trabajos de ensayos o de calibraciones no conformes	5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración
4.10 Mejora	5.10 Informe de los resultados
4.11 Acciones correctivas	
4.12 Acciones preventivas	
4.13 Control de los registros	
4.14 Auditorías Internas	
4.15 Revisiones por la dirección	

Fuente: Guía para implantar un sistema de gestión ISO/IEC 17025 (Metrical, 2012).

2.6.2 Acreditación

Los laboratorios que realizan ensayos o calibraciones acreditan sus actividades como una manera de atestiguar, ante una organización tercera, que son competentes en la realización y ejecución de sus métodos.

La entidad acreditadora es la responsable de verificar y evaluar que la organización interesada en lograr su acreditación, cumpla con los requerimientos y señalamientos que establece la normativa a la cual se rigen, para el caso de un laboratorio de ensayo o calibración la norma ISO/IEC 17025 es la utilizada.

Los requerimientos generales que deben cumplirse independiente del país donde se ejecute son:

- Los requisitos de gestión y los requisitos técnicos que especifica la norma ISO/IEC 17025 dentro de sus 25 secciones (ver Tabla 2). En estas secciones se especifican las actividades que un laboratorio debe cumplir, como la elaboración de documentos como el manual de calidad, políticas de calidad, procedimientos así como la evidencia de la implementación de un sistema de gestión de la calidad.

- Los requisitos que impone la entidad acreditadora los cuales deben ser conformes a las actividades que realiza el laboratorio de ensayo o calibración así como también de las políticas y criterios nacionales e internacionales que estén establecidas dentro del proceso de acreditación.

- Las normas técnicas de servicio son evaluadas por la entidad de acreditación si el laboratorio que es evaluado ejecuta trabajos de ensayo, pruebas o calibraciones basándose en normas o recomendaciones técnicas, esto con el fin de determinar la competencia técnica del laboratorio para ejecutar las actividades descritas o los requisitos de aplicación.

- Los asuntos legales de operación, uso de sistemas de unidades, trazabilidad y responsabilidades son requisitos que imponen las leyes y regulaciones nacionales (Metrycal, 2012).

2.6.3 Calibración y Trazabilidad

2.6.3.1 Calibración

Se entiende por calibración como la operación que, bajo condiciones específicas, en primer paso, se establece una relación entre el valor cuantificado de la medición provista por un estándar de medición y los correspondientes indicadores asociados a la incertidumbre de dicha medición, y en segundo paso, usando esta información para establecer la relación de la obtención del resultado de la medición de dicho indicador en el instrumento de medición (EURACHEM, 2011).

La mayoría de métodos analíticos contemplan una etapa de calibración analítica. En esta etapa se relaciona la respuesta instrumental con la propiedad que se está buscando, generalmente la concentración del analito o analitos de interés,

normalmente mediante un modelo de línea recta. Generalmente esta etapa suele ser la etapa final del método analítico. Es importante puntualizar que, en medidas químicas el concepto de calibración tiene un doble significado, ya que además de la calibración lineal o del método, existe la calibración instrumental, en la cual se intenta expresar el valor conocido proporcionado por un patrón en la misma magnitud que mide el instrumento que se está calibrando (Riu & Boqué, 2003).

2.6.3.1.1 Modelo de línea recta

El modelo de línea recta es el modelo más usado en calibración analítica, en parte debido a su soporte teórico en algunas aplicaciones analíticas, como por ejemplo la ley de Lambert-Beer. Consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor se ajuste a un serie de n puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable x (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable y (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental). La recta de calibrado se encuentra definida por una ordenada en el origen (b_0) y una pendiente (b_1), a través de la ecuación:

$$y = b_o + b_1 x \qquad \textbf{Ec. [4]}$$

Para asegurar que la recta encontrada se ajusta correctamente a los puntos experimentales nos queda por hallar los coeficientes de la recta de calibrado, como son la ordenada en el origen y la pendiente.

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x})^2} \qquad \textbf{Ec. [5]}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \qquad \textbf{Ec. [6]}$$

Donde $\bar{x}$ e $\bar{y}$ corresponden, respectivamente, al valor medio de las coordenadas x e y de los n puntos experimentales.

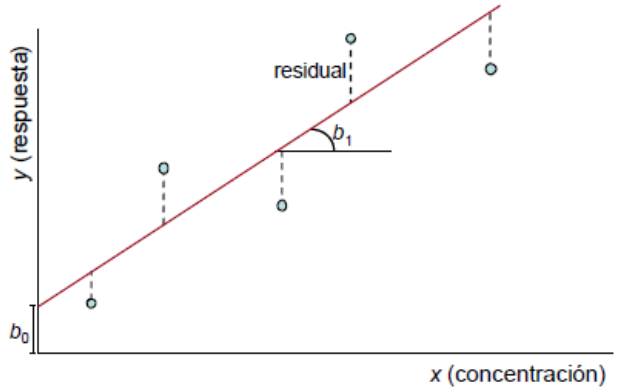


Figura 7 Recta de calibrado

Fuente: Calibración Lineal**.** (Riu & Boqué, 2003)**.**

2.6.3.2 Trazabilidad

Según EURACHEM (2003), la trazabilidad es una propiedad del resultado de una medida o del valor de un patrón mediante la cual puede relacionarse con referencias establecidas, normalmente patrones nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones cada una de las cuales con su incertidumbre calculada.

La trazabilidad de los resultados de las mediciones se caracteriza a través de seis elementos esenciales:

- La cadena ininterrumpida de comparaciones se relaciona con un patrón adecuado a las mediciones que efectúa la organización, normalmente un patrón nacional o internacional.

- La incertidumbre de la medición para cada paso de la cadena de trazabilidad es transferible y debe ser calculada de acuerdo al método descrito en la Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición (GUM).

- Cada paso de la cadena de trazabilidad se realiza según procedimientos de calibración reconocidos y documentados, incluyéndose la declaración de los resultados.

- Los laboratorios que utilizan uno o más pasos en la cadena son competentes y capaces de proporcionar evidencia de su competencia técnica. Por ejemplo

demostrando que están acreditados o que operan en conformidad con los requisitos técnicos establecidos en la norma ISO/IEC 17025:2005

- La cadena de comparaciones finaliza en los patrones primarios que realizan las unidades del SI.

- Las calibraciones son repetidas a intervalos apropiados. La medida de estos intervalos depende de variables como: la incertidumbre requerida, la frecuencia de uso de los equipos, la forma en que ellos se utilizan, la estabilidad de los mismos (OIML, 2007).

Figura 8 Pirámide jerárquica de calibración

Elaborado por: Juan Jácome

2.6.4 Elementos de Validación

2.6.4.1 Definición de Validación

La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como

las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados (International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission, 2005).

Generalmente se considera que la validación del método está ligada estrechamente con el desarrollo del método. De hecho, no es posible determinar exactamente donde termina el desarrollo del método y donde empieza la validación. Por lo general, muchos de los parámetros de desempeño del método que están asociados a su validación son evaluados, por lo menos aproximadamente, como parte del desarrollo del método.

Durante el proceso de validación también se debe tener en cuenta que durante los estudios para determinar los parámetros de desempeño que marcan la calidad de una validación, se debe trabajar con equipos correctamente calibrados, y de que las personas que llevan a cabo la validación poseen los conocimientos adecuados al propósito (EURACHEM, 1998).

2.6.4.2 Plan de Validación

El plan de validación o protocolo de validación, es un documento en el cual se definen las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental a desarrollar en base a los requerimientos del método, basado en experiencia.

En dicho plan debe estar implícito:

- El alcance de la validación con respecto al método, analito, requerimientos y matrices a utilizarse.

- El diseño experimental, en el cual se debe establecer el número de muestras a ser analizadas, con sus respectivos testigos, blancos de la matriz, material de referencia certificado, material de control, matrices de muestra, muestras sin fortificar y con fortificación; el número de pruebas a realizarse, el número de análisis para cada prueba, criterios de aceptabilidad.

- Materiales y equipos que sean necesarios para realizar la validación.
- Persona responsable de las actividades, tiempo programado y fechas de realización (Instituto de Salud Pública de Chile, 2010).

Este protocolo está sujeto a cambios siempre y cuando estos estén registrados y documentados.

2.6.4.3 Parámetros de desempeño de la validación.

2.6.4.3.1 Selectividad

La selectividad es el grado en que puede cuantificar o cualificar el analito de interés en presencia de interferentes, los mismos que normalmente o la mayoría de veces está presente en la matriz de análisis y su prueba debe diseñarse de acuerdo al método que se va a emplear (Instituto de Salud Pública de Chile, 2010).

Según Castelluci (2005), debería evaluarse todos los interferentes susceptibles a estar presentes, sin embargo puede ser no viable probar cada uno de los interferentes potenciales, por lo que se debe considerar los casos probablemente peores.

2.6.4.3.2 Exactitud

Según ISO (1993), la exactitud expresa la cercanía de un resultado de ensayo y el valor de referencia aceptado.

La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados. La exactitud se estudia en dos componentes: la veracidad y la precisión (EURACHEM, 1998).

2.6.4.3.3 Veracidad

La veracidad se puede definir como una evaluación práctica fundamentada en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos o valores de referencia.

Para verificar la veracidad utilizando un material de referencia, se determina la media y la desviación estándar de una serie de réplicas de una prueba y se compara contra el valor caracterizado del material de referencia. El material de referencia ideal sería un material de referencia certificado de matriz natural, muy semejante a las muestras de interés (EURACHEM, 1998).

Por lo que dichos materiales de referencia pueden ser:

- Preparados por adición de materiales típicos con materiales de referencia de pureza certificada u otros materiales de pureza y estabilidad adecuados.
- Materiales típicos bien caracterizados, de estabilidad verificada internamente y conservados para control de calidad interno (EURACHEM, 1998).

2.6.4.3.4 Precisión

Proximidad de la concordancia entre los resultados de ensayos independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. La precisión depende únicamente de la distribución de errores aleatorios y no guarda ninguna relación con el valor verdadero o el valor especificado. La medida de la precisión usualmente es expresada en términos de imprecisión y calculada como una desviación estándar de los resultados de ensayos, una precisión menor es reflejada por una desviación estándar mayor.

Las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad son conjuntos particulares de condiciones extremas estipuladas (International Organization for Standardization, 1993).

2.6.4.3.4.1 Repetibilidad

Es la precisión bajo condiciones donde los resultados de análisis independientes se obtienen con el mismo método en ítems de análisis idénticos en el mismo laboratorio por el mismo operador utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos cortos de tiempo.

Se puede determinar registrando a los menos 6 mediciones bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio y en corto intervalo

de tiempo) de un analito en un material de referencia. Calcular la desviación estándar (S_r) y el porcentaje de coeficiente de variación (CV_r%) (International Organization for Standardization, 1993).

2.6.4.3.4.2 Reproducibilidad

Es la precisión bajo condiciones donde los resultados de ensayo son obtenidos con el mismo método sobre elementos de ensayo idénticos en diferentes laboratorios con diferentes operadores usando equipos diferentes.

Para determinar la precisión de la reproducibilidad dentro de un laboratorio, se sugiere realizar 3 mediciones de un material de referencia certificado una vez por cada semana o el comportamiento de la curva de calibración en 3 días distintos, también se puede determinar registrando 10 mediciones en un mismo día cambiando a lo menos una condición analítica, puede ser el operador, equipo, reactivos o un largo intervalo de tiempo. Calcular la desviación estándar (S_R) y el porcentaje de coeficiente de variación (CV_R%) (International Organization for Standardization, 1993).

2.6.4.3.5 Límite de detección

Este término se define como la mínima concentración del analito detectable por el método. Es importante su determinación pero los problemas asociados son diversos, estos problemas han sido estadísticamente estudiados y criterios de decisión han propuesto uno de los más aceptables, la concentración que corresponda a la medida del promedio del blanco + 3 desviaciones estándar.

El blanco corresponde a una disolución que contiene las mismas especies que la muestra problema pero sin el analito, para fines de validación se considera que deben hacerse 10 mediciones de blancos.

El valor de 3s se refiere a tres veces la desviación estándar al realizar la medición de dichos blancos (Dosal & Villanueva, 2008).

2.6.4.3.6 Límite de cuantificación

Es llamado también límite de determinación y se define como la más pequeña concentración del analito que puede ser determinada con un nivel de exactitud y precisión aceptables. Se puede considerar como la concentración del analito que correspondiente al promedio del blanco más 5, 6 o 10 veces la desviación estándar del mismo.

Es importante hacer notar que ni el límite de detección ni el límite de cuantificación representan niveles a los cuales sea imposible la cuantificación del analito: el significado es que el límite de cuantificación representa la mínima concentración del analito que puede ser determinada con un aceptable nivel de incertidumbre (Dosal & Villanueva, 2008).

2.6.4.3.7 Robustez

Según Muñoz (2001) un estudio de robustez investiga la influencia de pequeños cambios en las condiciones analíticas sobre la fiabilidad del método analítico. Para ello se introducen deliberadamente variaciones razonables en las condiciones experimentales y se observa su influencia.

En otras palabras, la robustez de un método analítico es la resistencia al cambio en los resultados obtenidos por un método analítico cuando se realizan desviaciones menores a partir de las condiciones experimentales descritas en el proceso. Los límites de los parámetros experimentales deben estar especificados en el protocolo del método y las desviaciones permisibles no deben producir cambios significativos en los resultados (Castelluci, 2005).

2.6.4.3.8 Intervalo de trabajo

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración las limitaciones

serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento o a su vez por el valor asignado al mayor patrón utilizado.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, en la misma, la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito. La extensión de este intervalo puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo (EURACHEM, 1998).

2.6.5 Análisis de Varianza ANOVA

Este método es fundamental para casi todas las aplicaciones de la estadística. Una manera de abordar el análisis de la varianza es considerarlo como una forma de comprobar si dos o más medias muestrales pueden haberse obtenido de poblaciones con la misma media paramétrica respecto de una variable dada. Alternativamente, cabría concluir que estas medias son diferentes. Cuando se trabaja únicamente con dos muestras se utiliza tradicionalmente la t de Student para comprobar diferencias significativas entre las dos medias, aunque matemáticamente ambas pruebas son similares en ese caso (Serrano, 2003).

La comparación de diversos conjuntos de resultados es habitual en los laboratorios analíticos. Así, por ejemplo, puede interesar comprar diversos métodos de análisis con diferentes características, diversos analistas entre sí o una serie de laboratorios que analizan una misma muestra con el mismo método. También sería el caso cuando queremos analizar una muestra que ha estado sometida a diferentes tratamientos o ha estado almacenada en diferentes condiciones.

Hay dos tipos posibles de fuentes de variación, una es el error aleatorio en la medida y la otra es un factor controlado.

Cuando tengamos un factor, controlado o aleatorio, aparte del error propio de la medida, hablaremos del ANOVA de un factor, en un caso el cual, se desarrolla un método colorimétrico y deseamos saber la influencia de diversos factores independientes sobre la absorbancia, tales como la concentración de cierto reactivo o la temperatura entonces analizaríamos un ANOVA de dos factores. Cuando tenemos dos o más factores influyentes, se realizan experimentos para todas las

combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA, solo así se podría deducir si la interacción de dichos factores tiene influencia significativa en el resultado.

Se deben tener en cuenta ciertos tipos de hipótesis para la correcta aplicación del ANOVA, además se pueden tolerar ligeras desviaciones de las condiciones ideales, las principales hipótesis a tener en cuenta son:

- Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto.
- Los resultados obtenidos para cada conjunto deben seguir una distribución normal.
- Las varianzas de cada conjunto de datos no deben diferir de forma significativa.

Existen múltiples paquetes estadísticos que permiten analizar rápidamente los cálculos provenientes del ANOVA, sin embargo se requiere poseer el criterio técnico para extraer las correctas conclusiones químicas de los resultados obtenidos (Massart, Vandeginste, Buydens, Jong, Lewi, & Smeyers-Verbeke, 1997).

2.6.5.1 Diseño de un factor completamente al azar D.C.A.

El tipo más sencillo de un arreglo en el cual los tratamientos se asignan al azar entre las unidades experimentales, por lo que este diseño tiene una aplicación amplia cuando dichas unidades experimentales son lo más homogéneas posible, de esta forma se evita aumentar la magnitud del error experimental ocasionado por alguna variación intrínseca. Corresponde al diseño más usado en laboratorios donde los factores y condiciones se mantienen controlados.

Las ventajas del diseño son:

- Permite flexibilidad completa, es decir puede utilizarse cualquier número de tratamientos y repeticiones.
- Todo el material experimental disponible puede usarse, lo cual es una ventaja en experimentos preliminares pequeños donde el material puede ser escaso.

- El análisis estadístico es fácil, aun si el número de repeticiones no es el mismo para todos los tratamientos, o si los errores experimentales difieren de un tratamiento a otro.
- Aún cuando los datos de algunas de las unidades o algunos tratamientos completos se hayan perdido, o se rechacen por alguna causa el método de análisis sigue siendo sencillo.
- Por otra parte, la pérdida relativa de información debida a los datos faltantes, es de menos importancia.

La objeción principal a los diseños completamente al azar estriba en su grado de precisión. Ya que la aleatorización no se restringe en ninguna forma para asegurar que las unidades que reciben un tratamiento sean similares a aquellas que reciben otro tratamiento, toda la variación que existe entre las unidades pasa a formar parte del error experimental. (Cochran & Cox, 1974).

Modelo del diseño es:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \qquad \textbf{Ec. [7]}$$

Donde:

Y_{ij} = variable respuesta en la j-ésima repetición del i-ésimo tratamiento.

μ = media general.

τ_i = efecto del tratamiento i.

ε_{ij} = error aleatorio.

2.6.6 Incertidumbre

Cuando se presenta un resultado de medición, calibración, ensayo, es importante que se exprese alguna indicación cuantitativa de la calidad del resultado de tal forma que aquellos que lo utilizan puedan valorar su confiabilidad. Este intervalo de la confianza es lo que conocemos como incertidumbre de la medición (Alves dos Santos, 2012).

La incertidumbre del resultado de una medición refleja la imposibilidad de conocer exactamente el valor del mesurando. El resultado de un medición tras la corrección de los efectos sistemáticos identificados es aún una estimación del valor del mesurando, dada la incertidumbre debida a los efectos aleatorios y a la corrección imperfecta del resultado por efectos sistemáticos (BIPM et al., 2008).

2.6.6.1 Evaluación tipo A

La incertidumbre tipo A se relaciona con fuentes de error aleatorios, y pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas de series de resultados, que pueden caracterizarse por desviaciones estándar (Hoyos, 2010).

$$U_a = \frac{S_{n-1}}{\sqrt{n}} \qquad \textbf{Ec. [8]}$$

Donde:

S_{n-1}= desviación estándar de n datos.

n= número de datos obtenidos por medición directa.

2.6.6.2 Evaluación tipo B

La incertidumbre tipo B, no se determina por medios estadísticos, están asociadas a los errores de tipo sistemático; esto es, se estiman a partir de datos del fabricante del instrumento, especificaciones, certificados de calibración y en general de datos subjetivos (Hoyos, 2010).

Por exactitud:

$$U_{b1} = \frac{MEP}{\sqrt{3}} \qquad \textbf{Ec. [9]}$$

Donde:

M.E.P.= máximo error permitido.

Por temperatura:

$$U_{b2} = \frac{U_{CdC}}{K = 2} \qquad \textbf{Ec. [10]}$$

Donde:

U_{CdC}= Incertidumbre proveniente del certificado de calibración.

Por resolución:

$$U_{b3} = \frac{d/2}{\sqrt{3}} \qquad \textbf{Ec. [11]}$$

Donde:

d= división de escala del equipo.

2.6.6.3 Incertidumbre típica combinada

La incertidumbre típica del resultado de una medición es la combinación de todos los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo éstos las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes, ponderadas en función del resultado de medida con la variación de dichas magnitudes (BIPM et al., 2008).

$$\mu = \sqrt{\sum \mu_i^2} \qquad \textbf{Ec. [12]}$$

Donde:

μ_i= incertidumbre de cada uno de los términos involucrados en la medición.

2.6.6.4 Incertidumbre expandida

Es la magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mesurando (BIPM et al., 2008).

$$\mathrm{U} = \mathrm{k} * \mathrm{uc} \qquad \textbf{Ec. [13]}$$

Donde:

U= incertidumbre expandida de medición para un nivel de cobertura de 95,45%.

k= factor de cobertura de 95,45%.

uc= incertidumbre estándar combinada.

2.6.6.5 Factor de cobertura

Según BIPM et al. (2008), el factor de cobertura corresponde a un valor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre típica combinada, para obtener la incertidumbre expandida, un factor de cobertura típico toma valores comprendidos entre 2 (al 95% de confianza) y 3 (al 99,7% de confianza).

2.7 HIPÓTESIS

2.7.1 Hipótesis Nula

Las mediciones con respecto a cada parámetro de análisis y su resultado experimental no tienen diferencia significativa con respecto a la media de las mismas.

2.7.2 Hipótesis Alternativa

Las mediciones con respecto a cada parámetro de análisis y su resultado experimental tienen diferencia significativa con respecto a la media de las mismas.

2.8 SEÑALAMIENTO DE VARIABLES DE LA HIPÓTESIS

2.8.1 Variable Independiente

Análisis de demanda química de oxígeno (DQO) rango bajo (LR), rango medio (MR), rango alto (HR), solidos totales suspendidos, solidos totales disueltos.

2.8.2 Variable Dependiente

Validación de métodos de análisis.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 ENFOQUE

El enfoque principal de la investigación es cuantitativo, por lo que se realizan experimentos, pruebas y análisis de laboratorio en campo de la química analítica, aplicando diseños estadísticos experimentales para el posterior análisis de los resultados finales.

3.2 MODALIDAD BÁSICA DE LA INVESTIGACIÓN

Bibliográfica

En base a normas las cuales guían los procesos de validación y acreditación de los métodos analíticos.

Experimental

Determina las condiciones iniciales de arranque y puesta a punto del método de análisis cuantitativo de los parámetros de validación.

De laboratorio

Bajo condiciones establecidas y controladas durante la fase experimental de validación.

3.3 NIVEL O TIPO DE INVESTIGACIÓN

Exploratoria ya que se debe ahondar en los factores críticos de aplicación y realización de los procedimientos de análisis.

Aplicada de acuerdo a que se establecen rigurosos procedimientos de análisis descritos en protocolos, manuales de calidad y normas nacionales e internacionales.

Evaluativa con respecto a los resultados emitidos en las hojas de declaración de métodos validados.

3.4 POBLACIÓN Y MUESTRA

3.4.1 Población

Cinco niveles de concentración en cada rango de validación en el caso de la demanda química de oxígeno DQO, es decir:

- 5 niveles de concentración en el Rango Bajo (LR).
- 5 niveles de concentración en el Rango Medio (MR).
- 5 niveles de concentración en el Rango Alto (HR).

Siete niveles de concentración para la validación de los sólidos suspendidos.

Ocho niveles de concentración para la validación de los sólidos totales disueltos.

3.4.2 Muestra

En cada nivel poblacional o de concentración se aplica:

- Cinco réplicas cada 48 horas durante 3 días.

Establecido de acuerdo al diseño experimental escogido para las validaciones.

3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

3.5.1 Variable independiente

Tabla 3 Variable Independiente

Conceptualización	Categorías	Indicadores	Ítem básico	Técnica - Instrumento
Los análisis de DQO (LR, MR, HR), STD, STS, brindarán exactitud en sus resultados y por ende confiabilidad.	• Técnicas analíticas empleadas	• Espectrofotometría (Abs) • Gravimetría (mg/L)	¿Se obtendrán los resultados deseados con ayuda de los materiales utilizados? ¿Estarán correctamente analizados los parámetros de puesta a punto de los métodos?	Diseño experimental

Elaborado por: Juan Jácome

3.5.2 Variable dependiente

Tabla 4 Variable Dependiente

Conceptualización	Categorías	Indicadores	Ítem básico	Técnica - Instrumento
La validación permitirá el desarrollo de métodos robustos y confiables	• Estimación Lineal • ANOVA • Incertidumbre	• Límite de detección (mg/L) • Límite de cuantificación (mg/L) • Criterios de aceptación o rechazo • Repetibilidad (%) • Reproducibilidad (%) • Incertidumbre expandida (%)	¿Se cumplirán los objetivos propuestos en la validación? ¿Los resultados reflejarán si el proceso de validación fue correcto?	Análisis estadístico Diseño experimental

Elaborado por: Juan Jácome

3.6 PLAN DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.6.1 Desarrollo del método de Demanda química de oxígeno (LR, MR, HR)

3.6.1.1 Necesidad analítica

Es un parámetro analítico de contaminación que determina la concentración del material orgánico contenido en una muestra de matriz liquida mediante oxidación inducida por agentes químicos, así se puede comprobar la carga orgánica que es biodegradable. Este parámetro también influye en el tratamiento primario de aguas residuales, ya que existen los procesos de coagulación y floculación en los cuales se elimina la materia orgánica coloidal. Ya que es un parámetro importante como control de calidad, se ha visto imperante tener bajo control este ensayo siguiendo las normas estandarizadas, usando métodos confiables para su cuantificación.

3.6.1.2 Diseño experimental y Estadístico

Tabla 5 Niveles de estudio y registro de datos para el análisis de estimación lineal

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs.
1	X 1-1	Y 1-1
	X 1-2	Y 1-2
	X 1-3	Y 1-3
	X 1-4	Y 1-4
	X 1-5	Y 1-5
2	X 2-1	Y 2-1
	X 2-2	Y 2-2
	X 2-3	Y 2-3
	X 2-4	Y 2-4
	X 2-5	Y 2-5
3	X 3-1	Y 3-1
	X 3-2	Y 3-2
	X 3-3	Y 3-3
	X 3-4	Y 3-4
	X 3-5	Y 3-5

Elaborado por: Juan Jácome

Tabla 6 Modelo de estudio y registro de datos experimentales para el análisis de varianza a cada concentración

MUESTRA	CONCENTRACIÓN 1 (mg/l)		
REPETICIONES	Días		
	D1	D2	D3
R1	RE 1-1	RE 2-1	RE 3-1
R2	RE 1-2	RE 2-2	RE 3-2
R3	RE 1-3	RE 2-3	RE 3-3
R4	RE 1-4	RE 2-4	RE 3-4
R5	RE 1-5	RE 2-5	RE 3-5

Elaborado por: Juan Jácome

Para realizar el análisis de varianza ANOVA, se escogió aplicar un diseño de un solo factor completamente al azar (DCA), debido a la alta aplicabilidad que este diseño tiene en análisis químicos de laboratorio.

En el caso de la estimación lineal que se aplicará en la validación de la demanda química de oxígeno DQO en cada uno de sus rangos (LR, MR, HR), se desarrollaron 3 curvas con 5 puntos de concentración, cada curva se realizó cada 48 horas con el fin de asegurar la reproducibilidad dentro de los análisis, obteniéndose 15 datos de concentración con su respectiva absorbancia, es decir 30 datos para el análisis.

Para el análisis de varianza, se definieron 5 puntos de concentración, cada uno se realizó 3 días distintos de corridas de análisis con el fin de analizar la reproducibilidad del método, y en cada día 5 repeticiones para analizar la repetibilidad, obteniéndose 15 datos de concentración por cada concentración.

3.6.1.3 Materiales y Equipos

- Pipeta graduada de 0.2 ml y volumétrica de 2 ml.
- Pera de succión.
- Vaso de precipitación de 50 ml.
- Licuadora.
- Digestor HACH para DQO.

- Termómetro para digestor.
- Espectrofotómetro HACH modelo DR 2800.
- Viales para DQO HANNA (Rango bajo: 5 - 150 mg/l).
- Viales para DQO HANNA (Rango medio: 100 - 1500 mg/l).
- Viales para DQO HANNA (Rango alto: 1000 - 15000 mg/l).

3.6.1.4 Medidas de seguridad

- Tener mucho cuidado en el momento de manipular y preparar los viales, debido a la alta reactividad de los medios de oxidación contenidos y que son utilizados en los tubos.
- Colocar cuidadosamente la muestra dentro del vial, de preferencia dejar fluir la muestra por la pared interna del tubo, los viales contienen ácido sulfúrico al 95%, por lo que al contacto con agua se produce una violenta reacción exotérmica, esta medida evita que el contenido del tubo salte y se desborde.
- Tener cuidado al momento de colocar los viales con la muestra en el digestor debido a las altas temperaturas utilizadas.
- Utilizar permanentemente guantes de nitrilo, gafas de seguridad, mandil y de preferencia realizar el procedimiento dentro de una campana extractora o sorbona.

3.6.1.5 Procedimiento

- Encender el digestor HACH para mantenerlo a 150 °C.
- Tomar un vial nuevo, el cual se lo usará como blanco, etiquetarlo especificando claramente que se trata del blanco y colocar 2 ml de agua destilada (si se trata de viales en rango LR y MR) o 0.2 ml si se trata de viales de rango alto (HR).
- Etiquetar los viales que vayan a ser utilizados con las muestras.

- Homogenizar muy bien la muestra, tomar 2 ml, con la ayuda de una pipeta volumétrica debidamente lavada, o 0,2 ml si se trata de viales de rango alto (HR). Colocar el volumen de muestra en el vial.

- Tapar muy bien los viales y voltear levemente para asegurar la mezcla de la muestra con los reactivos.

- Colocar con mucho cuidado los viales en el reactor de digestión a 150 °C, dejarlo con apagado automático durante 2 horas.

- Transcurrido el tiempo de digestión, mientras aún están calientes los viales y puedan ser manipulados, agitarlos moderadamente, dejarlos enfriar a temperatura ambiente.

- Limpiar los viales con un paño semi húmedo, secarlos y realizar la lectura en el espectrofotómetro a su correspondiente longitud de onda, utilizando el vial de blanco para colocar en "zero" la lectura antes de las muestras.

3.6.1.6 Pruebas preliminares

Se determinó la longitud de onda a la cual se deben realizar las mediciones de cada uno de los rangos de concentración, con la finalidad de hallar la longitud de onda óptima de lectura de acuerdo a lo especificado bibliográficamente, como se especifica en 2.5.3.1.

Para ello se realizó un barrido desde los 400 nm hasta los 650 nm en modo de longitud de onda única, para cada rango de concentración.

El rango total de trabajo abarca desde 0 hasta 15000 mg/L de DQO. El fabricante de los viales lo divide en 3 rangos de concentración los cuales son:

- Rango bajo (LR), 0 – 150 mg/L DQO.

- Rango medio (MR) 0 – 1500 mg/L DQO.

- Rango alto (HR) 0 – 15000 mg/L DQO.

3.6.1.7 Fijación de objetivos

Los objetivos fueron planteados de acuerdo a las necesidades del laboratorio con respecto a los análisis de este parámetro y a validaciones anteriores.

Tabla 7 Fijación de objetivos para la validación del método de DQO

PARÁMETRO DE DESEMPEÑO	OBJETIVO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras y residuales que contengan interferencias por cloruros de hasta 2000 mg/L.
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,99$
Límite de detección	5 mg/L
Límite de cuantificación	10 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad	CVr ≤ 15% CVR ≤ 20%
Exactitud	≤ 20%
Incertidumbre	≤ 30%
Intervalo de trabajo	LC – 15000 mg/L

Elaborado por: Juan Jácome

3.6.1.8 Material de referencia y Preparación de soluciones

Para la realización de todo el proceso de investigación se utilizó materiales de referencia certificados (MRc) los cuales cuentan con certificados de calibración en los que el fabricante detalla la trazabilidad del mismo, datos indispensables para desarrollar los cálculos de incertidumbre por preparación de soluciones, como se detalla en el Anexo G (Cuadro G - 2 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango LR.). Los certificados de calibración se detallan en el Anexo I.

De dichos materiales de referencia certificados se prepararon soluciones diluidas a diferentes concentraciones los cuales se utilizaron para realizar la curva de calibración y corridas.

El reactivo certificado que se utilizo fue Ftalato Ácido de Potasio ($C_8H_5KO_4$), en estado sólido de fácil manipulación al momento de ser pesado, antes de su uso debe secarse a 110 °C durante dos horas.

Se debe pesar 0,4249 gramos del reactivo y diluir a 1 litro para obtener una solución con un DQO teórico de 500 mg O_2/L. Por lo tanto para preparar las soluciones estándar a diferentes concentraciones se utilizó la siguiente ecuación:

$$[C_1V_1] = [C_2V_2] \qquad \textbf{Ec. [14]}$$

Donde:

C_1 = concentración conocida del material de referencia certificado.

V_1 = volumen o peso que debe ser tomado.

C_2 = concentración de la solución que va a ser preparada.

V_2 = volumen de solución deseada.

3.6.1.9 Análisis de las muestras

El reactivo debe estar correctamente disuelto y homogéneamente distribuido por toda la muestra, para conseguirlo se recomienda el uso de un equipo de ultrasonido, colocar la muestra durante 5 minutos.

Antes de proceder con el análisis de las muestras se debe tener preparado los materiales de vidrio, los cuales deberán estar correctamente lavados y secos. Se deberá homogenizar los materiales con un pequeño volumen de la solución que se va a utilizar.

3.6.1.9.1 Elaboración de curvas

Se tomaron 5 diferentes concentraciones los cuales estuviesen en puntos equidistantes, o cercano a esos puntos, dentro del rango de la curva planteada, tomando en cuenta también los extremos de la misma, cada curva se realizó 3 veces, y cada vez en días distintos. Esto se aplicó a los 3 rangos planteados para la demanda química de oxígeno de la siguiente manera:

Rango bajo (LR): 5 mg/L, 40 mg/L, 80 mg/L, 120 mg/L, 150 mg/L.

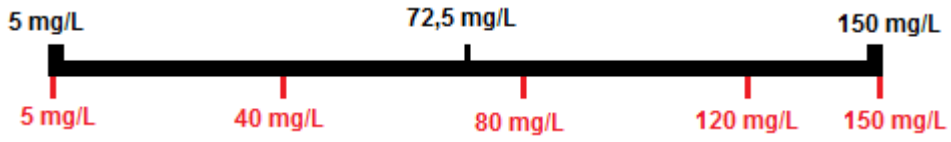


Figura 9 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango bajo LR

Elaborado por: Juan Jácome

Rango medio (MR): 100 mg/L, 400 mg/L, 700 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L.

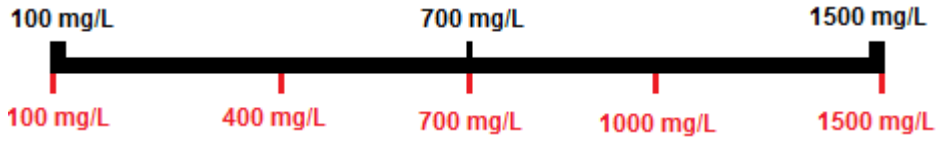


Figura 10 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango medio MR

Elaborado por: Juan Jácome

Rango alto (HR): 1000 mg/L, 4000 mg/L, 8000 mg/L, 12000 mg/L, 15000 mg/L.

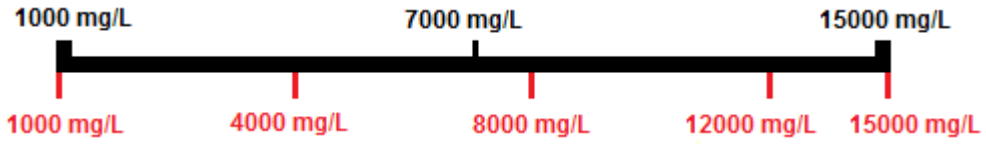


Figura 11 Equidistancia entre puntos de concentración en curvas rango alto HR

Elaborado por: Juan Jácome

3.6.1.9.2 Corridas

El análisis de muestras en corridas nos permite evaluar, mediante el uso de estadísticos, el desempeño de las curvas en todo su rango, procurando cubrir los espacios intermedios que ya fueron evaluados en las curvas.

El análisis se aplicó a 5 diferentes concentraciones, incluidos el punto inicial y final del rango de las curvas, cada prueba se realizó con 5 repeticiones durante 3 días distintos.

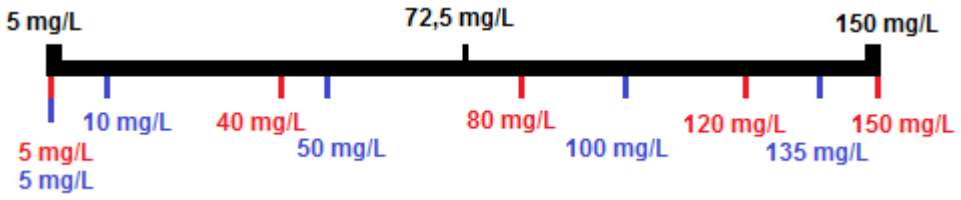


Figura 12 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango bajo LR

Elaborado por: Juan Jácome

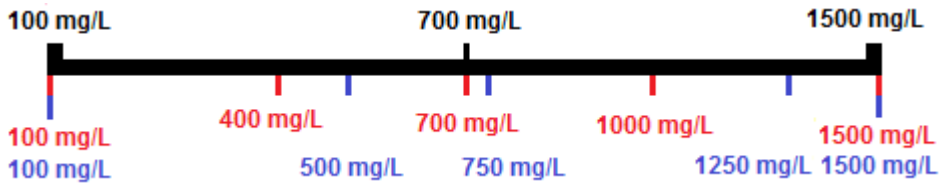


Figura 13 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango medio MR

Elaborado por: Juan Jácome

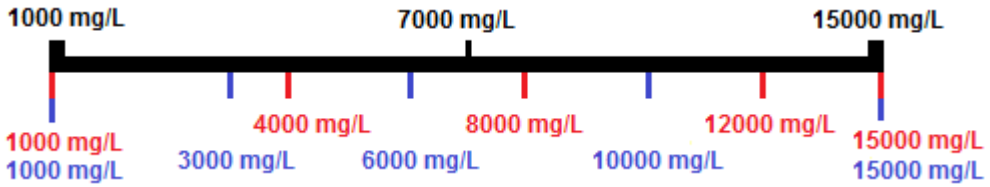


Figura 14 Puntos de concentración intermedios para análisis de varianza en rango alto HR

Elaborado por: Juan Jácome

3.6.2 Desarrollo del método de Sólidos totales disueltos

3.6.2.1 Necesidad Analítica

La norma ecuatoriana que rige los parámetros de control de calidad de agua específica en el Texto unificado de legislación ambiental secundaria (TULAS) a los

sólidos totales disueltos como parte de los parámetros básicos de evaluación de la calidad del agua con un límite permisible de 500 mg/L para aguas de consumo humano y doméstico que requieren desinfección y 1000 mg/L si únicamente se requiere de un tratamiento convencional, y de acuerdo a la norma técnica ecuatoriana NTE INEN 1108 de requisitos para agua potable establece un límite permisible de 1000 mg/L de STD.

Una concentración elevada de sólidos disueltos puede producir mal sabor del agua, afectando la palatabilidad con gustos a metal o salado, por lo tanto, este parámetro puede servir como un indicativo de la dureza del agua y podrían aparecer las complicaciones que esta trae.

3.6.2.2 Diseño experimental y Estadístico

Tabla 8 Diseño experimental aplicado para el análisis de varianza a cada concentración de Sólidos totales disueltos

MUESTRA	CONCENTRACIÓN 1 (mg/l)		
REPETICIONES	Días		
	D1	D2	D3
R1	RE 1-1	RE 2-1	RE 3-1
R2	RE 1-2	RE 2-2	RE 3-2
R3	RE 1-3	RE 2-3	RE 3-3
R4	RE 1-4	RE 2-4	RE 3-4
R5	RE 1-5	RE 2-5	RE 3-5

Elaborado por: Juan Jácome

Se escogió un diseño completamente al azar (DCA) para ejecutar el análisis simple de varianza con el cual se definieron 5 puntos de concentración, cada uno se realizó 3 días distintos de corridas de análisis con el fin de analizar la reproducibilidad del método, y en cada día 5 repeticiones para analizar la repetibilidad, lo que nos da 15 datos de concentración por cada concentración.

3.6.2.3 Materiales y Equipos

- Equipo de filtración al vacío.

- Mufla
- Bomba de vacío.
- Estufa de secado a 180 °C.
- Balanza analítica.
- Desecador.
- Filtros de micro fibra de vidrio.
- Crisoles de porcelana de 150 ml.
- Guantes protectores de calor.
- Pinzas para crisol de porcelana.
- Balones de aforo 100 ml.

3.6.2.4 Medidas de seguridad

- Utilizar equipo de protección como guantes protectores de calor, gafas de seguridad.
- Secar la silica gel utilizada en los desecadores, recomendablemente cada mes.
- Limpiar los desecadores con un paño seco y que no deje pelusas.
- Lavar los crisoles de porcelana con la ayuda de una esponja y un poco de jabón, posteriormente enjuagarlos con abundante agua destilada, llevarlos a 550 °C, dejarlos enfriar y guardarlos en un lugar limpio y seco. Este procedimiento se lo realiza con el fin de mantener el buen estado de los crisoles y conservar su peso, esto debido a las incrustaciones que pueden quedar adheridas entre prueba y prueba, tratando así de evitar interferencias.
- Asegurarse de que los equipos de filtración al vacío estén bien lavados antes y después de su uso, asegurar su completa limpieza con enjuagues de abundante agua destilada.

- Si es posible hacer personal estas actividades de limpieza por parte del analista encargado de los análisis.

3.6.2.5 Preparación

Los crisoles que vayan a ser utilizados requieren de un acondicionamiento previo al análisis que se vaya a realizar con la muestra verdadera, para ello se debe realizar lo siguiente:

- Tomar el crisol y lavarlo meticulosamente con una esponja y un poco de jabón, enjuagarlo muy bien con abundante agua destilada.

- Colocar el crisol lavado en la mufla y llevarlo a 550 °C durante una hora. Esto se realiza con el fin de quemar posible materia orgánica que haya quedado en el crisol durante su manipulación.

Nota: utilizar el programa número 3 de la mufla programable Vulcan E-1750.

- Cuando el programa haya finalizado, abrir parcialmente y con mucho cuidado la puerta de la mufla.

- Cuando la temperatura haya descendido y cuando crea que los crisoles pueden ser manipulados, tomarlos, utilizando guantes para calor y con la ayuda de pinzas para transferirlos a la estufa de secado a 180 °C durante una hora.

- Transcurrido el tiempo, tomar los crisoles y llevarlos a un desecador para su enfriamiento durante 5 horas.

- Tomar el peso del crisol y registrarlo como peso inicial para incluirlo en posteriores cálculos.

3.6.2.6 Procedimiento

- Armar el equipo de filtración al vacío, colocar un filtro con la cara rugosa hacia arriba, lavarlo con 3 volúmenes sucesivos de 20 ml procurando que no

queden rastros de agua entre lavado y lavado. Desechar el agua de los lavados.

- Homogenizar la muestra y con la ayuda de un balón de aforo limpio y seco, tomar un volumen de 100 ml.
- Inmediatamente filtrar la muestra.
- Realizar 3 lavados sucesivos con 5 ml de agua destilada cada una.
- Colocar el volumen filtrado en un crisol preparado y trasladarlo con mucho cuidado a una estufa de secado a 180 °C durante 12 horas.
- Transcurrido el tiempo se deben enfriar los crisoles en un desecador durante 5 horas.
- Tomar el peso del crisol inmediatamente con la ayuda de pinzas.
- Registrar el peso e incluirlo en los cálculos.

3.6.2.7 Pruebas preliminares

La metodología del ensayo fue establecida de acuerdo al procedimiento descrito bibliográficamente en Métodos estandarizados para el análisis de agua y aguas residuales (Standard Methods for the examination of water and wastewater), detallado en el apartado 2540 C, (Total Dissolved Solids Dried at 180 °C).

Del método se extrajeron factores cuyo análisis se tomó como pruebas preliminares, los cuales se adaptaron al entorno del laboratorio donde se desarrollan en el Centro de investigación y control ambiental “CICAM”. Estos son:

- Tiempo de estabilización de enfriamiento de crisoles de 150 ml.
- Tiempo de secado de la muestra.

3.6.2.8 Fijación de objetivos

Los objetivos fueron planteados de acuerdo a las necesidades del laboratorio con respecto a los análisis de este parámetro y a validaciones anteriores.

Tabla 9 Fijación de objetivos para la validación del método de STD

PARÁMETRO DE DESEMPEÑO	OBJETIVO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras y residuales.
Límite de cuantificación	5 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad	CVr ≤ 10% CVR ≤ 10%
Exactitud	≤ 20%
Incertidumbre	≤ 5%
Intervalo de trabajo	LC – 1000 mg/L

Elaborado por: Juan Jácome

3.6.2.9 Material de referencia y Preparación de soluciones

Para la preparación de las soluciones, a bajas concentraciones, se utilizó un estándar certificado con una concentración de 1000 mg/L ± 15,3 mg/L de solidos no filtrables en matriz acuosa, por lo que su estado es líquido, por lo tanto debe permanecer a temperatura ambiente. Se procedió con la aplicación de la ecuación 13 (Ec. 13), para realizar los cálculos de preparación de soluciones. El material de referencia cuenta con su propio certificado de calibración en el cual se detallan los datos de trazabilidad necesarios para realizar los cálculos de incertidumbre respectivos.

Las soluciones a concentraciones altas se prepararon con cloruro de sodio (NaCl) previamente secado a 100 °C durante 12 horas.

Se debe pesar 1 g de cloruro de sodio y diluir a 1 litro para obtener una solución de 1000 mg/L de solidos disueltos, por lo tanto para la preparación del resto de soluciones a diferentes concentraciones se puede aplicar una regla de tres simple o su vez la ecuación 13 (Ec. 13).

3.6.2.10 Análisis de las muestras

Después de haber preparado las soluciones se debe proceder inmediatamente al análisis, para lo cual, las soluciones se debe mantener en constante agitación para asegurar que el cloruro de sodio se mantenga uniformemente distribuido por toda la muestra.

3.6.2.10.1 Corridas

Se establecieron 8 puntos de concentración a ser evaluados, desde 5 mg/L hasta 1000 mg/L, estos se encuentran uniformemente distribuidos con el fin de cubrir las concentraciones bajas, intermedias y altas de dicho rango.

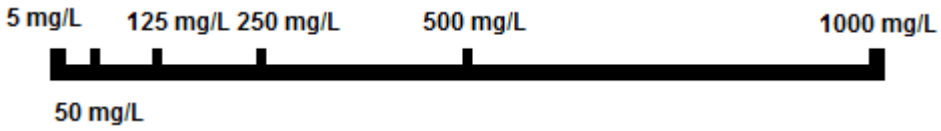


Figura 15 Puntos de concentración de rango alto para analisis de varianza de STD

Elaborado por: Juan Jácome

Figura 16 Puntos de concentración de rango bajo para análisis de varianza de STD

Elaborado por: Juan Jácome

Se realizaron 5 repeticiones durante 3 días distintos de cada punto de concentración.

3.6.3 Desarrollo del método de Sólidos totales suspendidos

3.6.3.1 Necesidad Analítica

En el proceso de tratamiento de agua, los sólidos suspendidos son de gran importancia, y se lo considera un parámetro que demanda constante control, esto debido a que el resultado de su análisis sirve como indicador del contenido de materia coloidal suspendida contenida en la matriz acuosa, que presumiblemente puede ser orgánica o inorgánica. Esta materia coloidal entra en interacción con

procesos de coagulación y floculación dentro del tratamiento de agua potable y de aguas residuales.

Por tanto, la norma ecuatoriana, a través del Texto unificado de legislación ambiental secundaria (TULAS), en el libro sexto, anexo 1, detalla que para descargas a cuerpos de agua dulce y cuerpos de agua marina, el límite permisible para sólidos suspendidos será de 100 mg/L.

Es de total importancia para el Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM", incluir este parámetro dentro de su sistema de gestión de la calidad y por tanto acreditar ante el Organismo de Acreditación Ecuatoriano (OAE).

3.6.3.2 Diseño experimental y Estadístico

Se definieron 7 puntos de concentración, cada uno con 5 repeticiones durante 3 dias distintos, como ya se lo habia mencionado antes (ver 3.6.2.2), con el fin de analizar la repetibilidad y reproducibilidad del método ejecutado.

Tabla 10 Diseño experimental aplicado para el análisis de varianza a cada concentración de Sólidos totales suspendidos

MUESTRA	CONCENTRACIÓN 1 (mg/l)		
REPETICIONES	Días		
	D1	D2	D3
R1	RE 1-1	RE 2-1	RE 3-1
R2	RE 1-2	RE 2-2	RE 3-2
R3	RE 1-3	RE 2-3	RE 3-3
R4	RE 1-4	RE 2-4	RE 3-4
R5	RE 1-5	RE 2-5	RE 3-5

Elaborado por: Juan Jácome

3.6.3.3 Materiales y Equipos

- Equipo de filtración al vacío.
- Bomba de vacío.
- Estufa de secado 103-105 °C.

- Balanza analítica.
- Desecador.
- Platos soporte de aluminio.
- Filtros de micro fibra de vidrio Millipore AP40
- Guantes protectores de calor.
- Pinzas para filtro.
- Balón aforado 100, 250, 1000 ml.

3.6.3.4 Medidas de seguridad

- Secar la sílica gel utilizada en los desecadores, recomendablemente cada mes.
- Limpiar los desecadores con un paño seco y que no deje pelusas.
- Lavar los platos de aluminio con la ayuda de una esponja y un poco de jabón, posteriormente enjuagarlos con abundante agua destilada, secarlos en una estufa, dejarlos enfriar y guardarlos en un lugar limpio y seco. Este procedimiento se lo realiza con el fin de mantener el buen estado de los platos y conservar su peso, tratando así de evitar interferencias aportadas por los platos de aluminio.
- Asegurarse de que los equipos de filtración al vacío estén bien lavados antes y después de su uso, asegurar su completa limpieza con enjuagues de abundante agua destilada.
- Si es posible hacer personalmente estas actividades de limpieza por parte del analista o personal encargado de los análisis.

3.6.3.5 Preparación

Los filtros que vayan a ser utilizados requieren de un acondicionamiento previo al análisis con la muestra verdadera, para ello se debe realizar lo siguiente:

- Tomar el filtro y colocarlo con la cara rugosa hacia arriba en el equipo de filtración al vacío.

- Aplicar succión con la ayuda de la bomba de vacío, pasar por el filtro 20 ml de agua destilada por 3 ocasiones, al final apagar la bomba cuando se observe que no gotea más agua destilada.

- Retirar el filtro y transferirlo a una plancha de aluminio, con cuidado llevarlo a la estufa de secado a 103-105 °C, dejarlo allí durante 1 hora.

- Transcurrida la hora, retirar el plato de aluminio con su respectivo filtro y dejarlo enfriar en un desecador adecuado para su propósito durante una hora y media.

- Tomar el peso, plato de aluminio + filtro y registrarlo como pero inicial para incluirlo en los cálculos posteriores.

Nota: La manipulación del filtro y el plato de aluminio se deben realizar únicamente con pinzas adecuadas al propósito, y con el cuidado pertinente.

3.6.3.6 Procedimiento

- Tomar del desecador un plato de aluminio con su respectivo filtro, el cual debió ser preparado mediante los pasos descritos anteriormente, y colocarlo en el equipo de filtración al vacío.

- Homogenizar la muestra la cual desea ser analizada, y tomar un volumen de 100 ml.

Nota: Tomar la muestra utilizando siempre un balón aforado, si se trata con una muestra de agua clara se recomienda aumentar el volumen de muestra, dicho volumen que se debe utilizar se puede determinar con un análisis nefelométrico de turbiedad y tomando la decisión del resultado con la siguiente tabla:

Tabla 11 Indicador nefelométrico para la selección del volumen de muestra.

Concentración (mg/l)	NTU	Vol. Muestra (ml)
5	2	1000
10	4	1000
30	10	250
40	17	100

Elaborado por: Juan Jácome

- Inmediatamente filtrar el volumen de muestra a través del filtro ya colocado en el equipo, hágase un lavado con 3 volúmenes sucesivos de 10 ml de agua destilada, tomando en cuenta lavar las paredes de la copa de filtración. Dejar encendida la bomba de vacío hasta que se drene completamente el agua del equipo de filtración y del filtro mismo.

- Con mucho cuidado desarmar el equipo de filtración y con la ayuda de unas pinzas retirar el filtro, colocarlo en su respectivo plato de aluminio e inmediatamente transferirlo a la estufa de secado a 103-105 °C, dejarlo durante 1 hora.

- Transcurrido el tiempo de secado, transferir el plato de aluminio con el filtro a un desecador y dejarlo enfriar durante una hora y media.

- Tomar el peso del conjunto, plato de aluminio + filtro y registrarlo como peso final.

Nota: todos estos procedimientos deben realizarse con mucho cuidado, con la ayuda de las pinzas y utilizando guantes en todo momento, esto con el fin de evitar interferencias por el contacto de la piel que puede dejar grasa la cual se puede adherir a los platos de aluminio, alterando así los pesos inicial o final.

Figura 17 Equipo de filtración al vacío

Fuente: Global Lab.

3.6.3.7 Pruebas preliminares

Al igual que en Sólidos totales disueltos, la metodología utilizada fue la descrita en Métodos estandarizados para el análisis de agua y aguas residuales, específicamente en el apartado 2540 D, (Total Suspended Solids Dried at 103-105 °C).

De acuerdo a la metodología empleada, la infraestructura y distribución de áreas del C.I.C.A.M., los equipos disponibles, los materiales empleados, se consideró con tomar como factores de análisis previo o puesta a punto a los siguientes.

- Tiempo de estabilización de enfriamiento del conjunto, membrana-plato de aluminio.
- Tiempo de secado de la muestra.

3.6.3.8 Fijación de objetivos

Los objetivos fueron planteados de acuerdo a las necesidades del laboratorio con respecto a los análisis de este parámetro y a validaciones anteriores.

Tabla 12 Fijación de objetivos para la validación del método de STS

PARÁMETRO DE DESEMPEÑO	OBJETIVO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras y residuales.
Límite de cuantificación	5 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad	CVr ≤ 10% CVR ≤ 10%
Exactitud	≤ 20%
Incertidumbre	≤ 5%
Intervalo de trabajo	LC – 150 mg/L

Elaborador por: Juan Jácome

3.6.3.9 Material de referencia y Preparación de soluciones

El material de referencia certificado (MRc) que se utilizo tiene una concentración de 1000 mg/L ± 15,3 mg/L de sólidos suspendidos en matriz acuosa, por lo que su estado líquido permite su fácil manipulación al momento de preparar las soluciones a las concentraciones requeridas con la ayuda de pipetas volumétricas calibradas.

Su conservación se la realiza a temperatura ambiente, las partículas suspendidas en el estándar tienden a sedimentar, es necesario seguir las indicaciones de fabricante, el mismo que detalla que se debe homogenizar la solución al momento que se vaya a realizar el análisis invirtiendo la botella 10 veces consecutivas, dejando reposar durante 10 minutos e invirtiendo nuevamente 10 veces seguidas. Al momento de tomar alícuotas se debe procurar mantener la botella en movimientos que aseguren la homogeneidad de los sólidos en suspensión por toda la matriz solvente.

La preparación de las soluciones se realizó aplicando al ecuación 13 para concentraciones deseadas a partir de datos conocidos, como los que nos proporciona los respectivos certificados de calibración e información en la etiqueta del material de referencia certificado.

3.6.3.10 Análisis de las muestras

Mantener las soluciones en constante agitación, si es posible realizarlo con ayuda de un agitador magnético, se recomienda utilizar un magneto limpio y adecuado para el uso, tratando de evitar posibles interferencias cruzadas.

3.6.3.11 Corridas

El rango evaluado consta de 7 puntos de concentración que van desde 5 mg/L hasta 150 mg/L. el análisis abarca homogeneidad de los conjuntos de datos, análisis de varianza, coeficiente de repetibilidad y reproducibilidad.

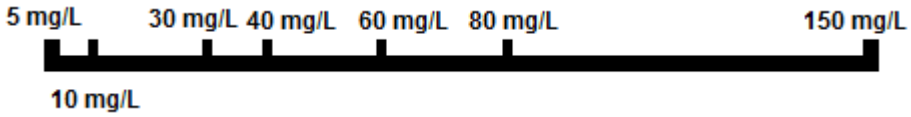


Figura 18 Puntos de concentración para analisis de varianza de STS

Elaborado por: Juan Jácome

3.7 PLAN DE PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

La información recolectada fue introducida a matrices de cálculo desarrolladas en hojas de MS Excel, las cuales están diseñadas mediante la utilización de fórmulas, para emitir resultados inmediatos y confiables bajo la supervisión de un criterio técnico.

3.7.1 Estimación Lineal

Los análisis de estimación lineal o regresión lineal se utilizan para hallar la función de respuesta de una recta de calibración del método analítico que se encuentra desarrollando. Esta función de respuesta se obtiene a través de dos factores como son la concentración del analito de interés y su respectiva absorbancia la cual es emitida por el instrumento que realiza las lecturas de dicho analito, que en este caso se trata de un espectrofotómetro.

La relación entre la concentración de un analito y su absorbancia nos permite elaborar gráficos de línea recta las cuales reflejan tendencias, y que a su vez nos

permite evaluar el comportamiento del método como tal a través de pruebas con matrices reales, para ello se interpolan los valores dentro de dicha recta de calibración. Las curvas planteadas en 3.6.1.9.1sirven para este propósito.

Se dispone de concentraciones establecidas de las cuales se obtuvo su respectiva absorbancia dada por el instrumento de medida.

Con los datos obtenidos en la elaboración de las curvas de calibración se realizó el cálculo de los siguientes estadísticos:

Pendiente, ordenada del origen y coeficiente de correlación.

El coeficiente de correlación es el primer estadístico de interés, corresponde al grado de concordancia entre las dos variables establecidas, conjuntamente con el valor de la pendiente y la ordenada del origen.

Estos valores fueron hallados utilizando el método de mínimos cuadrados, aplicando las siguientes ecuaciones:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x})^2} \qquad \textbf{Ec. [5]}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \qquad \textbf{Ec. [6]}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x}) * (yi - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(xi - \bar{x})^2} * \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(yi - \bar{y})^2}} \qquad \textbf{Ec. [15]}$$

Donde:

x = corresponden a los datos de concentración.

y = corresponden a los datos de absorbancia.

$\bar{x}$ = corresponde a la media del conjunto de datos de x.

$\bar{y}$ = corresponde a la media del conjunto de datos de y.

A partir del resultado de estos parámetros, se procede a calculas los siguientes estadísticos:

Desviación Estándar Residual

Estadístico de error residual proveniente del cálculo de regresión.

$$S_{y.x} = \sqrt{\frac{\sum (yi - \bar{y})^2 - m^2 \sum (xi - \bar{x})}{N - 2}} \qquad \textbf{Ec. [16]}$$

Donde:

m = valor de la pendiente.

N = número de datos.

Desviación Estándar de la Pendiente

$$Sm = \frac{S_{y.x}}{\sqrt{\sum (xi - \bar{x})^2}} \qquad \textbf{Ec. [17]}$$

Donde:

$S_{y.x}$ = desviación estándar residual.

Desviación Estándar de la Ordenada

$$S_{x/y} = S_{y.x} * \sqrt{\frac{1}{N - \frac{(\sum xi)^2}{\sum xi^2}}} \qquad \textbf{Ec. [18]}$$

Donde:

$S_{y.x}$ = desviación estándar residual.

N = número de datos.

Error Tipo

$$Sxy = \frac{m}{S_{y.x}}$$ **Ec. [19]**

Donde:

m = pendiente.

$S_{y.x}$ = desviación estándar residual.

Límite de Detección y Límite de Cuantificación.

Estos parámetros que provienen de cálculos estadísticos están relacionados con la sensibilidad del método en desarrollo.

Las definiciones del límite de detección y cuantificación se encuentran en 2.6.4.3.5 y 2.6.4.3.6 respectivamente.

$$LD = \frac{b + t * S_{x/y}}{m}$$ **Ec. [20]**

$$LC = \frac{b + t * S_{y.x}}{m}$$ **Ec. [21]**

Donde:

b = ordenada del origen.

m = pendiente.

t = valor estadístico t, obtenido de tablas.

$S_{x/y}$ = desviación estándar de la ordenada.

$S_{y.x}$ = desviación estándar residual.

3.7.2 Varianza ANOVA

El análisis de varianza se emplea con el fin de planificar y evaluar las experiencias y permite medir el efecto cuantitativo que tienen las variables de influencia sobre los resultados experimentales de las mismas.

Por lo tanto el análisis presupone condiciones de normalidad y homogeneidad dentro de los grupos de datos, para ello se aplica el siguiente análisis de datos atípicos:

Valores atípicos

Antes de realizar el análisis matemático se puede hacer una observación general de los datos, con esta inspección a simple vista se puede juzgar si algún dato no concuerda con la tendencia del grupo y se procede a eliminarlo. Una vez hecho eso, y si existe alguna duda con respecto a eliminar un dato porque la diferencia no es tan palpable, se puede proceder aplicar las siguientes ecuaciones.

$$G_{\min} = \frac{X_0 - \overline{X}}{S} \qquad \textbf{Ec. [22]}$$

$$G_{\max} = \frac{X_1 - \overline{X}}{S} \qquad \textbf{Ec. [23]}$$

Donde:

X_0 = Valor mínimo de la serie de datos.

X_1 = Valor máximo de la serie de datos.

S = desviación estándar grupal.

Cuando ya se han eliminado los datos aberrantes del grupo de datos se calculan las medias grupales y totales:

$$\overline{L}i = \frac{\sum_{j-1}^{p} L_{ij}}{p} \qquad \textbf{Ec. [24]}$$

Donde:

L_{ij} = Observaciones realizadas cada día.

p = número de observaciones realizadas en el día.

$$\overline{L} = \frac{\sum_{i=1}^{q} \overline{L}i}{q} \qquad \textbf{Ec. [25]}$$

Donde:

$\overline{L}i$ = promedio de cada día.

q = número de días.

El estadístico F es un indicativo de si podemos aceptar los grupos en estudio como no diferentes, y para obtenerlo debemos hallar primero las sumas de cuadrados y los cuadrados medios entre grupos y dentro de los grupos aplicando las siguientes formulas:

Suma de diferencias cuadráticas de between SDC_B:

$$SDC_B = \sum_{i=1}^{m} p * (\overline{L}_i - \overline{L})^2 \qquad \textbf{Ec. [26]}$$

Donde:

$\overline{L}_i$ = media grupal.

$\overline{L}$ = media general.

p = número de observaciones de cada día.

Diferencias cuadráticas medias de between DCM_B:

$$DCM_B = \frac{SDC_B}{q-1} \qquad \textbf{Ec. [27]}$$

Donde:

SDC_B = suma de diferencia cuadráticas.

q = número de días.

Suma de diferencias cuadráticas de within SDC_W:

$$SDC_W = \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}(L_{ij} - \overline{L}_i)^2 \qquad \textbf{Ec. [28]}$$

Donde:

L_{ij} = lectura observada.

$\overline{L}_i$ = media grupal.

Diferencias cuadráticas medias de within DCM_W:

$$DCM_W = \frac{SDC_W}{p-1} \qquad \textbf{Ec. [29]}$$

Donde:

SDC_W = suma de diferencias cuadráticas de within.

p = número de observaciones por día.

Suma de diferencias cuadráticas totales SDC_T:

$$SDC_T = \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}(L_{ij} - \overline{L})^2 = SDC_B + SDC_W \qquad \textbf{Ec. [30]}$$

Donde:

SDC_B = suma de diferencias cuadráticas between.

SDC_W = suma de diferencias cuadráticas within.

Diferencias cuadráticas medias totales DCM_T:

$$DCM_T = \frac{SDC_T}{p * q - 1} \qquad \textbf{Ec. [31]}$$

Donde:

SDC_T = suma de diferencias cuadráticas totales.

p = número de observaciones por día.

q = número de días.

El valor calculado de F se obtiene con las diferencias cuadráticas medias de "between" y "within" de la siguiente forma:

$$F = \frac{DCM_B}{DCM_W} \qquad \textbf{Ec. [32]}$$

Donde:

DCM_B = diferencia cuadrática media de between.

DCM_W = diferencia cuadrática media de within.

Una vez obtenido el estadístico *F* calculado se compara con su respectivo valor obtenido de tablas con un nivel de significancia de 0,05 y grados de libertad ($v1=n_1-1$ y $v2=n_2-1$).

Si $F<F_{tablas}$ se puede decir de que no existen diferencias significativas entre los grupos muestrales. Se concluye en base a las hipótesis planteadas para el análisis de varianza simple.

Ho = no existen diferencias significativas entre los grupos muestrales, es decir no existe diferencia entre las mediciones realizadas en los 3 días.

Ha = existen diferencias significativas entre las mediciones de los 3 días.

Por lo tanto las hipótesis planteadas están sujetas a verificación experimental.

Desviación estándar por repetitividad Sr

$$S_r = \sqrt{DCM_W} \qquad \textbf{Ec. [33]}$$

Donde:

DCM_W = diferencia cuadráticas medias de within.

Cálculo de S_L^2:

$$S_L^{\ 2} = \frac{DCM_B - DCM_W}{p} \qquad \textbf{Ec. [34]}$$

Donde:

DCM_B = diferencia cuadrática media de between.

DCM_W = diferencia cuadrática media de within.

p = número de observaciones por día.

Si por efectos aleatorios S_L^2 es menor que 0, (SL2<0,) debe asumirse $S_L^2 = 0$.

Desviación estándar de reproducibilidad S_R:

$$S_R = \sqrt{S_r^{\ 2} + S_L^{\ 2}} \qquad \textbf{Ec. [35]}$$

Donde:

S_r = desviación estándar por repetibilidad.

S_L = desviación de L.

3.7.3 Incertidumbres

Incertidumbre por preparación de soluciones:

Esta incertidumbre viene dada por la siguiente ecuación en la cual intervienen los materiales que se utilizó para preparar las soluciones estándar:

$$\mu_{MR} = C_{MR} \times \sqrt{\left(\frac{\mu_{MRC}}{\%Pureza_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Balón}}{Vol.Aforo}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Balanza}}{Pesado}\right)^2} \qquad \textbf{Ec. [36]}$$

Donde:

C_{MR} = Concentración del Estándar Preparado.

μ_{MRC} = Incertidumbre del Material de Referencia Certificado.

$\%Pureza_{MRC}$ = Porcentaje de Pureza del Material de Referencia Certificado.

$\mu_{Balón}$ = Incertidumbre del Balón de Aforo.

Vol.Aforo = Volumen final de aforo.

$\mu_{Balanza}$ = Incertidumbre de la Balanza.

Pesado = Peso utilizado para la preparación de la solución estándar.

Incertidumbre por resolución del equipo:

$$\mu_{Res} = \frac{Resolución_del_Equipo}{\sqrt{3}} \qquad \textbf{Ec. [37]}$$

Donde:

La resolución la especifica el fabricante del equipo en el manual del usuario.

Incertidumbre del error tipo:

$$\mu_{ErrorTipo} = \frac{ErrorTipo(Sxy)}{\sqrt{N}}$$ **Ec. [38]**

N = Numero de datos utilizados en la estimación lineal.

Incertidumbre por función de respuesta:

La incertidumbre por Linealidad viene dada por la siguiente expresión:

$$\mu_{FR} = \sqrt{\mu_{MR}^{2} + \mu_{\mathrm{Res}}^{2} + \mu_{ErrorTipo}^{2}}$$ **Ec. [39]**

Donde:

μ_{MR} = Incertidumbre por preparación de estándares.

μ_{Res} = Incertidumbre por resolución del Equipo.

$\mu_{ErrorTipo}$ = Incertidumbre por Error Tipo (S_{XY}).

Incertidumbre por repetibilidad:

$$\mu_{rMR} = \frac{Sr}{\sqrt{n}}$$ **Ec. [40]**

S_r = Desviación estándar por repetibilidad.

n = Numero de observaciones totales por concentración utilizados en el cálculo de ANOVA.

3.7.3.1 Cálculo de incertidumbre por calibración del método

La incertidumbre de calibración de se obtiene de la siguiente expresión:

$$\mu_{cal_Met} = \sqrt{\mu_{FR}^{2} + \mu_{rMR}^{2}}$$ **Ec. [41]**

Donde:

u_{FR} = Incertidumbre de la función de respuesta

u_{rMR} = Incertidumbre de tipo A o de repetibilidad

Incertidumbre por reproducibilidad:

$$\mu_{RMR} = S_R \qquad \textbf{Ec. [42]}$$

S_R = Desviación estándar por Reproducibilidad.

3.7.3.2 Incertidumbre estándar del método

$$\mu_m = \sqrt{\mu_{FR}^{\ 2} + \mu_{RMR}^{\ 2}} \qquad \textbf{Ec. [43]}$$

Donde:

μ_{FR} = Incertidumbre por Linealidad.

μ_{RMR} = Incertidumbre por Reproducibilidad.

3.7.3.3 Incertidumbre expandida del método

$$U_m = \mu_m \times K \qquad \textbf{Ec. [44]}$$

μ_m = Incertidumbre Estándar del Método.

K = 2

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para realizar el análisis de los resultados se procedió a ejecutar los protocolos establecidos para la obtención de datos experimentales de cada uno de los parámetros a validar según lo especificado en el numeral 3.6.

Se establecen hipótesis basadas en la metodología del análisis de los analitos de interés las cuales se ponen a comprobación con los respectivos cálculos estadísticos definidos en 3.7 (Plan de procesamiento de la información).

El respectivo material que respalda el análisis de estos resultados se encuentra en los Anexos B, D, F, G y H.

4.2 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.2.1 Demanda Química de Oxigeno

4.2.1.1 Rango bajo (LR)

4.2.1.1.1 Pruebas preliminares

Se realizó el barrido de lecturas de absorbancia a longitudes de onda desde los 400 nm hasta 430 nm a diferentes concentraciones las cuales fueron establecidas según el razonamiento explicado en 3.6.1.9.1 (Elaboración de curvas), es decir manteniendo equidistancia entre los puntos de concentración.

Como se demuestra en el Anexo B (Cuadro B - 1 Absorbancias de prueba a 400 nm., Cuadro B - 2 Absorbancias de prueba a 410 nm., Cuadro B - 3 Absorbancias de prueba a 420 nm. Cuadro B - 4 Absorbancias de prueba a 430 nm.) se determinaron los valores de pendiente, intersección y coeficiente de determinación, los cuales sirvieron como indicadores de la efectividad de las lecturas a las longitudes de onda y se compararon los resultados.

A la longitud de onda de 420 nm se obtuvo un valor de r^2 de 0,9986 con una pendiente de -0,0036 y una intersección de -0,0012 superando a los resultados de las lecturas obtenidas con las otras longitudes de onda, por lo tanto se escoge a 420 nm como la longitud de onda adecuada para la lectura de los viales en rango bajo (LR).

4.2.1.1.2 Estimación lineal

Se realizaron 3 curvas en días distintos con el fin de abarcar los posibles errores aleatorios o sistemáticos que pueda haber en el proceso de análisis, los datos recolectados se encuentran en el Anexo C (Cuadro C - 1 Curva 1, calibración rango bajo (LR). Cuadro C - 2 Curva 2, calibración rango bajo (LR). Cuadro C - 3 Curva 3, calibración rango bajo (LR).). Los resultados que más se deben tomar en cuenta son el coeficiente de determinación r^2, el cual es de 0,9942 con el cual podemos tener una certeza de que los datos mantienen una tendencia uniforme con respeto a una recta, los limites superiores e inferiores de la recta de calibrado los cuales determinan la zona de confianza de medición la cual nos da la certeza de que los resultados que estén dentro de la zona están incluidos dentro de la incertidumbre, precisión y exactitud, los límites de confianza se encuentran en el Anexo D (Cuadro D - 4 Límites superior e inferior, (LR).); el límite de detección de 4 mg/L y el límite de cuantificación de 9 mg/L de O_2.

4.2.1.1.3 Análisis de varianza

El grupo de datos a las diferentes concentraciones que se realizó se encontraban homogéneos a excepción del set de concentración de 5 mg/L, en el cual a través de una simple inspección visual se encontraron 3 datos que no concordaban con el resto, por lo tanto se procedió a eliminarlos con ello obtenemos un resultado de -1,708 para el dato menor y 1,678 para el dato mayor del rango de datos total, estos se comparan con un valor de tablas, el cual se toma de la tabla de *t* de student, si el valor calculado es menor al valor de tablas el datos se acepta como uniforme con respecto al resto de datos.

El análisis de varianza dió resultados en los que no existen diferencias significativas en ninguna de las concentraciones, como por ejemplo a 100 mg/L tenemos un *F* calculado de 2,751 el cual se comparó con un valor de tablas, a 95% de confianza de

3,885 por lo tanto 2,751 < 3,885 se acepta la hipótesis nula que plantea que no existen diferencias significativas en las mediciones realizadas los 3 días.

Se determinó también los coeficientes de variación de repetibilidad (%CV_r) y reproducibilidad (%CV_R) tomando el máximo de entre todas las concentraciones, de esta forma tenemos 13,70% CV_r y 12,58% CV_R, debido a que las soluciones estándar se prepararon a diario, y las repeticiones se realizaron en el mismo momento tenemos que no existe una variación alta con respecto a las condiciones de precisión por repetibilidad y reproducibilidad. Los cálculos se encuentran detallados en el Anexo F (Cuadro F - 7 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango bajo (LR).. Con los datos del porcentaje de coeficiente de variación por reproducibilidad se obtuvo la expresión de Horwitz el cual sirve como un parámetro importante para obtener la incertidumbre de medida, dicha expresión se encuentra en el Anexo H (Grafico H - 1 Curva de Horwitz, rango bajo (LR).).

4.2.1.1.4 Incertidumbre

Del resultado de los cálculos de incertidumbre encontrados en el Anexo G (Cuadro G - 9 Incertidumbre expandida del método, rango LR.) se obtuvo una incertidumbre estándar expandida (Um) máxima de 29,23% a la concentración de 5 mg/L O_2, y la mínima incertidumbre de 2,31% correspondiente a 135 mg/L. Se tomó el valor más grande de incertidumbre el cual se reportó en la declaración del método validado.

4.2.1.2 Rango medio (MR)

4.2.1.2.1 Pruebas preliminares

Al tratarse de un nivel de concentración que va desde 100 mg/L hasta 1500 mg/L de O_2, y de acuerdo a lo especificado en 2.5.3.1 (Generalidades de la Demanda química de oxigeno) se realizó el barrido de longitud de onda desde 600 nm hasta 630nm siendo este el que se eligió como el mejor para realizar las mediciones, con un coeficiente de determinación de r^2= 0,9999.

4.2.1.2.2 Estimación lineal

Los datos experimentales obtenidos de la selección de las curvas de calibración se encuentran en el Anexo C (Cuadro C - 8 Curvas de calibración rango medio (MR).) y en el Anexo D (Cuadro D - 3 Resultados de estimación lineal (LR).) se hallan los resultados del cálculo de estimación lineal.

De acuerdo a los resultados de las curvas se obtuvo un coeficiente de determinación r^2= 0,9999 la pendiente *m*= 0,0004 y 0,0023 de intersección, por lo tanto los niveles de concentración escogidos fueron los ideales con respecto a la función de respuesta del equipo de lectura, es decir la absorbancia. El límite de detección es de 5 mg/L y el límite de cuantificación de 10 mg/L.

4.2.1.2.3 Análisis de varianza

Los grupos de datos fueron homogéneos en cada caso de concentración a excepción del set de datos a 1500 mg/L en el cual, tras una simple inspección visual se eliminó un dato correspondiente a 1393,8 mg/L.

En el caso del análisis de varianza a 1500 mg/L se obtuvo un valor *F* calculado de 5,2 el cual comparado con su respectivo valor de tablas (5,2 > 3,9) resulto en un contraste de hipótesis negativo, es decir hubo diferencia significativa entre las mediciones del resultado experimental, con respecto al ANOVA el resultado es negativo, pero se deben analizar más estadísticos de control como los porcentajes de coeficiente de variación por repetibilidad y reproducibilidad los cuales fueron de 0,42% y 0,67% respectivamente, los cuales son bajos, la diferencia por la que es mayor el valor de *F* calculado que el valor de tablas es poca, por lo tanto se considera que la diferencia entre repeticiones y mediciones diarias puede ser debida a un mínimo error aleatorio que no afecta significativamente a las mediciones, por ello se incluye en la validación de este rango de medida. La ecuación de Horwitz y los cálculos concernientes al análisis de varianza se encuentran en el Anexo F (Cuadro F - 14 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango medio (MR).Cuadro F - 16 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y

Reproducibilidad en el rango medio (MR).) y Anexo H (Grafico H - 2 Curva de Horwitz, rango medio (MR).).

4.2.1.2.4 Incertidumbre

Se obtuvo una incertidumbre estándar expandida máxima de 9,09% (9,09 mg/L) a la concentración de 100 mg/L y la mínima incertidumbre de 1% correspondiente a la concentración de 1250 mg/L. Los cálculos de incertidumbre para cada concentración se encuentran en el Anexo G (Cuadro G - 17 Incertidumbre expandida del método, rango MR.). Se cumple con el objetivo establecido en 3.6.1.7 (Fijación de objetivos), siendo 1% < 35%, por lo que se acepta esta incertidumbre.

4.2.1.3 Rango Alto (HR)

4.2.1.3.1 Pruebas preliminares

Para hallar la longitud de onda adecuada se realizó pruebas de lectura de absorbancia a diferentes concentraciones y diferentes longitudes de onda, las cuales fueron desde 600 nm hasta 660 nm, obteniendo los mejores resultados a 650 nm con un coeficiente de determinación de r^2= 0,9998, pendiente igual a m= 0,00003 y punto de intersección igual a b= 0,0020.

A esta longitud de onda correspondiente a la lectura de concentraciones altas de demanda química de oxigeno casi todo el ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) ha cambiado a su estado trivalente (Cr^{3+}), por lo que su determinación se centra en la generación del ion crómico (Cr^{3+}) justificando su lectura a 650 nm.

4.2.1.3.2 Estimación lineal

Los datos de las curvas y los cálculos de estimación lineal se encuentran en el Anexo C (Cuadro C - 12 Curvas de calibración rango alto (HR).) y Anexo D (Cuadro D - 11 Resultados de estimación lineal (HR).) respectivamente. Según los estadísticos obtenidos existe una uniformidad satisfactoria en la relación de la concentración y la función de respuesta del equipo, con un coeficiente de determinación de 0,9992.

El límite de detección correspondiente al rango más alto de demanda química de oxígeno es de 163 mg/L y el límite de cuantificación de 339 mg/L, los límites

superior e inferior de la curva de calibración se encuentra en el Anexo D (Cuadro D - 12 Límites superior e inferior, (HR).Grafico D - 3 Límites superior e inferior del método de DQO en HR.).

4.2.1.3.3 Análisis de varianza

El rango de concentración que se verifico con el análisis de varianza fue desde los 1000 mg/L hasta 15000 mg/L, en todos los puntos de concentración se obtuvieron datos homogéneos, excepto en 10000 mg/L donde se encontró a simple vista un dato atípico con un valor de 11248 mg/L el cual dio alerta de no uniformidad en el rango máximo del set de datos, este problema se solucionó eliminando dicho dato.

En todos los puntos de concentración no existieron diferencias significativas en las varianzas de los grupos muestrales, por tanto se acepta la hipótesis nula. Por ejemplo a la concentración de 6000 mg/L se obtuvo un valor de *F* calculado de 1,51 el cual es menor al valor correspondiente de tablas, a nivel de confianza de 95%, (1,51 < 3,89).

Los coeficientes de variación por repetibilidad ($\%CV_r$) y por reproducibilidad ($\%CV_R$) que se obtuvieron resultado del análisis de ANOVA son aceptados de acuerdo a lo establecido en los objetivos de validación especificados en 3.6.1.7 (Fijación de objetivos) con los siguientes valores: $\%CV_r$= 2,76; $\%CV_R$= 2,99.

Los datos con los que se realizó los cálculos se encuentran en el Anexo E (Cuadro E - 3 Datos de corridas DQO, rango HR.), los cálculos detallados de ANOVA están en el Anexo F (Cuadro F - 22 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango alto (HR).), la ecuación de Horwitz obtenida con los coeficientes de variación por reproducibilidad de todas las concentraciones se encuentran también en el Anexo F (Cuadro F - 23 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango alto (HR).) y Anexo H (Cuadro H - 6 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango alto (HR) de DQO., Grafico H - 3 Curva de Horwitz, rango alto (HR).).

4.2.1.3.4 Incertidumbre

En el Anexo G (Cuadro G - 24 Incertidumbre expandida del método, rango HR.) se encuentra el cálculo de incertidumbre estándar expandida (Um) para cada concentración, además de las incertidumbres debidas a la preparación de soluciones a concentraciones, incertidumbre por función de respuesta, repetibilidad y reproducibilidad. La máxima incertidumbre expandida que se obtuvo para el rango alto de concentración (HR) corresponde a 5,76 % a la concentración de 1000 mg/L.

4.2.2 Sólidos Totales Disueltos

4.2.2.1.1 Pruebas preliminares

Se realizó pruebas del tiempo necesario para la estabilización del peso de los crisoles (Fisherbrand 150 ml) después de haber sido sometidos a la temperatura de secado de 180 °C, el seguimiento de dicha estabilización cada media hora nos dio resultados de que entre las 3 horas o 3 horas y media después de haber sido colocados los crisoles en el desecador se obtuvo cierto peso constante hasta las transcurridas 4 horas. Para esclarecer la duda que dejo este seguimiento se realizó la misma prueba de estabilidad con los mismos crisoles y el mismo procedimiento con lecturas cada hora, los resultados son más claros y se diferencia de la anterior en que se evidencio una estabilidad en los pesos de los crisoles desde la cuarta hora de enfriado hasta la quinta hora de enfriado. Los datos obtenidos y sus respectivos gráficos se encuentran en el Anexo B (Cuadro B - 15 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada media hora. Cuadro B - 16 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada hora.).

El tiempo de secado de la muestra a 180 °C se determinó en base al seguimiento visual que se realizó durante las 8 horas laborables, durante ese tiempo el agua de la muestra aún no se había evaporado, por lo que se optó por mantener a los crisoles en exposición al calor durante 24 horas, es decir de un día para otro, las fotografías que respaldan este hecho se encuentran en el Anexo J (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

4.2.2.1.2 Análisis de varianza

Se obtuvieron grupos homogéneos de datos en cada concentración, tanto para los datos mínimos como para los máximos, por lo que la uniformidad permitió continuar el proceso de cálculo.

Los datos del set de 505 y 510 mg/L corresponden a análisis de interés de concentración 5 y 10 mg/L con fortificaciones de 500 mg/L en ambos casos, se determinó realizar dicha fortificación con el fin de ayudar a visualizar las concentraciones de interés debido a que en pruebas anteriores se obtuvieron resultados no satisfactorios, se escogió que la fortificación sea de 500 mg/L debido a que se obtuvieron buenos resultados en el análisis de recuperación y error.

En todos los casos de concentración se obtuvo que no hay diferencias significativas entre las varianzas de los grupos muestrales, como por ejemplo a 250 mg/L tenemos un *F* calculado de 1,54 el cual se comparó con el respectivo valor de tablas a 95 % de confianza de 3,88 por lo tanto 1,54 < 3,88 se acepta la hipótesis nula.

Los coeficientes de variación por repetibilidad y reproducibilidad se determinaron en base a los resultados del análisis de varianza, los factores que influyen en el método de análisis son de control del analista o la persona encargada de realizar la validación, por lo tanto es posible reducir la variación producida por los mismos lo cual influye directamente en el resultado del análisis, esto lo comprobamos con el porcentaje de variación por repetibilidad, CV_r= 3,5% y con la variación por reproducibilidad, CV_R= 3,18%.

Se obtuvo la ecuación de Horwitz con el fin de lograr estimar una proyección la incertidumbre de las mediciones que realicen con este método, dicha ecuación, datos experimentales y análisis de varianza, se encuentra en el Anexo E (Cuadro E - 4 Datos de corridas STD. Cuadro E - 5 Datos de corridas STD continuación.), Anexo F (Cuadro F - 35 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos. y Cuadro F - 36 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos, continuacion. Cuadro F - 39 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de

Solidos totales disueltos.) y Anexo H (Cuadro H - 8 Incertidumbre de la mediciones realizadas con el metodo de solidos totales disueltosGrafico H - 4 Curva de Horwitz, solidos totales disueltos.).

4.2.2.1.3 Incertidumbre

La incertidumbre estándar expandida del método es de 1,56% (0,78 mg/L) correspondiente a la concentración de 50 mg/L, siento este el valor máximo obtenido en el rango, mientras que el valor mínimo de incertidumbre es de 0,45% a la concentración de 1000 mg/L; el objetivo que fue establecido en 3.6.2.8 (Fijación de objetivos) es de 5%, por lo tanto 1,56% < 5%, por lo tanto se acepta el resultado de este parámetro.

4.2.3 Sólidos Totales Suspendidos

4.2.3.1.1 Pruebas preliminares

El tiempo necesario para que se enfríe el conjunto plancha de aluminio – filtros (Millipore AP40) después de haber sido expuesto a una temperatura de entre 103-105 ° fue de 1 hora con 30 minutos hasta 2 horas, obteniéndose así un peso constante. Esto se puede evidenciar en el Anexo B (Cuadro B - 17 Estabilización del peso de filtros AP40 + plato de aluminio cada media hora.).

Según APHA, SWWA, & WPCF (2012), el tiempo de secado de la muestra se encuentra alrededor de 1 hora con 30 minutos, esto debido a que el filtro de micro fibra de vidrio puede perder propiedades debido a un larga exposición a la temperatura, se tomó también en cuenta de que el filtro paso por un preparación previa al análisis en el cual también fue expuesto a una temperatura de 103-105 °C durante el mismo periodo de tiempo.

4.2.3.1.2 Análisis de varianza

En todos los casos de concentración ejecutados se obtuvieron datos homogéneos por lo que no fue necesario borrar ningún dato, por ejemplo a la concentración de 5 mg/L se obtuvo los resultados de G_Min= -1,45 < 2,14 y G_Max= 2,17 < 2,14 los cuales fueron comparados con su respectivo valor de *t* obtenido de tablas.

El rango de concentración analizado fue desde 5 mg/L hasta 150 mg/L, en ninguno de los puntos intermedios hubo diferencias significativas con respecto a las varianzas de los grupos muestrales, se obtuvo a 30 mg/L un valor de *F* calculado de 0,394 y el valor de tablas con el que se realizó el contraste al 95% de confianza es de 3,885; por lo tanto se obtuvo que 0,394 < 3,885 se acepta la hipótesis nula y se rechaza la alternativa.

La variación por repetibilidad es igual a 5,88% mientras que la variación por reproducibilidad es de 5,69%. Los datos obtenidos y los cálculos que se realizaron a partir de estos se encuentran en el Anexo E (Cuadro E - 6 Datos de corridas STS.Cuadro E - 7 Datos de corridas STS continación.) y Anexo F (Cuadro F - 50 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos.Cuadro F - 51 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos, continuacion.Cuadro F - 54 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de Solidos totales suspendidos.).

4.2.3.1.3 Incertidumbre

La incertidumbre estándar expandida más alta obtenida corresponde a la de 5 mg/L que es igual a 2,73% (0,14 mg/L), mientras que la menor es de 0,91%. Los cálculos completos de incertidumbre se encuentran en el Anexo G (Cuadro G - 34 Incertidumbre expandida del método de solidos totales suspendidos.).

4.3 VERIFICACIÓN DE LA HIPÓTESIS

Luego de analizar y discutir los resultados procedentes del cálculo de los diferentes estadísticos, detallados en 4.2 (Interpretación de resultados), se acepta la hipótesis nula la cual plantea que las mediciones con respecto a cada parámetro de análisis y su resultado experimental no tienen diferencias significativas con respecto a la media de las mismas, por lo tanto, se establece que las correspondientes incertidumbres están correctamente definidas y todos los resultados de los métodos de análisis estudiados, como son la Demanda química de oxígeno, Sólidos totales disueltos y

Sólidos totales suspendidos, pueden ser entablados en la declaración de métodos validad

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se validaron los métodos analíticos para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en sus tres rangos, (Rango Bajo, Rango Medio, Rango Alto) mediante la aplicación del método colorímetro de reflujo cerrado, Sólidos totales disueltos secados a 180 °C y Sólidos totales suspendidos secados a 103-105 °C y analizados por gravimetría, y sus respectivas comprobaciones estadísticas las cuales dieron positivas para cada caso, elaborado en matrices de agua clara y residual en el Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM".

- Se precisaron los factores preliminares a tomar en cuenta previo al desarrollo del método de análisis para la demanda química de oxígeno, como son los extraídos del método colorimétrico de reflujo cerrado 5220 D, de gravimetría aplicado a los métodos 2540 C de Sólidos totales disueltos y 2540 D de Solidos totales suspendidos, de la bibliografía Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater también los tomados en cuenta en pruebas preliminares como la manipulación de los reactivos, longitud de onda, tiempos de estabilización de enfriamiento y tiempo de secado de las muestras, los cuales fueron escogidos y modificados de acuerdo a la disponibilidad estructural y de equipos disponibles en el Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM".

- Se elaboraron matrices de validación para cada parámetro con el fin de demostrar los alcances y limitaciones que tiene cada método de análisis abarcando el rango de necesidades que tiene el "CICAM", como es el caso del rango bajo, rango medio y rango alto de la demanda química de oxigeno cuyos coeficientes de determinación son r^2= 0,9942; 0,9999 y 0,9992

respectivamente, los límites de detección y cuantificación son 4 mg/L y 9 mg/L; 5 y 10 mg/L; 163 y 339 mg/L respectivamente, aplicable para aguas claras y residuales, porcentaje de variación por repetibilidad igual a 13,7% en Lr; 4,21% en MR; 2,76% en HR, el porcentaje de variación por reproducibilidad CV_R= 12,58%; 4,53%; 2,99% respectivamente y la incertidumbre estándar expandida igual al 29,23% en rango bajo; 9,09% en rango medio y 5,76% en rango alto. Por lo tanto el rango total validado en cada caso es de 5 a 150 mg/L en LR; de 100 a 1500 mg/L en MR y de 1000 a 15000 mg/L en HR.

- El método de sólidos totales suspendidos tiene porcentajes de variación por repetibilidad igual a 5,88% y por reproducibilidad igual a 5,7% con una incertidumbre estándar expandida igual a 2,73%, el rango de trabajo validado es de 5 mg/L a 150 mg/L.

- La validación del método de sólidos totales disueltos tiene como resultados coeficientes de variación por repetibilidad igual a 3,5% y coeficiente de variación por reproducibilidad igual a 3,2% con una incertidumbre estándar expandida igual a 1,56%, el rango de trabajo validado es de 30 mg/L a 1000 mg/L.

- Debido a las características de la balanza analítica utilizada para realizar la validación, por las características del método y las modificaciones que debían hacerse al mismo, se impuso la limitación del peso mínimo desde el cual el equipo realiza las lecturas que corresponde a 10 mg, por lo tanto por esta razón no se incluyen en la declaración de método validado del método de sólidos totales disueltos, aunque estadísticamente la validación de las concentraciones de 5 y 10 mg/L den resultados correctos, no se descarta que las mediciones a esas concentraciones carezcan de confiabilidad.

- Se desarrollaron bases de cálculo automáticas en las que se introdujeron los datos experimentales obtenidos y de los cuales se determinaron todos y cada uno de los estadísticos analizados en la validación, estas hojas de cálculo se

acondicionaron a los parámetros de validación según las condiciones ideales dadas por el método y el laboratorio.

5.2 RECOMENDACIONES

- De acuerdo a la incertidumbre expandida obtenida para el caso de 100 mg/L en los rangos bajo (LR) y medio (MR) de la demanda química de oxígeno, es recomendable realizar las lecturas desde los 100 mg/L hasta 150 mg/L en el rango bajo debido a la baja incertidumbre que esta posee a dichas concentraciones, si se ha realizado la lectura en rango medio (MR), repetir la medición en LR.

- Las hojas de cálculo desarrolladas para la determinación de los parámetros de evaluación de la validación deben ser revisados constantemente en el caso de que se apliquen para realizar un nueva validación sobre ellas, de los mismos o de otros métodos de análisis, por lo tanto su utilización debe estar sujeto a un criterio técnico de aplicabilidad e interpretación de los resultados.

- Realizar programaciones anuales de mantenimiento para cerciorarse del correcto funcionamiento de los equipos utilizados para la determinación de la demanda química de oxígeno, sólidos totales disueltos y sólidos totales suspendidos.

- Asegurarse de que los equipos se encuentran correctamente calibrados, de no ser así calibrarlos adecuadamente y llevar un registro con la verificación del estado, funcionamiento y lecturas obtenidas con fin de mantener la trazabilidad y reproducibilidad de las mediciones.

- Realizar una revisión periódica del estado de los crisoles de porcelana utilizados para la determinación de la concentración de sólidos totales disueltos, con el tiempo las sales como el bicarbonato de sodio [$Ca(HCO_3)_2$] con el calor forma incrustaciones en forma de carbonato de calcio ($CaCO_3$), y pueden llegar a alterar el peso y funcionalidad de los crisoles.

- Llevar un registro electrónico de los pesos de los crisoles antes y después de cada determinación con el fin de seguir la variabilidad del peso de los mismos y determinar el tiempo de vida útil juzgando su utilidad.

CAPÍTULO VI

PROPUESTA

6.1 DATOS INFORMATIVOS

Título: "Implementación de un sistema de cálculo semiautomático para la validación de métodos analíticos desarrollado en Microsoft Excel**".**

Unidad Ejecutora: Egdo. Juan Jácome – Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM".

Ubicación: Escuela Politécnica Nacional – Quito – Ecuador.

Beneficiarios: Centro de Investigación y Control Ambiental "CICAM".

Tiempo Estimado para la Ejecución: 6 meses.

Costos: $650

Equipo Técnico Responsable: Egdo. Juan Jácome – Director/a de Calidad – Responsable Técnico.

6.2 ANTECEDENTES DE LA PROPUESTA

El objetivo final que se busca realizando la validación de un método analítico es asegurar que los resultados obtenidos de las mediciones de un análisis de rutina se encuentren lo bastante cerca del valor verdadero de concentración del analito de interés en la muestra, esto con respecto al desarrollo del método y la señal de respuesta emitida por el equipo de medición.

Para llegar a eso se deben realizar los respectivos registros de ingreso de datos y cálculos de validación, los cuales se desarrollan mediante el uso de hojas de cálculo

elaboradas en Excel aplicando las ecuaciones específicas para cada estadístico o haciendo uso de las funciones incluidas en el programa de Excel.

El trabajo de investigación realizado comprueba de que es posible mantener hojas de cálculo programadas con la utilización de las formulas específicas de cada estadístico de interés y que sean aplicables a la validación de diferentes métodos analíticos.

6.3 JUSTIFICACIÓN

La validación de métodos analíticos tiene importancia científica, y de interés de las partes involucradas en el desarrollo de los métodos de análisis y de emisión de resultados al cliente, es por esto que el "CICAM" con su compromiso institucional con la colectividad y el medio ambiente posee como respaldo de su sistema de gestión de calidad la acreditación otorgada por el Organismo de Acreditación Ecuatoriano de que las labores desarrolladas en los laboratorios de análisis y en el área administrativa se realizan siguiendo los lineamientos de la norma internacional ISO 17025:2006, con ello la institución tiene la obligación de incluir un su S.G.C. los métodos analíticos que se realicen con su respetiva validación.

El proceso de validación puede resultar confuso y largo si no se tiene plena noción de lo que se busca obtener y del proceso que se debe seguir para llegar a los objetivos planteados, parte del desarrollo de las hojas de cálculo semiautomáticas buscas llenar los vacíos que pueden generar dicho desconocimiento.

6.4 OBJETIVOS

General

- Implementar un sistema de cálculo semiautomático para la validación de métodos analíticos desarrollado en Microsoft Excel.

Específicos

- Establecer los métodos que pueden ser validados mediante la utilización de las hojas de cálculo semiautomáticas.

- Definir los factores en común que tienen los distintos métodos analíticos y que deben ser tomados en cuenta para la elaboración de la hoja de cálculo.
- Comparar la utilidad y funcionalidad y resultados emitidos utilizando las hojas de cálculo desarrolladas contra las funciones incluidas en el programa Excel.

6.5 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD

La viabilidad de la propuesta "Implementación de un sistema de cálculo semiautomático para la validación de métodos analíticos desarrollado en Microsoft Excel" está establecida de acuerdo a los resultados obtenidos en la investigación "Validación de métodos analíticos para la determinación de la demanda química de oxígeno (rango bajo, rango medio, rango alto), sólidos totales disueltos y sólidos totales suspendidos en matrices de agua clara y residual en el centro de investigaciones y control ambiental CICAM". Por ello se asegura el éxito de la propuesta por medio del cumplimiento de los objetivos planteados y de la metodología establecida.

6.6 FUNDAMENTACIÓN

Cuando se trabaja con procedimientos analíticos puede haber cierto grado de complejidad, y más aún cuando se interviene con instrumentos de medición, en ese caso se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Se debe controlar los parámetros instrumentales.
- La mayoría de veces no se realiza una lectura directa de la magnitud que se desea, si no que se utiliza una calibración previa la cual nos proporciona la unidad de lectura, como el caso de las absorbancias.
- A veces puede no resultar una tendencia estable cuando un equipo puede atender diversos requerimientos como por ejemplo las longitudes de onda.

La validación se basa en el conocimiento del método por la determinación de las características del mismo, por lo tanto, este conjunto de información recolectada, tanto del instrumento de medición como del método en sí, nos permite establecer los límites de aplicación, los intervalos de trabajo y la incertidumbre asociada a la

medición. Por ende se torna fundamental definir un sistema de cálculo que sea capaz de proporcionar continuamente los lineamientos a seguir en la obtención de datos experimentales y de sus respectivos resultados estadísticos, todo ello alimenta el proceso de validación de métodos analíticos para la determinación de cualquier parámetro de medición.

6.7 METODOLOGÍA – MODELO OPERATIVO

Tabla 13 Modelo operativo

Fases	Metas	Actividades	Responsables	Recursos	Presupuesto	Tiempo
Formulación de la propuesta	Estudiar los métodos analíticos a validar	Revisión bibliográfica	Investigador Analista	Humanos Técnicos Económicos	$50	1 Mes
Desarrollo preliminar de la propuesta	Acoplar los factores en común de los métodos analíticos	Revisión bibliográfica Análisis de muestras	Investigador Analista	Humanos Técnicos Económicos	$500	2 Mes
Implementación de la propuesta	Ejecución de la propuesta	Desarrollo del sistema de cálculo semiautomático en Excel	Investigador	Humanos Técnicos Económicos	$50	2 Meses
Evaluación de la propuesta	Comprobación de los datos obtenidos	Comparar los resultados con los de las funciones de Excel	Investigador Responsable técnico	Humanos Técnicos Económicos	$50	1 Mes

Elaborado por: Juan Jácome.

6.8 ADMINISTRACIÓN

Tabla 14 Administración de la propuesta

Indicadores a mejorar	Situación actual	Resultados esperados	Actividades	Responsables
Dificultad en el desarrollo de las validaciones e identificación de los factores preliminares.	Inexistencia de una manual general referente a la validación de métodos analíticos.	Correcta validación de los métodos analíticos que aún no se encuentran normalizados por el "CICAM".	Implementar el sistema de cálculo semiautomático para diferentes métodos analíticos. Validar los métodos analíticos.	Tesista Analistas Responsable técnico Director de calidad

Elaborado por: Juan Jácome.

6.9 PREVISIÓN DE LA EVALUACIÓN

Tabla 15 Previsión de la evaluación

Preguntas básicas	Explicación
¿Quiénes solicitan evaluar?	Clientes. Centro de Investigación y control ambiental.
¿Por qué evaluar?	Mejora la calidad del servicio al cliente. Mejora acreditación de los laboratorios.
¿Para qué evaluar?	Reducir errores y mejora continua de las labores y actividades realizadas en el "CICAM"
¿Qué evaluar?	Procedimientos de ensayo. Procedimientos de calibración y validación.
¿Quién evalúa?	Organismo de acreditación ecuatoriano (OAE) Centro de investigación y control ambiental "CICAM"
¿Cuándo evaluar?	Verificación del estado de la curva de calibrado cada 6 meses.
¿Cómo evaluar?	Mediante instrumentos de evaluación.
¿Con que evaluar?	Experimentación Registros de verificación Bibliografía

Elaborado por: Juan Jácome.

MATERIAL DE REFERENCIA

Bibliografía

1. Alves dos Santos, M. (2012). *Cálculo de incertidumbre de medición.* Bogotá.

2. APHA, AWWA, & WPCF. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater.* Madrid: Díaz de Santos.

3. APHA, AWWA, & WPCF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater.* Mexico: Diaz de Santos.

4. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. (2008). *Evaluation of measurement data - Guide to the expresion of uncertainty in measurement.* Pavillon de Breteuil: JGCM.

5. Castelluci, F. (2005). *Recomendaciones armonizadas para la validación de métodos de análisis en un solo laboratorio.* Organización internacional de la vina y el vino, París.

6. Cochran, W., & Cox, G. (1974). *Diseños experimentales.* México: Trillas.

7. Dosal, M. A., & Villanueva, M. (2008). *Introducción a la metrología quimica: Curvas de calibración en los métodos analíticos.*

8. EURACHEM. (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A laboratory guide to method validation and related topics.* Teddington: EURACHEM Working Group.

9. EURACHEM. (2011). *Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3* (First ed.). (V. Barwick, & E. Prichard, Eds.) Toddintong: EURACHEM Education.

10. EURACHEM/CITAC. (2003). *EURACHEM.* Retrieved Noviembre 2, 2012, from http://www.eurachem.org/index.php/publications

11. Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo.* Barcelona: Reverté.

12. Hoyos, M. (2010). *Estimación de la incertidumbre.* Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

13. Instituto de Salud Publica de Chile. (2010). Validación de métodos y determinaci.

14. International Organization for Standardization. (1993). *ISO 3534-1 Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: General statistical terms and terms used in probability.* Ginebra: General secretary ISO.

15. International Organization for Standardization. (2005). *ISO 9000:2005 Quality management systems - Fundamentals and vocabulary.* Ginebra: General secretary ISO.

16. International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission. (2005). *ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.* Ginebra: General secretary ISO.

17. Macas, J. (2011). *Validación de métodos analíticos para la determinación de cloro libre residual, cromo hexavalente, cromo total y nitritos en muestras de agua, en el centro de investigaciones y control ambiental "CICAM".* Ambato: Universidad Técnica de Ambato.

18. Massart, D., Vandeginste, B., Buydens, L., Jong, S., Lewi, P., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A.* Amsterdam: Elsevier Science.

19. Massó, D. (2004). *La normalización.* Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid: ggg.

20. Méndez, P. (2010). *Diseño e implementación de un sistema de validación de métodos físico-químicos para el análisis de surfactantes aniónicos y compuestos fenólicos por espectrofotometría y de cadmio y plomo por voltametría, en muestras de agua.* Quito: Escuela Politécnica Nacional.

21. Metrycal. (2012). *METRyCAL.* Recuperado el 20 de Octubre de 2012, de Guia para implementar un sistema de gestión de calidad ISO/IEC

17025:2005: http://www.metrycal.com/Main/La_Norma_Internacional_ISO_IEC_17025.pdf

22. Metrycal. (2012). *METRyCAL.* Recuperado el 20 de Octubre de 2012, de Guía para acreditar un laboratorio de ensayo o calibración: http://www.metrycal.com/Main/Requisitos_para_acreditar_un_laboratorio_de_ensayos_o_calibracion.pdf

23. Muñoz, M. (2001). *Procedimiento para la validacion de métodos de ensayo físico-químicos.* Soria.

24. OIML. (2007). *D10: Guidelines for the determination of recalibration intervals of measuring equipment used in testing laboratories.* Paris: ILAC/OIML.

25. Organismo de Acreditacion Ecuatoriano. (2011, Mayo 27). *OAE*. Retrieved Septiembre 19, 2012, from http://www.oae.gob.ec/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=67:organismos-relacionados&id=23:marco-legal

26. Riu, J., & Boqué, R. (2003). *Calibración Lineal.* Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.

27. Serrano, R. (2003). *Introducción al análisis de datos experimentales: tratamiento de datos en bioensayos.* Castellón de la Plana: Universitat Jaume-I.

28. Sigler, A., & Bauder, J. (2005). *Alcalinidad, pH y sólidos disueltos totales.* Montana: Well educated.

29. Suarez, M. (2011). *Validación de métodos analíticos para la determinación de hierro, sulfatos, turbiedad, dureza total y cálcica en muestras de agua claras y residuales.* Quito: Escuela Politécnica Nacional.

ANEXOS

ANEXO A

DECLARACIÓN DE METODOS VALIDADOS

Cuadro A - 1 Hoja de validación del método de DQO en rango LR, MR y HR.

CUANTITATIVO × CUALITATIVO □ DE IDENTIFICACIÓN □	**Analito:** Demanda Química de Oxígeno **Unidades:** mg/l **Matriz:** Aguas claras y residuales

FUNCIÓN DE RESPUESTA	**INSTRUMENTAL**	**DEL MÉTODO**
m	-	0,0004
S_m	-	$1E^{-6}$
b	-	0.0023
S_b	-	0.0010
R^2	-	0.9999

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE

	Repetibilidad		**Reproducibilidad**		**Exactitud**	**U expand**
Nivel: conc	**Sr**	**%CVr**	**S_R**	**$\%CV_R$**	**%recup.**	**U%(k= 2)**
Rango bajo LC-100	3,35	13,70	3,90	12,58	120	29,23
Rango medio 100 -1000	7,56	4,21	10,07	4,53	100	9,09
Rango alto 1000-15000	163,28	2,76	194,17	2,99	96	5,76
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	4
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	9

SELECTIVIDAD / ESPECIFIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS: Interferencias por cloruros

TIPO DE INTERFERENCIA: positiva

CORRECCIÓN: Adición de sulfato de mercurio

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 9 - 15000

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

EXACTITUD 80<%E<120%, validación aceptada.

INCERTIDUMBRE <=30%, validación aceptada.

%CVR <= 20%, validación aceptada.

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro A - 2 Hoja de validación del método de STD.

CUANTITATIVO ×	**Analito:** Sólidos totales disueltos
CUALITATIVO □	**Unidades:** mg/l
DE IDENTIFICACIÓN □	**Matriz:** Aguas claras y residuales

	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		**Reproducibilidad**		**Exactitud**	**U expand**
Nivel: conc	**Sr**	**%CVr**	**S_R**	**$\%CV_R$**	**%recup.**	**U%(k= 2)**
Rango bajo 30-50	1,653	3,5	1,5	3,2	89	1,56
Rango medio 125 -250	4.87	1,29	5,132	2,2	104	1,19
Rango alto 500-1000	8,99	0,33	8,70	1	100	0,5
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	5
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	10

SELECTIVIDAD / ESPECIFIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS: Carbonato de calcio

TIPO DE INTERFERENCIA: positiva

CORRECCIÓN: Secado prolongado, 24 horas

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 30 – 1000 mg/L

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

EXACTITUD 80<%E<120%, validación aceptada.

INCERTIDUMBRE <=30%, validación aceptada.

%CVR <= 20%, validación aceptada.

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro A - 3 Hoja de validación del método de STS.

CUANTITATIVO ×	**Analito:** Sólidos totales suspendidos
CUALITATIVO □	**Unidades:** mg/l
DE IDENTIFICACIÓN □	**Matriz:** Aguas claras y residuales

	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		**Reproducibilidad**		**Exactitud**	**U expand**
Nivel: conc	**Sr**	**%CVr**	**S_R**	**$\%CV_R$**	**%recup.**	**U%(k= 2)**
Rango bajo 5-10	0,386	5,88	0,386	5,7	93	2,73
Rango medio 30-60	1,18	2,86	1,28	3,98	90	1,77
Rango alto 80-150	3,87	1,06	4,167	2,9	93	1,43
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	5
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	10

SELECTIVIDAD / ESPECIFIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS: Materiales flotantes no homogéneos

TIPO DE INTERFERENCIA: positiva

CORRECCIÓN: Eliminar material flotante de la muestra

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 30 - 1000

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

EXACTITUD 80<%E<120%, validación aceptada.

INCERTIDUMBRE <=30%, validación aceptada.

%CVR <= 20%, validación aceptada.

Elaborado por: Juan Jácome

Anexo B

Resultados de Pruebas Preliminares

DQO – STD – STS

Pruebas preliminares DQO -LR

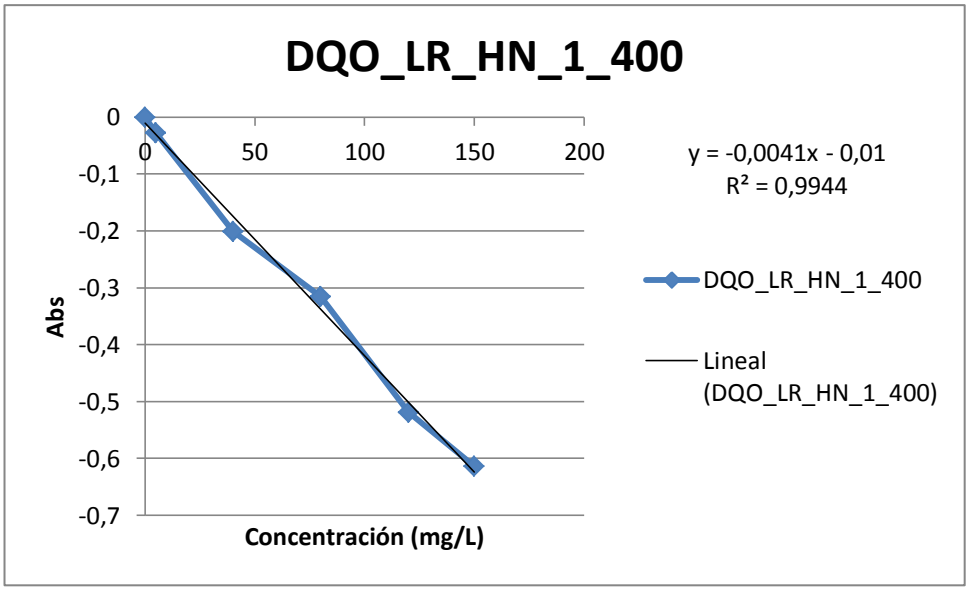
400 nm

Cuadro B - 1 Absorbancias de prueba a 400 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,027	-0,007	0,009	-0,008
40	-0,201	-0,175	-0,178	-0,185
80	-0,315	-0,329	-0,332	-0,325
120	-0,519	-0,513	-0,494	-0,509
150	-0,614	-0,615	-0,624	-0,618
Corre=	0,9944	0,9984	0,9974	0,9980
m=	-0,0041	-0,0042	-0,0042	-0,0042
b=	-0,0100	0,0026	0,0083	0,0003

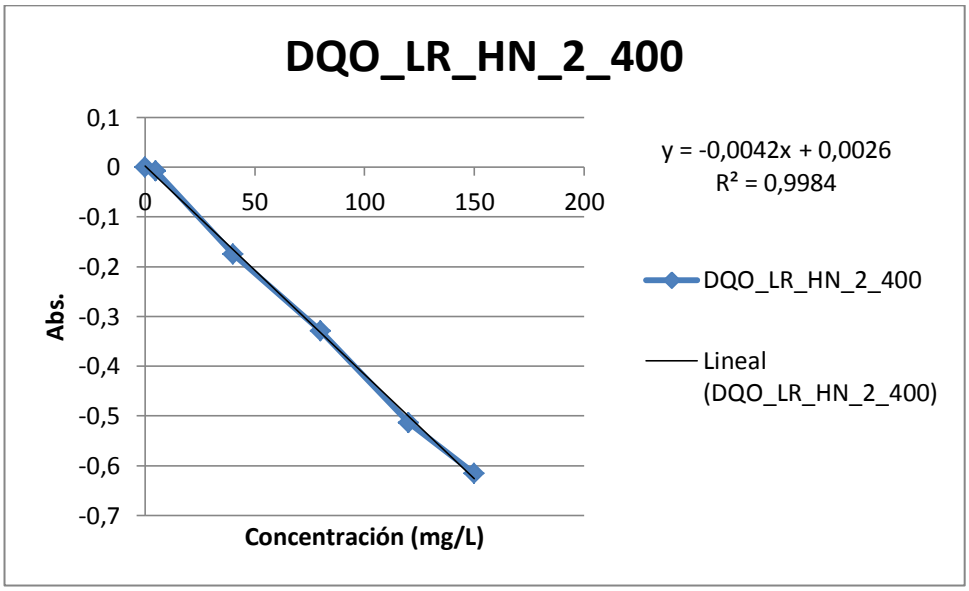
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 1 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 1.



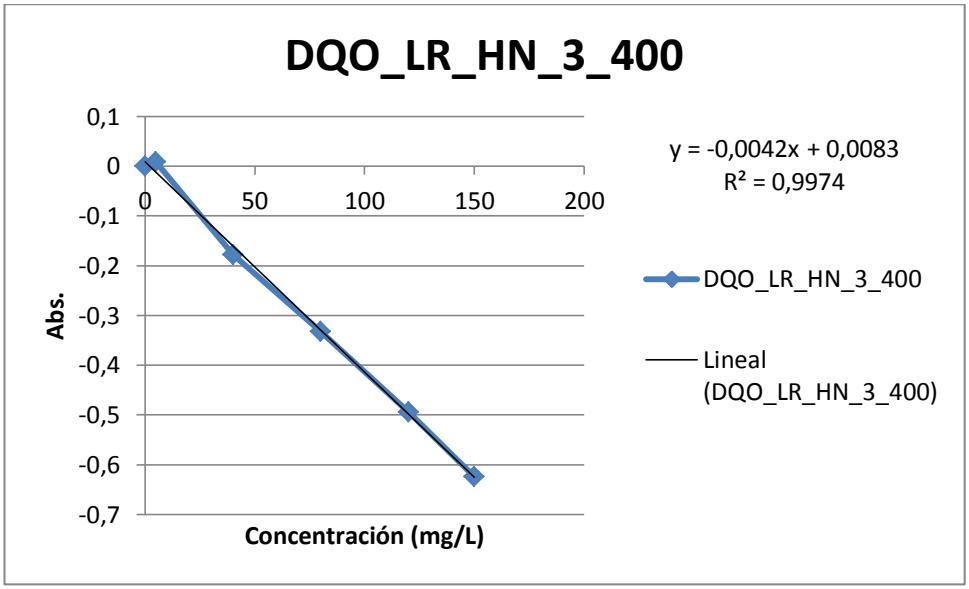
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 2 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 2.



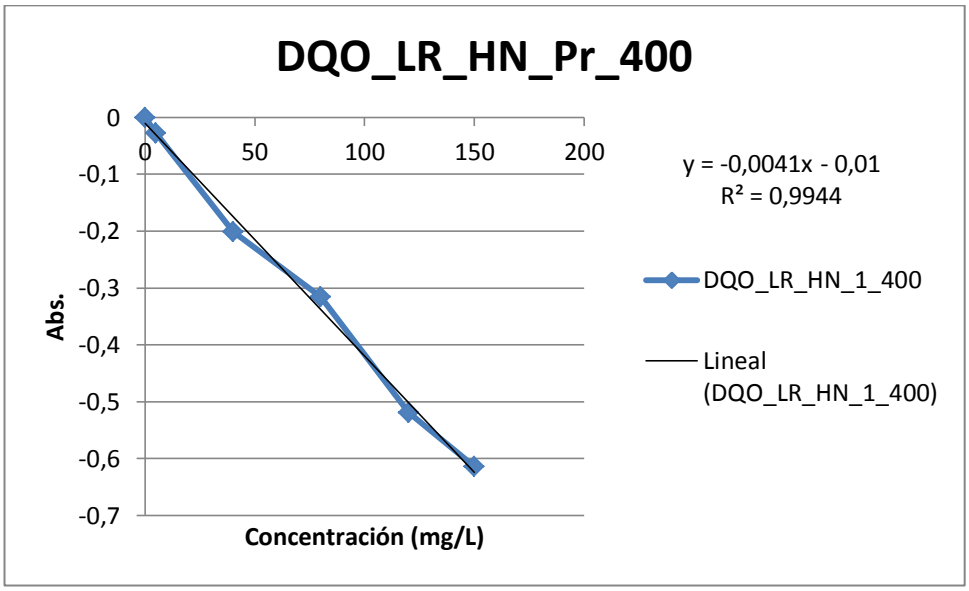
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 3 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva 3.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 4 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 400 nm, curva promedio.



Elaborado por: Juan Jácome

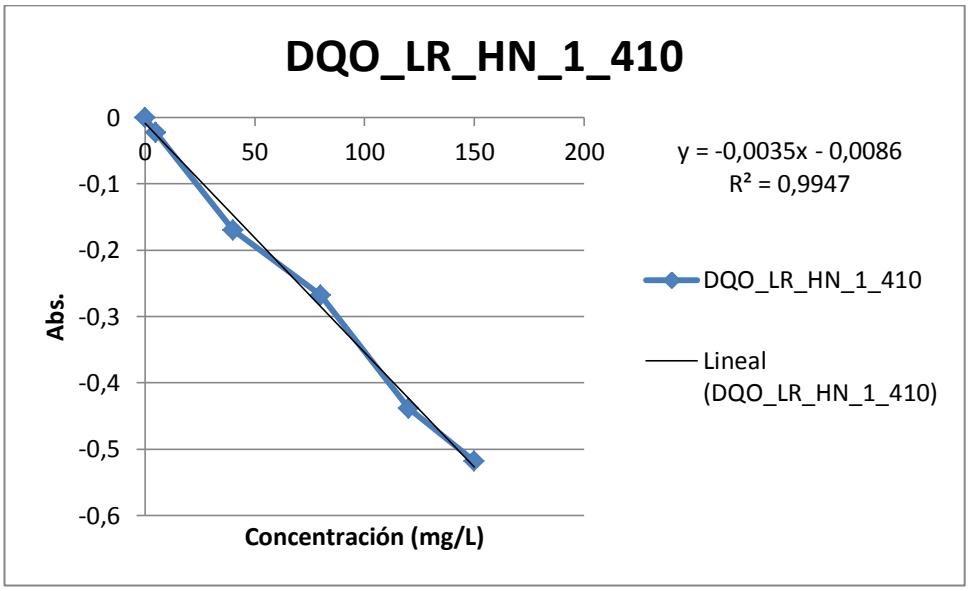
410 nm

Cuadro B - 2 Absorbancias de prueba a 410 nm.

Concentración (mg/L)	Abs.			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,022	-0,005	-0,008	-0,012
40	-0,170	-0,148	-0,151	-0,156
80	-0,268	-0,275	-0,281	-0,275
120	-0,438	-0,432	-0,418	-0,429
150	-0,518	-0,518	-0,529	-0,522
Corre=	0,995	0,998	0,999	0,998
m=	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004
b=	-0,009	0,003	0,001	-0,002

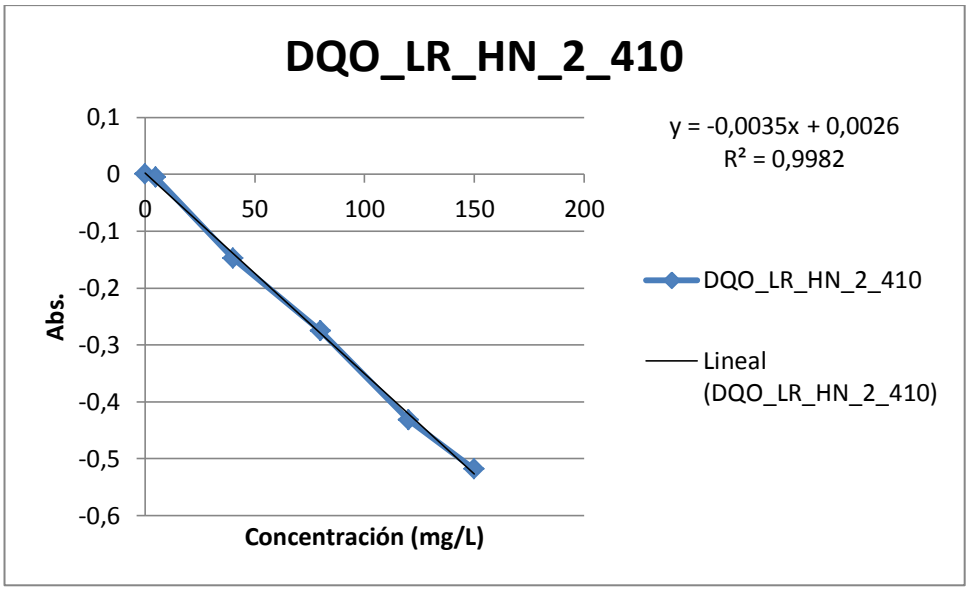
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 5 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 1.



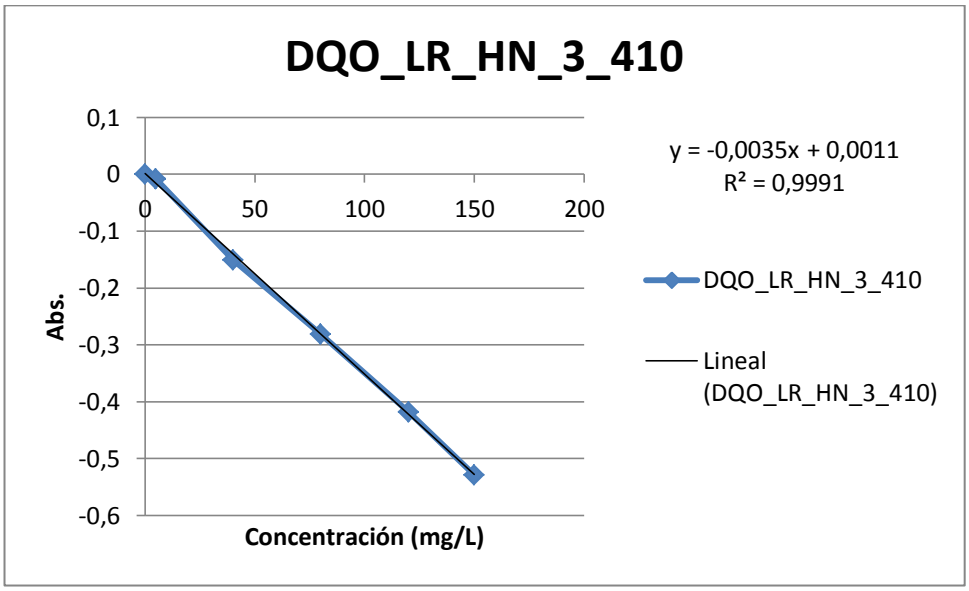
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 6 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 2.



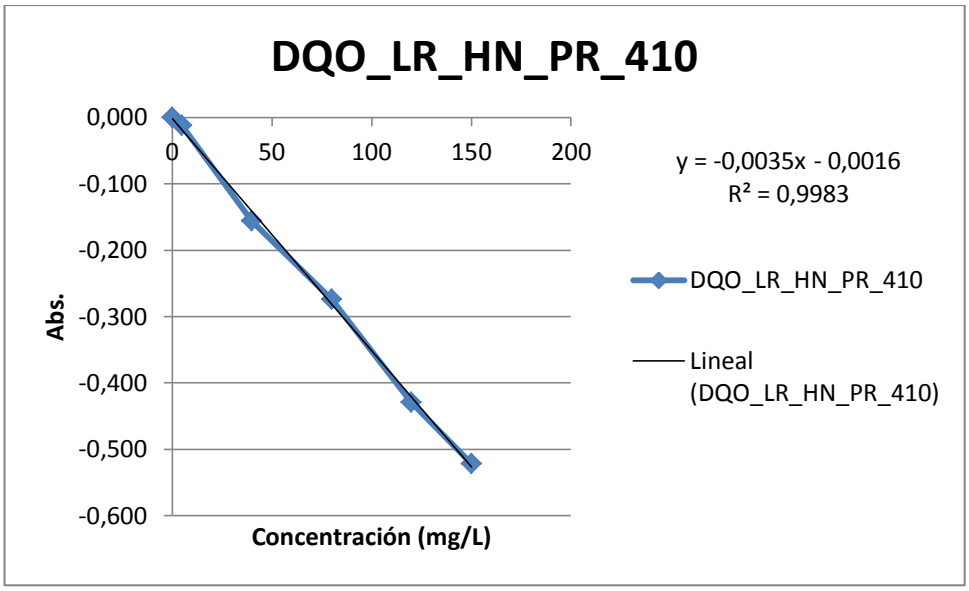
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 7 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva 3.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 8 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 410 nm, curva promedio.



Elaborado por: Juan Jácome

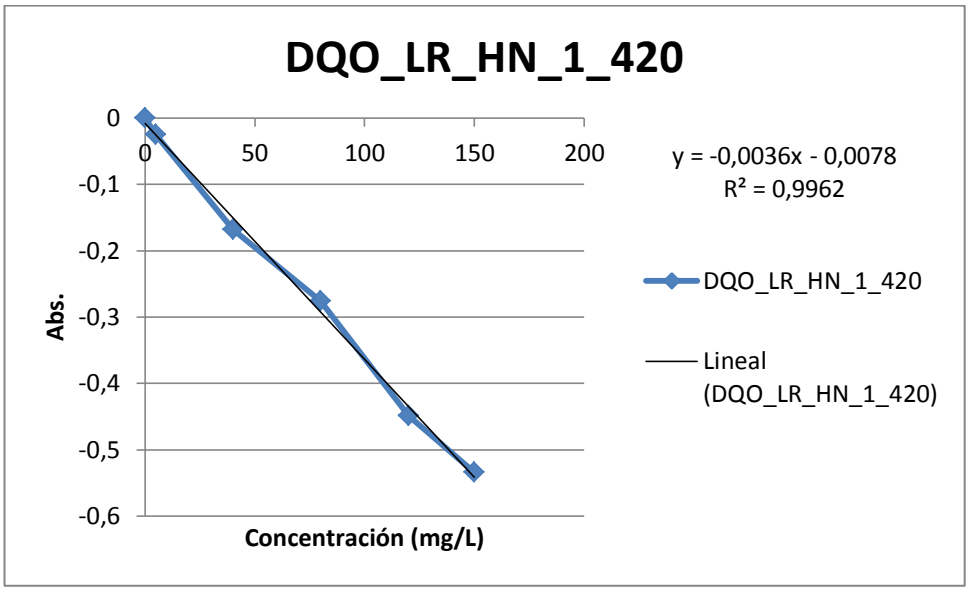
420 nm

Cuadro B - 3 Absorbancias de prueba a 420 nm.

Concentración (mg/L)	Abs.			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,025	-0,005	-0,008	-0,013
40	-0,168	-0,150	-0,155	-0,158
80	-0,276	-0,283	-0,289	-0,283
120	-0,449	-0,445	-0,431	-0,442
150	-0,534	-0,531	-0,542	-0,536
Corre=	0,996	0,998	0,999	0,999
m=	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004
b=	-0,008	0,003	0,001	-0,001

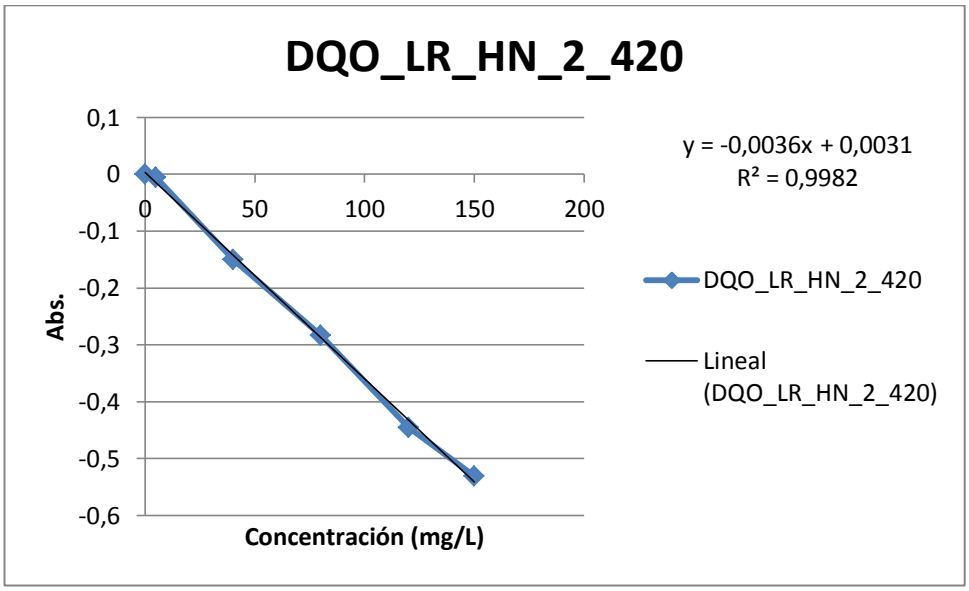
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 9 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 1.



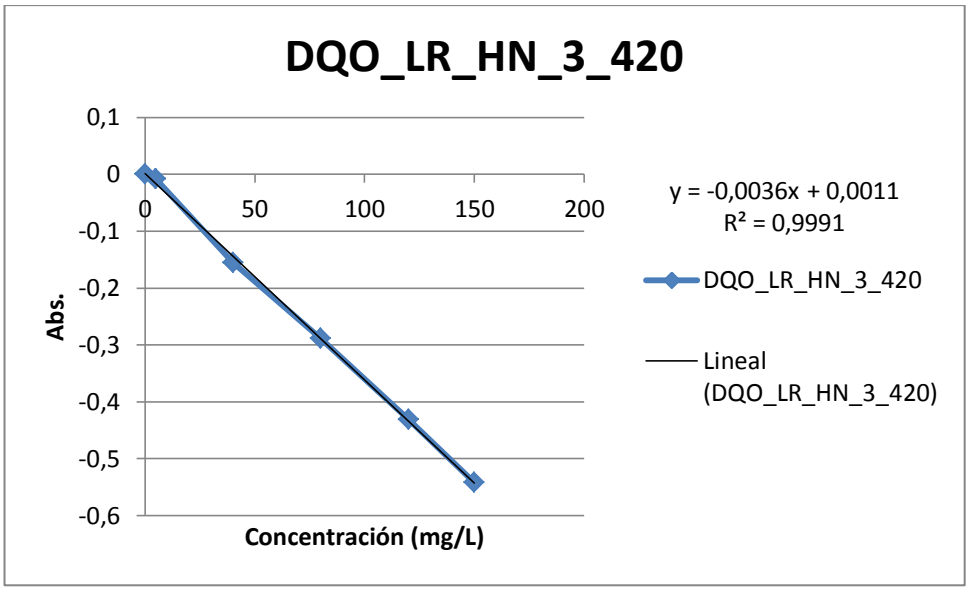
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 10 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 2.



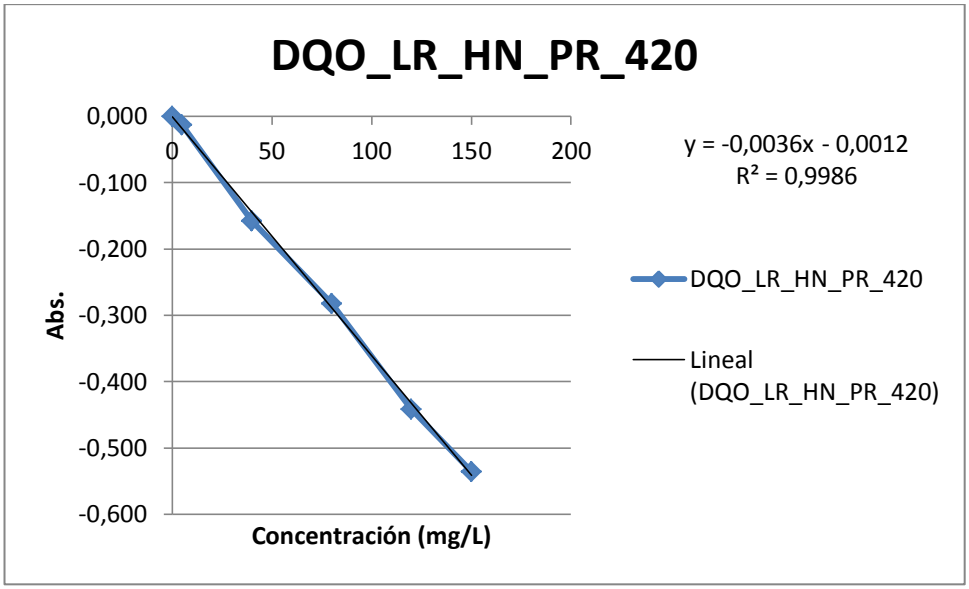
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 11 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva 3.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 12 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 420 nm, curva promedio.



Elaborado por: Juan Jácome

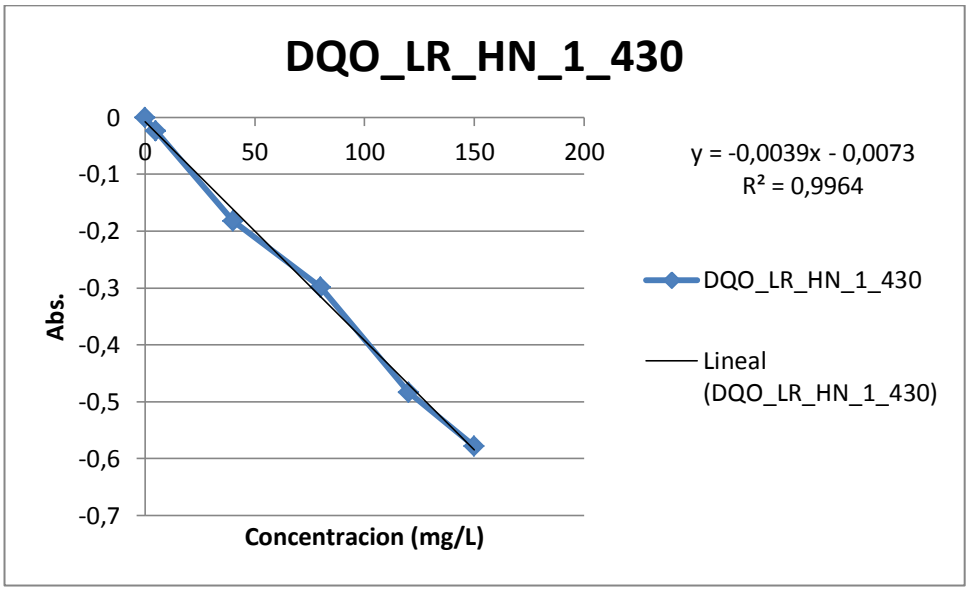
430 nm

Cuadro B - 4 Absorbancias de prueba a 430 nm.

Concentración (mg/L)	Abs.			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,024	-0,008	0,009	-0,008
40	-0,182	-0,163	-0,167	-0,171
80	-0,298	-0,307	-0,311	-0,305
120	-0,483	-0,481	-0,465	-0,476
150	-0,578	-0,575	-0,585	-0,579
Corre=	0,996	0,998	0,997	0,998
m=	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004
b=	-0,007	0,002	0,008	0,001

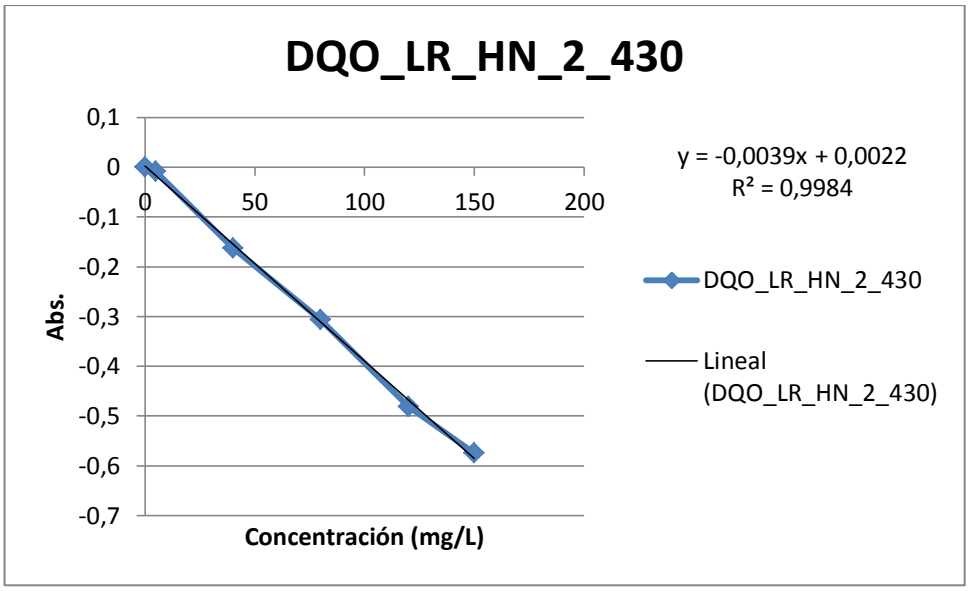
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 13 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 1.



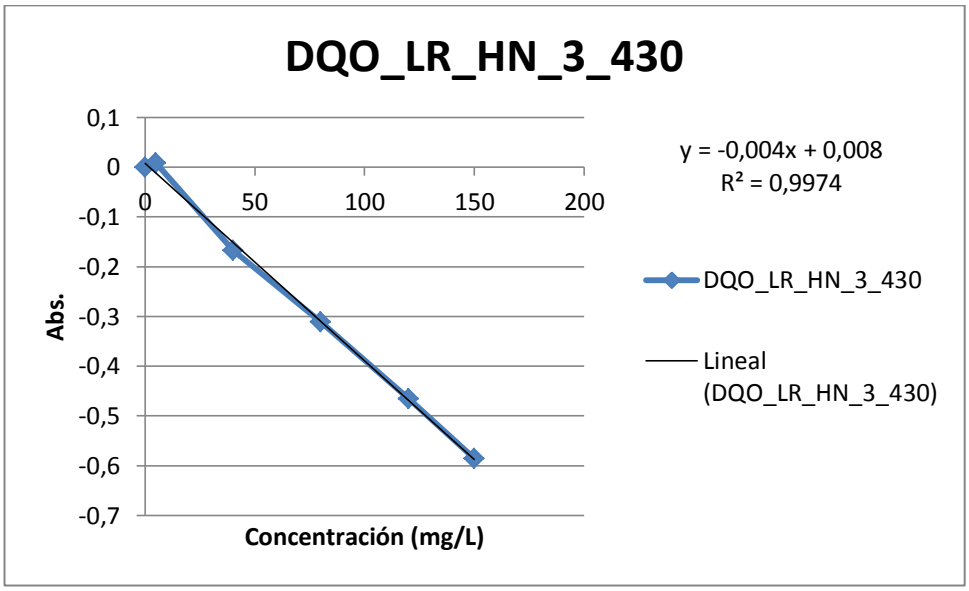
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 14 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 2.



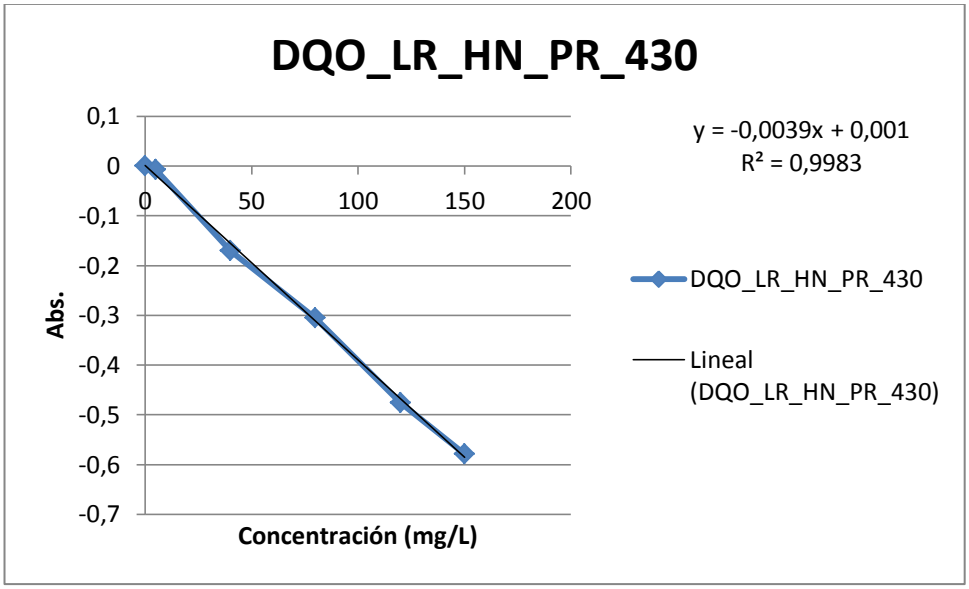
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 15 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva 3.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 16 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 430 nm, curva promedio.



Elaborado por: Juan Jácome

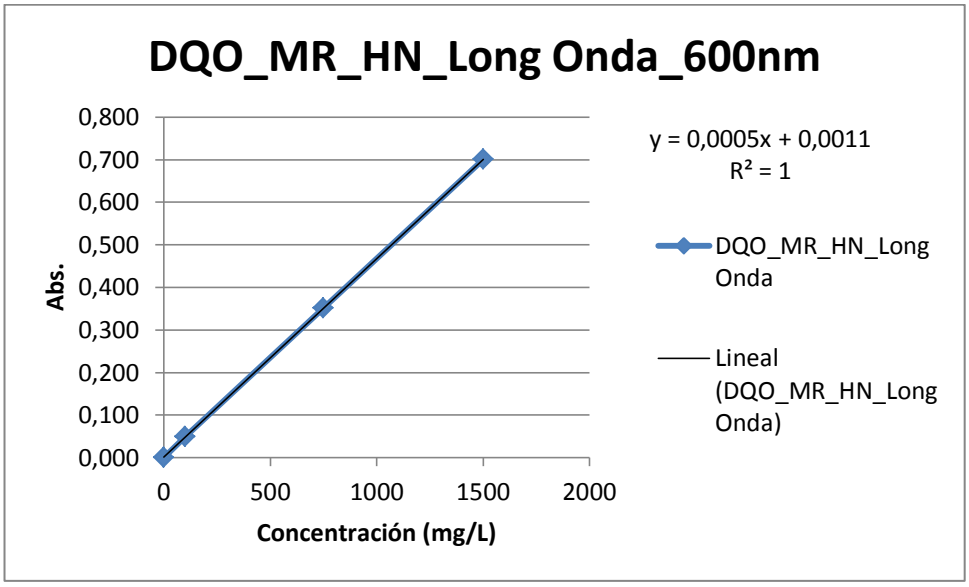
Pruebas preliminares DQO – MR

Cuadro B - 5 Absorbancias de prueba desde 600 nm hasta 630 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancias a longitudes de onda			
	600 nm	610 nm	620 nm	630 nm
0	0,000	0,002	0,002	0,002
100	0,049	0,051	0,049	0,044
750	0,351	0,351	0,340	0,309
1500	0,701	0,702	0,673	0,615
m=	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004
b=	0,0011	0,0029	0,0035	0,0026
Coefi Corre=	0,999991	0,999985	0,999981	0,999997
Error=	0,00001	0,00002	0,00002	0,00000

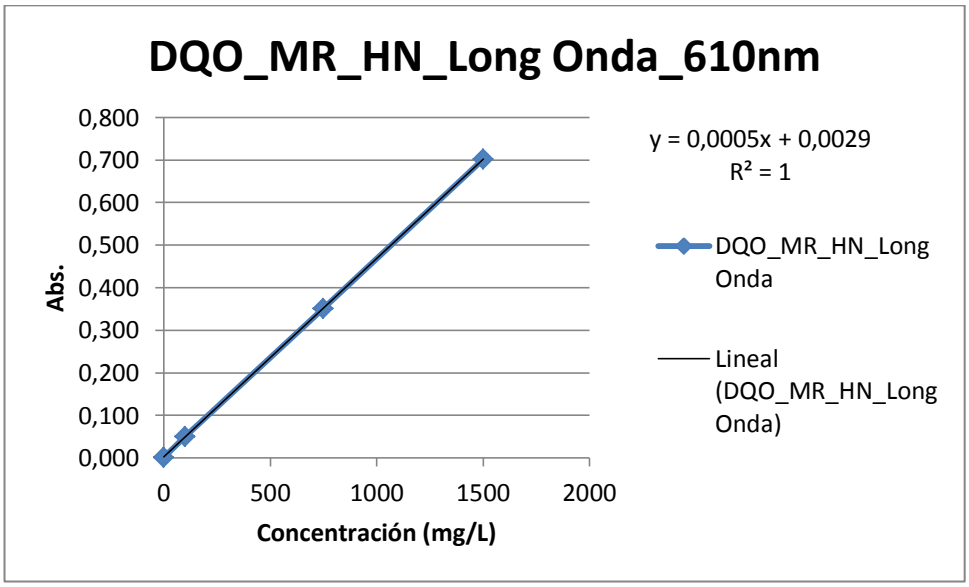
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 17 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 600 nm, MR.



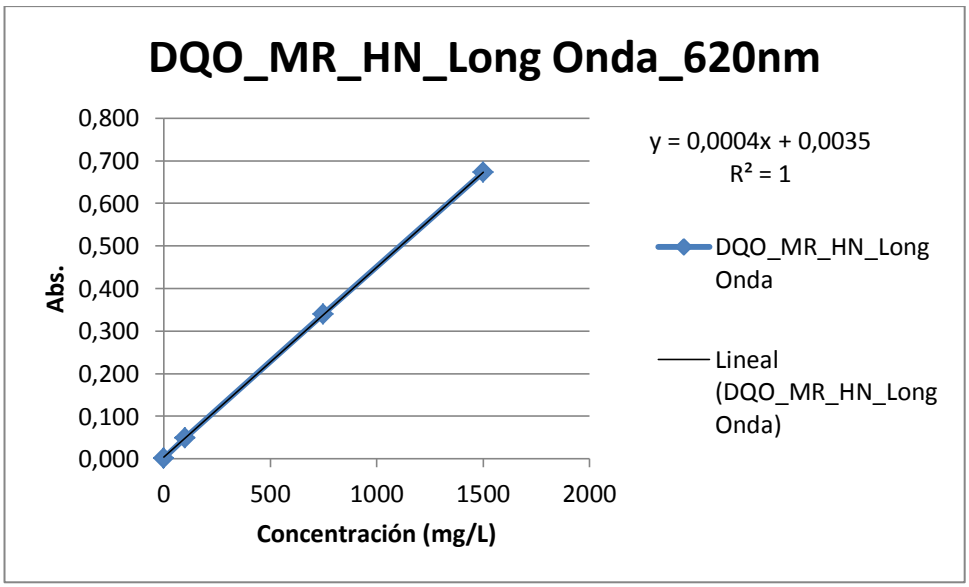
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 18 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 610 nm, MR.



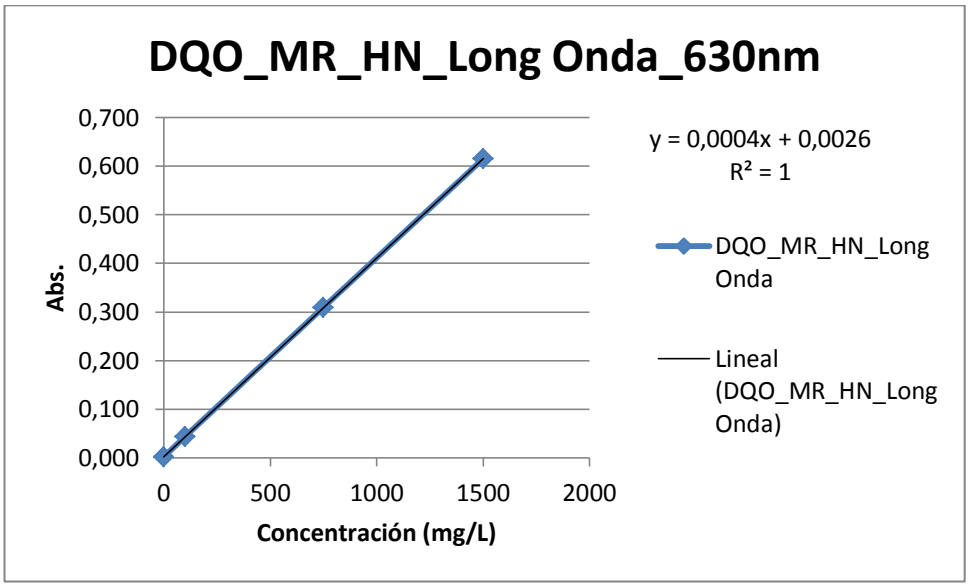
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 19 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 620 nm, MR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 20 Concentración (mg/L) vs Absorbancia a 630 nm, MR.



Elaborado por: Juan Jácome

Pruebas preliminares DQO – HR

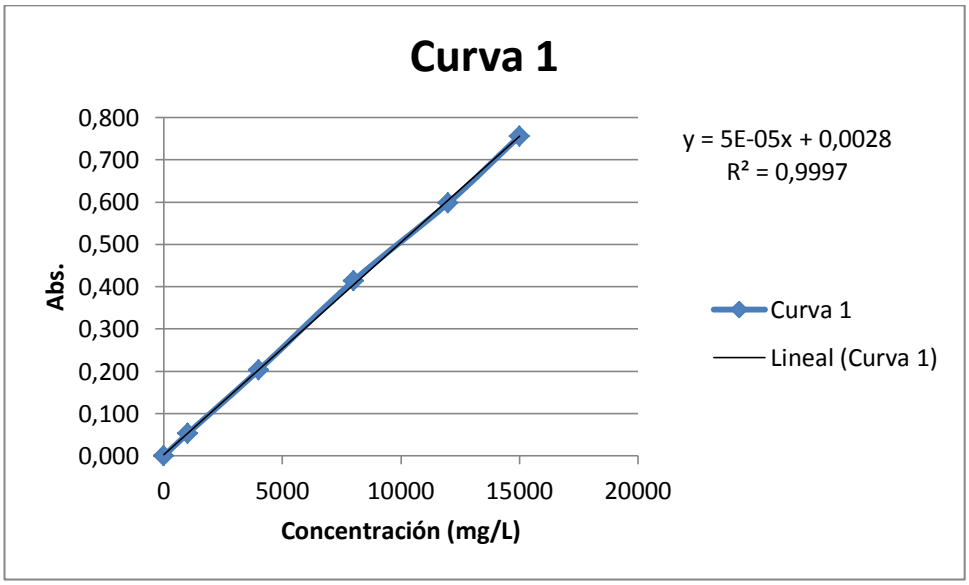
600 nm

Cuadro B - 6 Absorbancias de prueba a 600 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,053	0,049	0,052
4000	0,203	0,206	0,200
8000	0,414	0,395	0,396
12000	0,598	0,594	0,602
15000	0,756	0,729	0,730
m=	0,000050	0,000049	0,000049
b=	0,002800	0,003645	0,002945
Corre=	0,999671	0,999670	0,999559

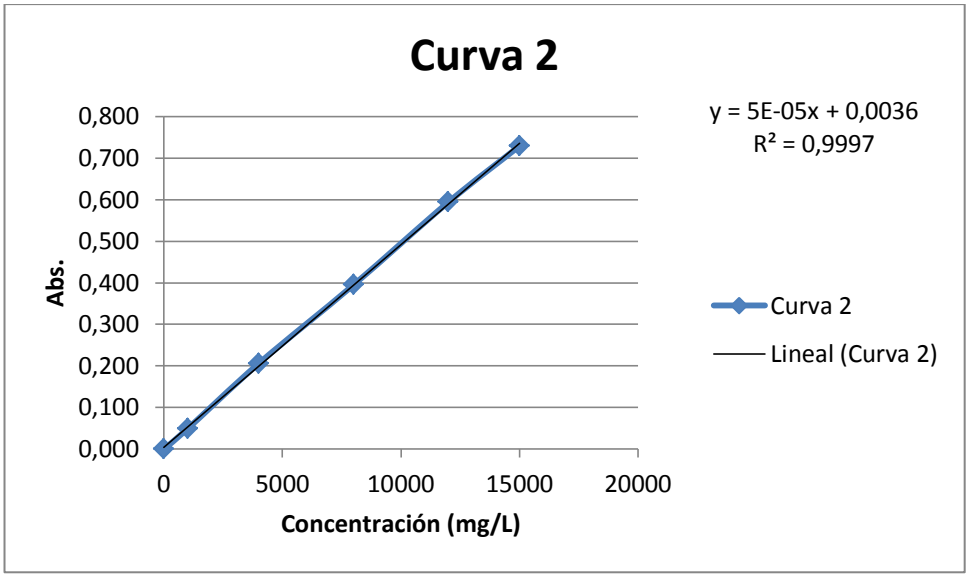
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 21 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 600 nm, HR.



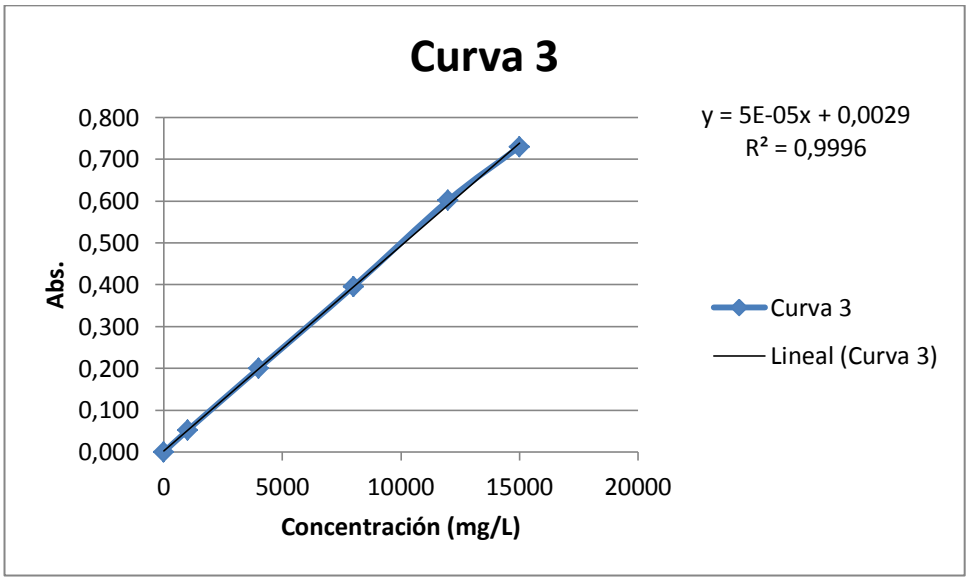
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 22 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 600 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 23 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 600 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

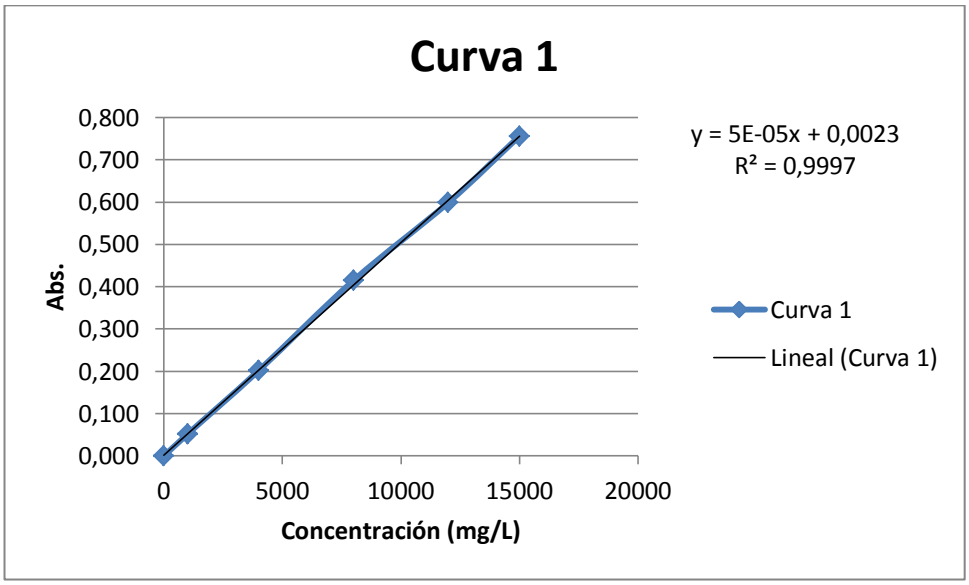
610 nm

Cuadro B - 7 Absorbancias de prueba a 610 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,052	0,049	0,053
4000	0,202	0,206	0,202
8000	0,415	0,396	0,398
12000	0,599	0,594	0,602
15000	0,756	0,729	0,730
m=	0,00005	0,00005	0,00005
b=	0,00225	0,00376	0,00408
Corre=	0,99965	0,99966	0,99954

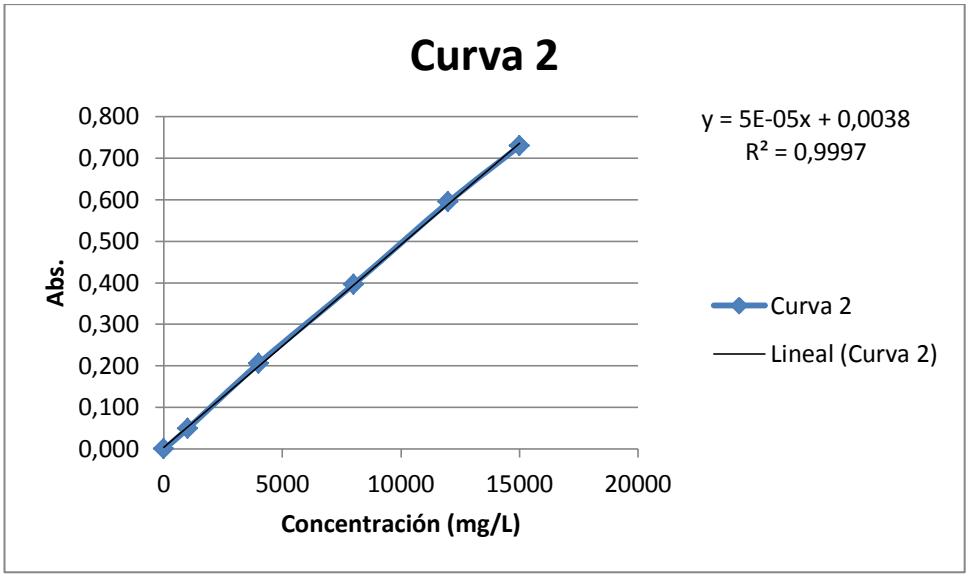
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 24 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 610 nm, HR.



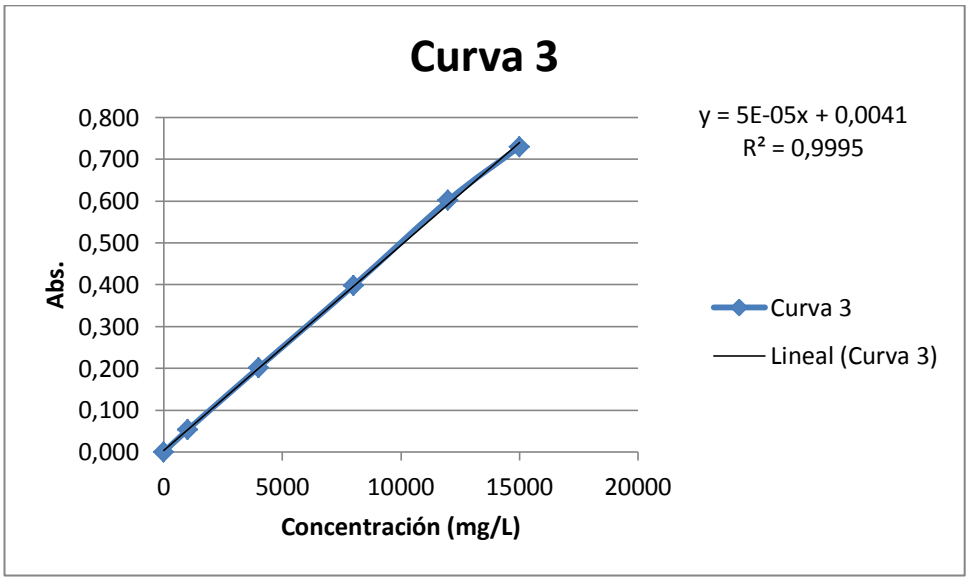
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 25 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 610 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 26 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 610 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

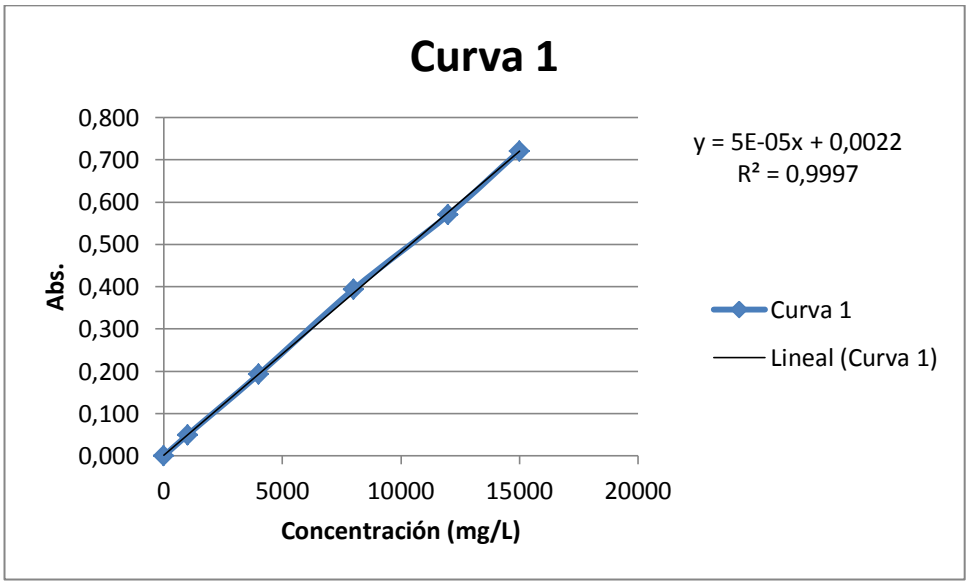
620 nm

Cuadro B - 8 Absorbancias de prueba a 620 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,050	0,049	0,050
4000	0,193	0,195	0,191
8000	0,394	0,376	0,378
12000	0,570	0,566	0,574
15000	0,721	0,693	0,697
m=	0,000048	0,000046	0,000047
b=	0,002218	0,004173	0,002964
Corre=	0,999695	0,959245	0,959703

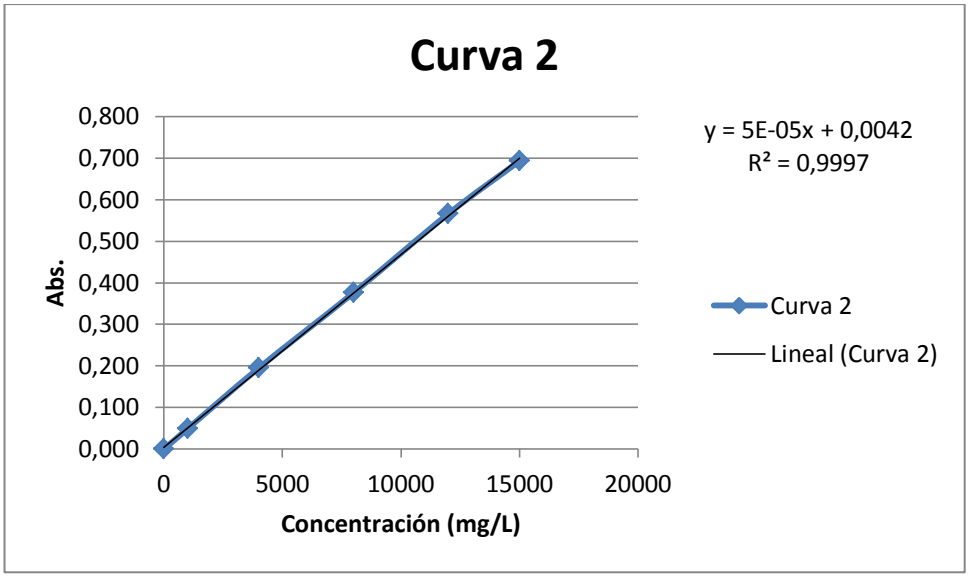
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 27 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 620 nm, HR.



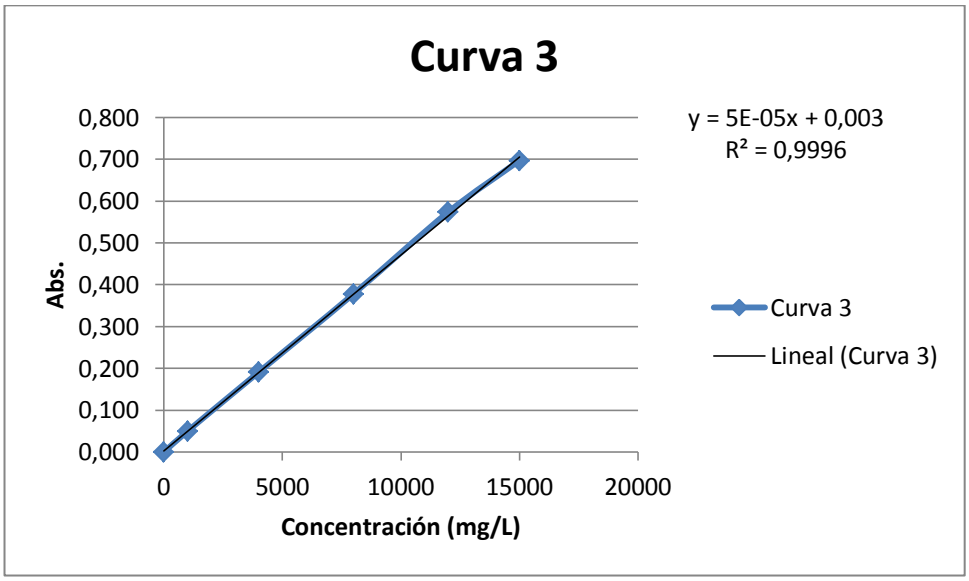
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 28 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 620 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 29 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 620 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

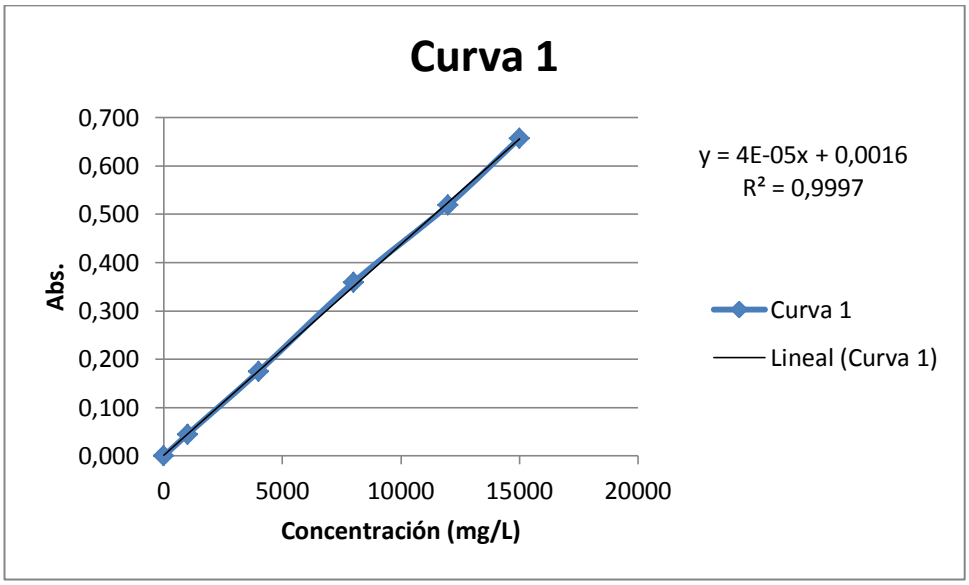
630 nm

Cuadro B - 9 Absorbancias de prueba a 630 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,045	0,043	0,046
4000	0,175	0,178	0,174
8000	0,359	0,343	0,344
12000	0,519	0,516	0,524
15000	0,657	0,632	0,637
m=	0,00004	0,00004	0,00004
b=	0,00159	0,00324	0,00252
Corre=	0,99968	0,99967	0,99963

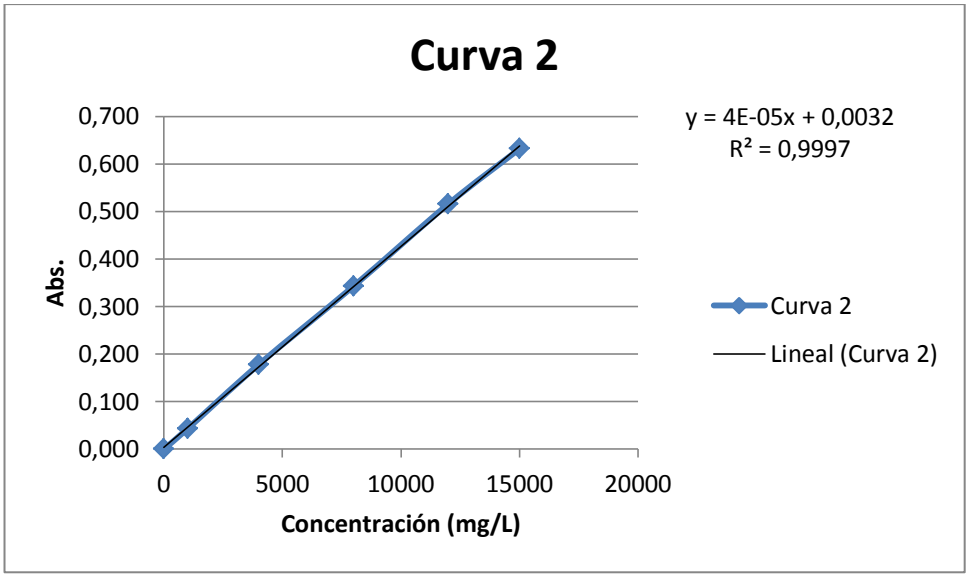
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 30 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 630 nm, HR.



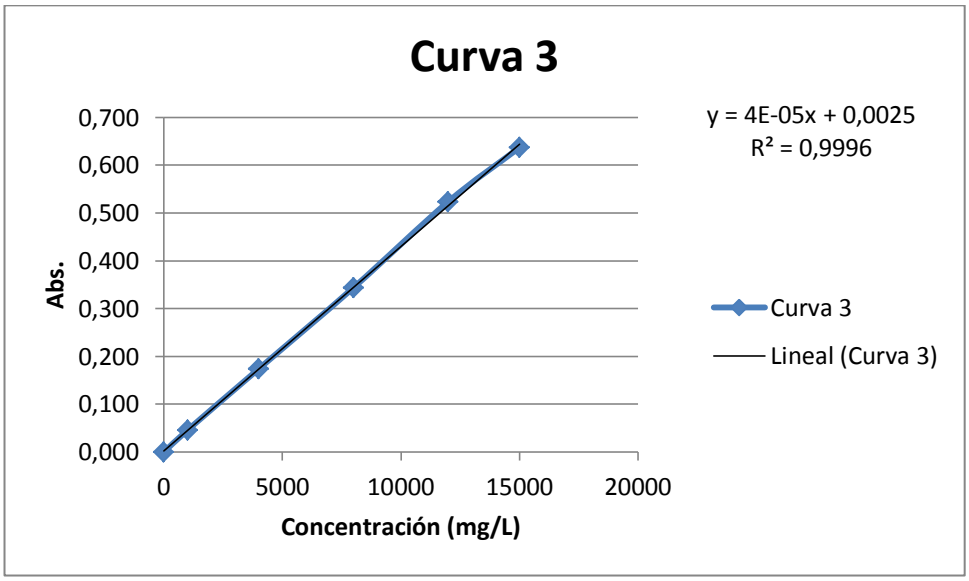
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 31 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 630 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 32 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 630 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

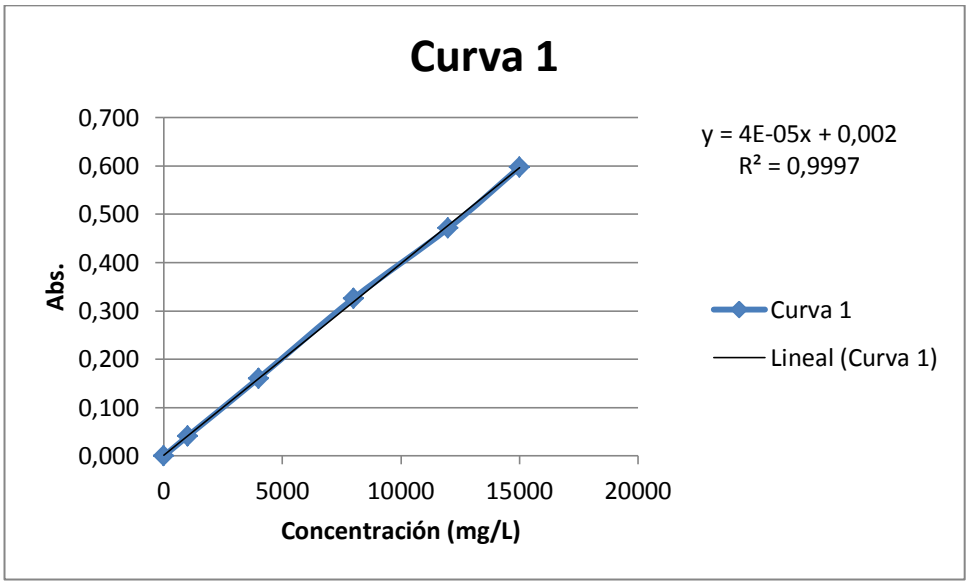
640 nm

Cuadro B - 10 Absorbancias de prueba a 640 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,041	0,039	0,042
4000	0,161	0,161	0,158
8000	0,326	0,313	0,312
12000	0,471	0,468	0,474
15000	0,597	0,575	0,579
m=	0,00004	0,00004	0,00004
b=	0,00200	0,00280	0,00230
Corre=	0,99967	0,99973	0,99974

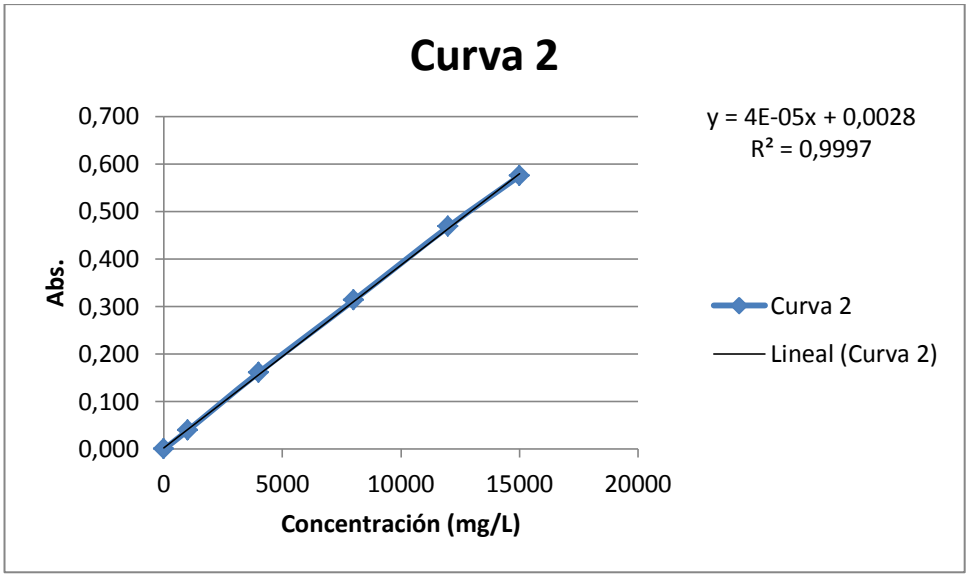
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 33 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 640 nm, HR.



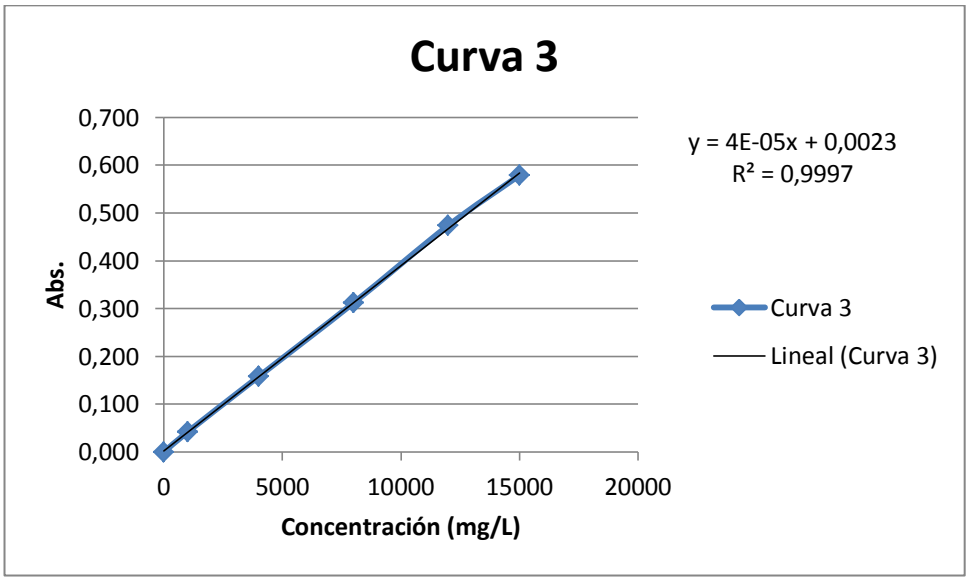
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 34 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 640 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 35 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 640 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

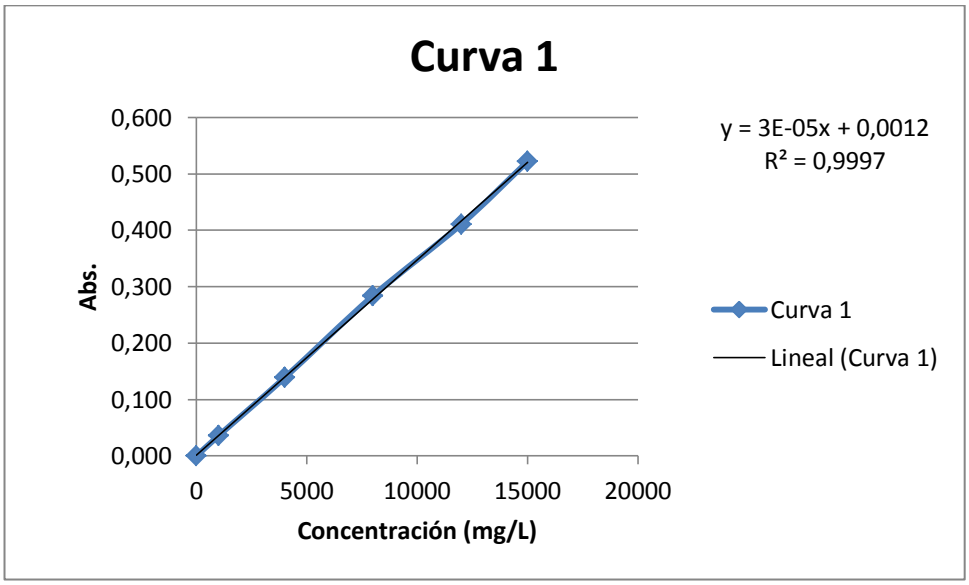
650 nm

Cuadro B - 11 Absorbancias de prueba a 650 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,036	0,034	0,037
4000	0,139	0,140	0,138
8000	0,284	0,272	0,275
12000	0,411	0,410	0,415
15000	0,522	0,503	0,504
m=	0,0000	0,0000	0,0000
b=	0,0012	0,0020	0,0026
Corre=	0,9997	0,9998	0,9996

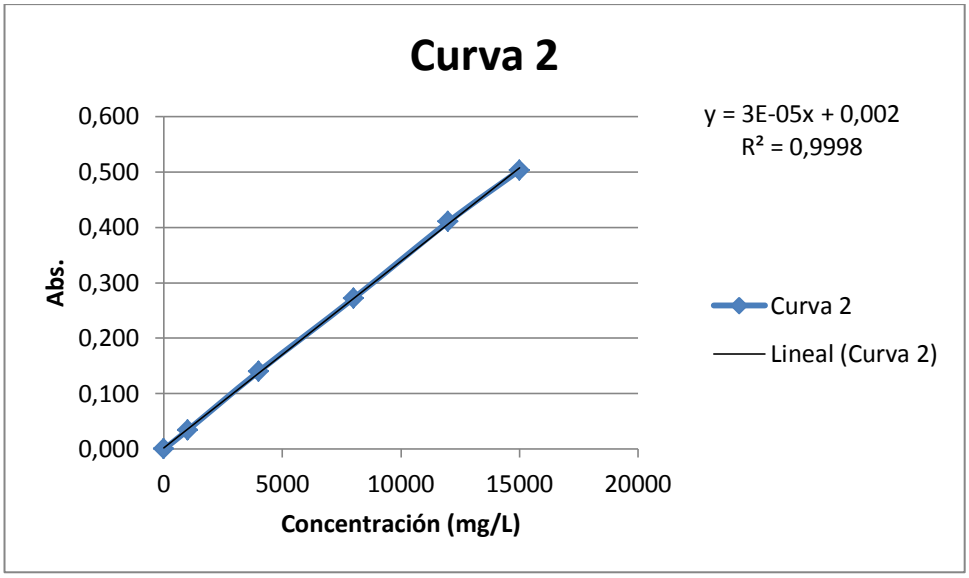
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 36 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 650 nm, HR.



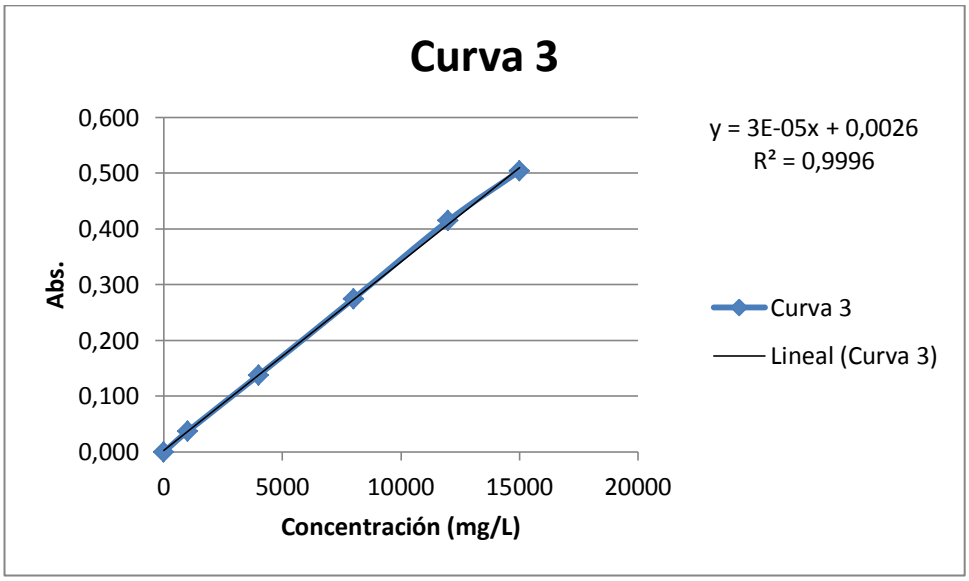
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 37 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 650 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 38 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 650 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

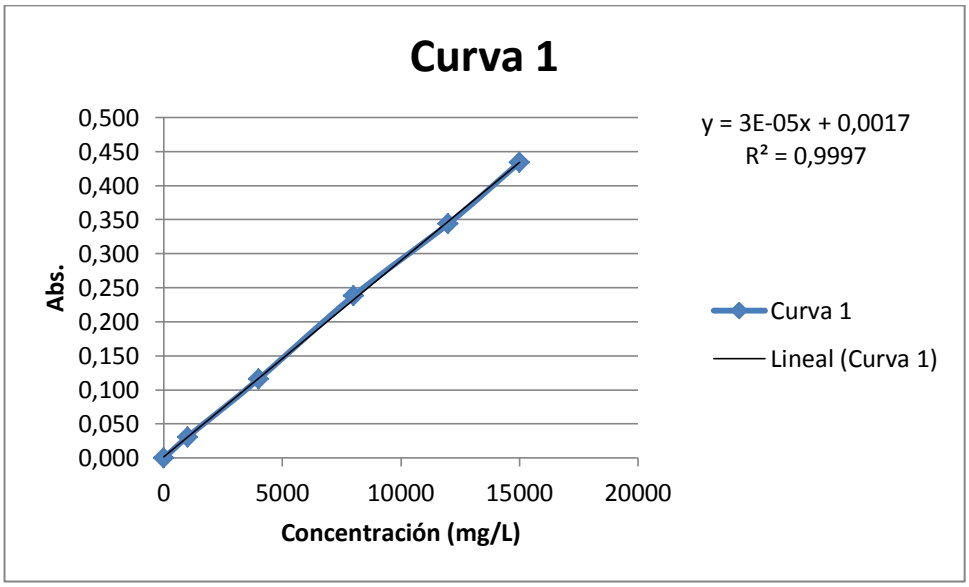
660 nm

Cuadro B - 12 Absorbancias de prueba a 660 nm en HR.

Concentración (mg/L)	Absorbancias		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0	0,000	0,000	0,000
1000	0,031	0,029	0,031
4000	0,116	0,119	0,115
8000	0,238	0,228	0,228
12000	0,344	0,343	0,347
15000	0,434	0,422	0,421
m=	0,000029	0,000028	0,000028
b=	0,001700	0,002227	0,001945
Corre=	0,999675	0,999734	0,999569

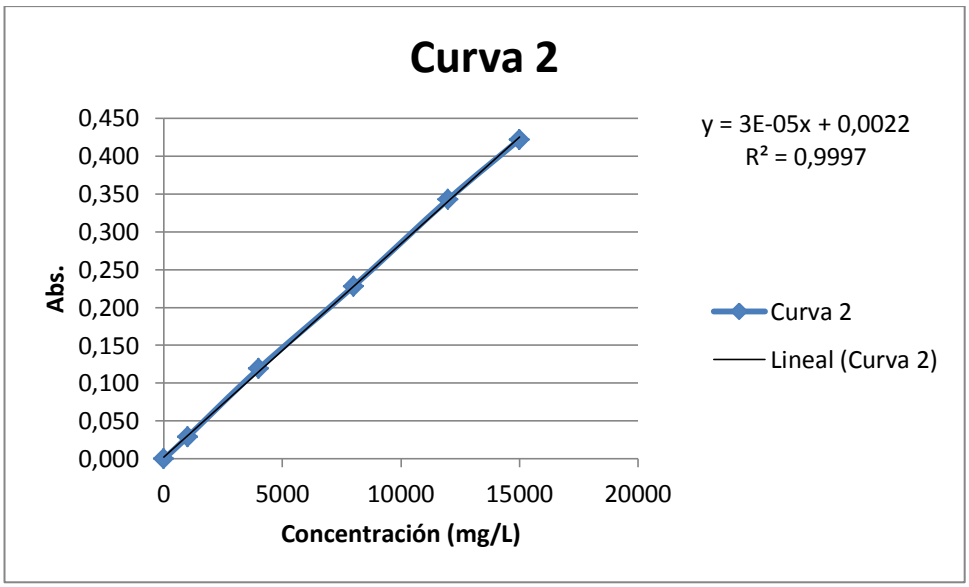
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 39 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 1 a 660 nm, HR.



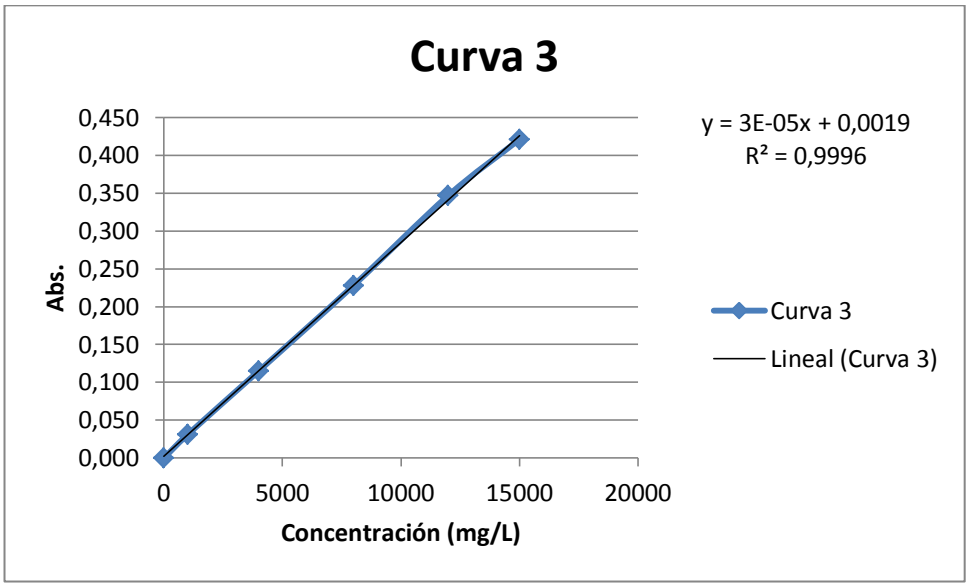
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 40 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 2 a 660 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 41 Concentración (mg/L) vs Absorbancia, curva 3 a 660 nm, HR.



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro B - 13 Coeficientes R2 a longitudes de onda desde 600 nm hasta 660nm.

R2	600	610	620	630	640	650	660
Curva 1	0,99967072	0,99965156	0,99969513	0,99967758	0,99966619	0,99968100	0,99967464
Curva 2	0,99967042	0,99966346	0,99968739	0,99966747	0,99972836	0,99975835	0,99973365
Curva 3	0,99955890	0,99953519	0,99959583	0,99962665	0,99973907	0,99957956	0,99956908

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro B - 14 Porcentajes de error en longitudes de onda desde 600 nm hasta 660 nm.

% Error	600	610	620	630	640	650	660
Curva 1	0,0329%	0,0348%	0,0305%	0,0322%	0,0334%	0,0319%	0,0325%
Curva 2	0,0330%	0,0337%	0,0313%	0,0333%	0,0272%	0,0242%	0,0266%
Curva 3	0,0441%	0,0465%	0,0404%	0,0373%	0,0261%	0,0420%	0,0431%

Elaborado por: Juan Jácome

Los cuadros B – 13 y B – 14 sirvieron para determinar la mejor longitud de onda y la peor longitud de onda comparando los coeficientes de determinación obtenidos en el barrido.

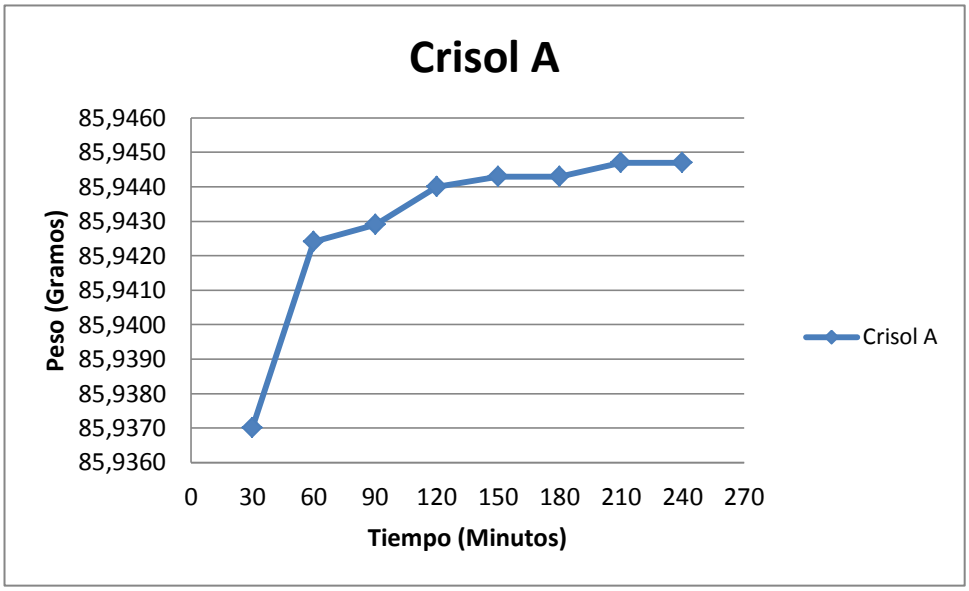
Pruebas preliminares Sólidos totales disueltos.

Cuadro B - 15 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada media hora.

Tiempo de enfriado (Min)	Peso (Gramos) Crisoles				
	A	B	C	D	E
30	85,9370	82,9230	89,4250	78,0480	90,8955
60	85,9424	82,9266	89,4306	78,0535	90,9009
90	85,9429	82,9280	89,4309	78,0544	90,9013
120	85,9440	82,9285	89,4319	78,0552	90,9024
150	85,9443	82,9290	89,4321	78,0553	90,9027
180	85,9443	82,9292	89,4324	78,0554	90,9030
210	85,9447	82,9292	89,4329	78,0560	90,9034
240	85,9447	82,9294	89,4329	78,0561	90,9034

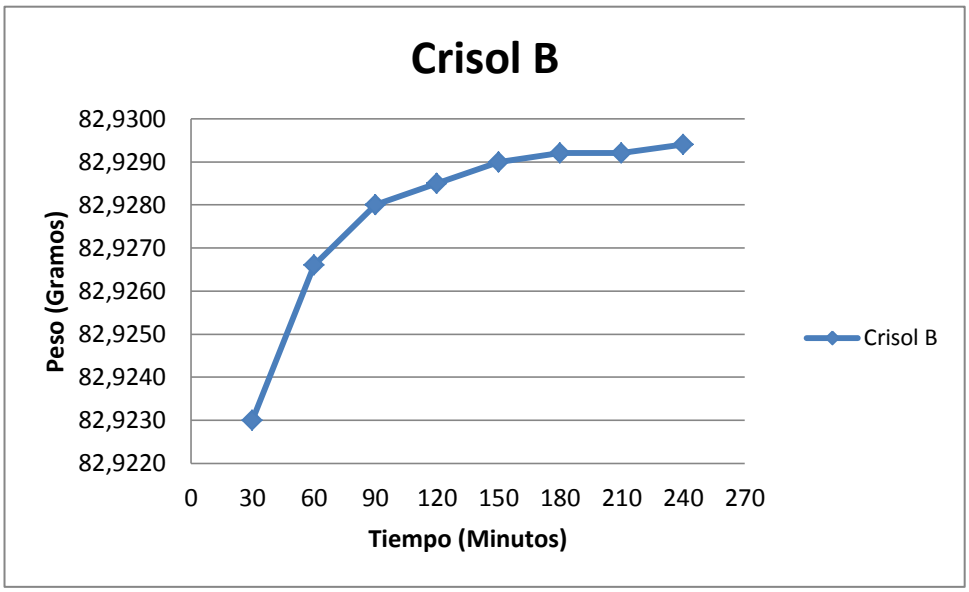
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 42 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol A.



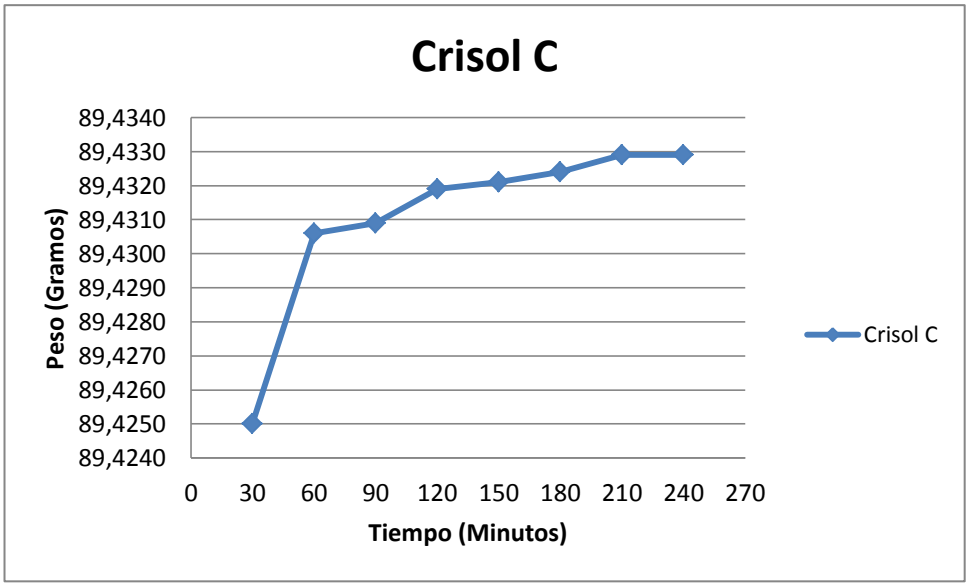
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 43 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol B.



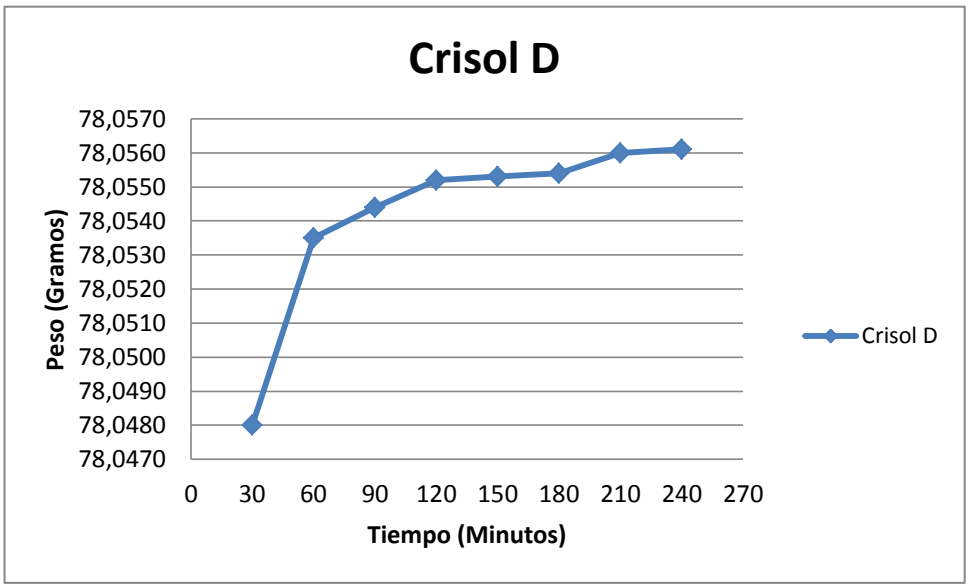
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 44 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol C.



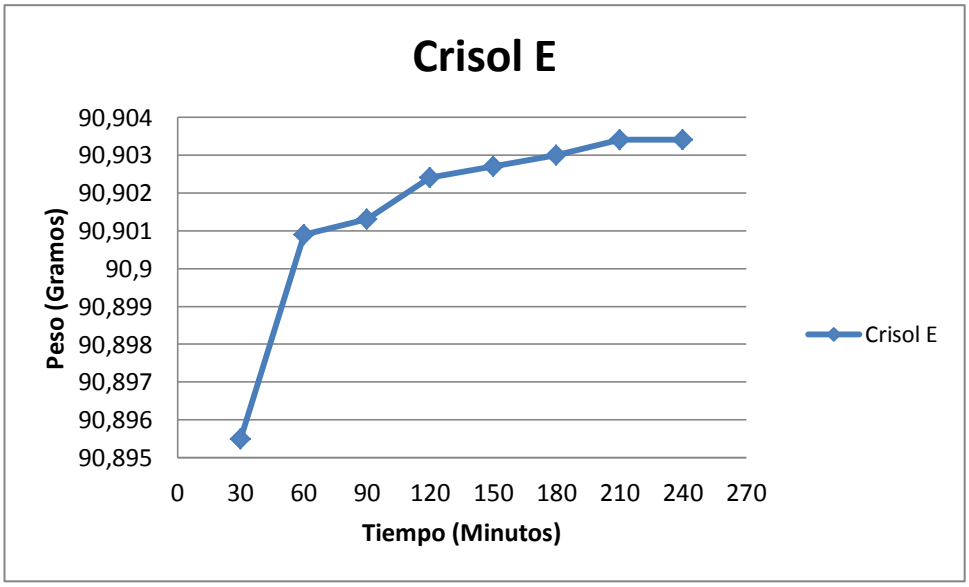
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 45 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol D.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 46 Tiempo de estabilización de peso cada media hora, crisol E.



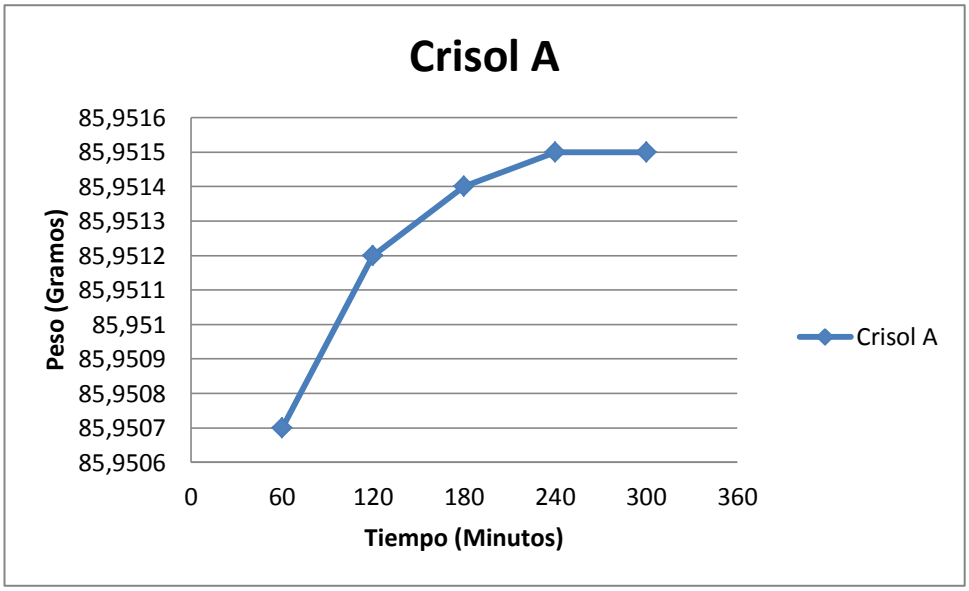
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro B - 16 Estabilización del peso de crisoles Fisherbrand 150 ml cada hora.

Tiempo de enfriado (Min.)	Peso (Gramos)				
	A	B	C	D	E
60	85,9507	82,9348	89,4385	78,0610	90,9101
120	85,9512	82,9354	89,4393	78,0619	90,9102
180	85,9514	82,9355	89,4395	78,0622	90,9107
240	85,9515	82,9355	89,4396	78,0624	90,9108
300	85,9515	82,9355	89,4396	78,0624	90,9108

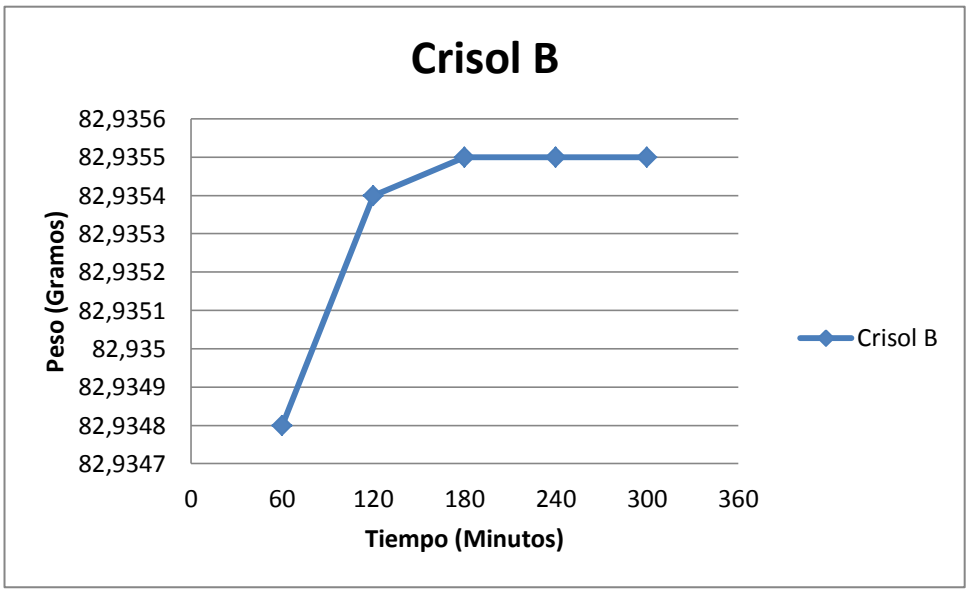
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 47 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol A.



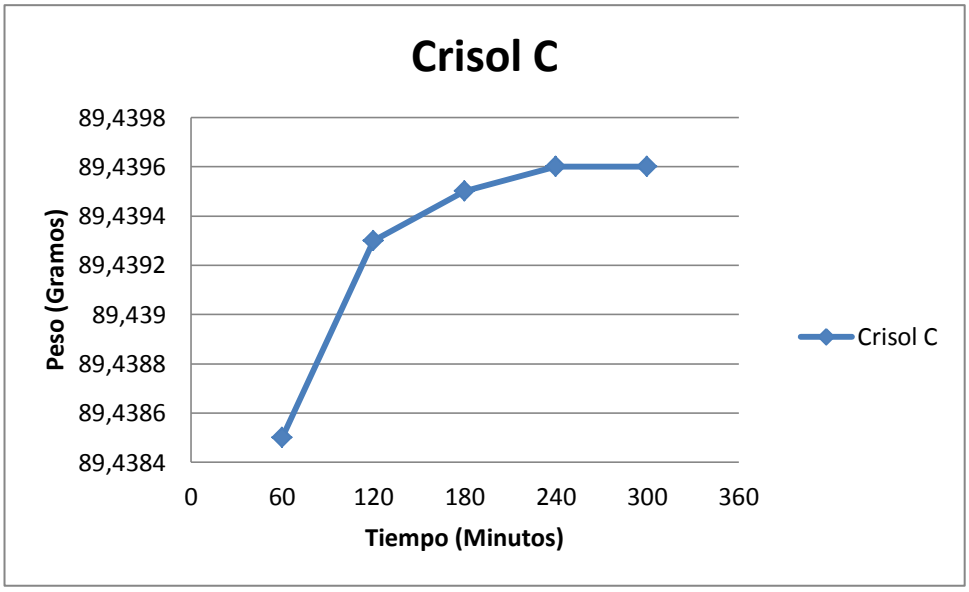
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 48 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol B.



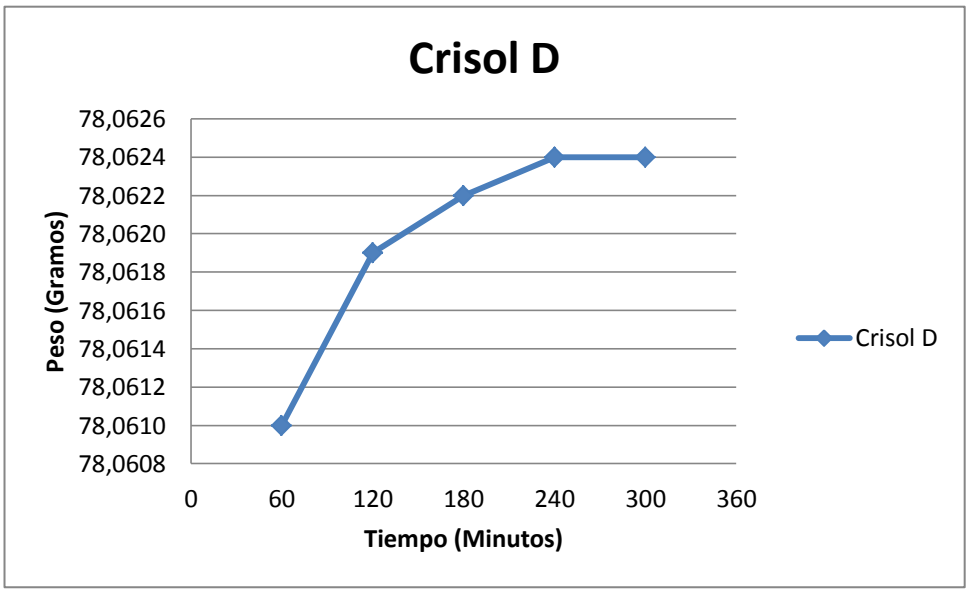
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 49 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol C.



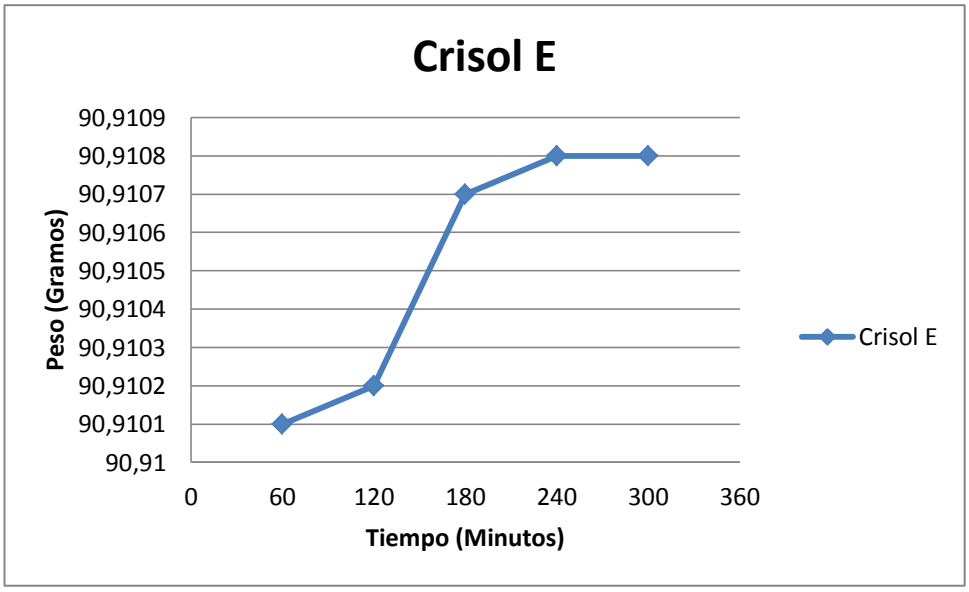
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 50 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol D.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 51 Tiempo de estabilización de peso cada hora, crisol E.



Elaborado por: Juan Jácome

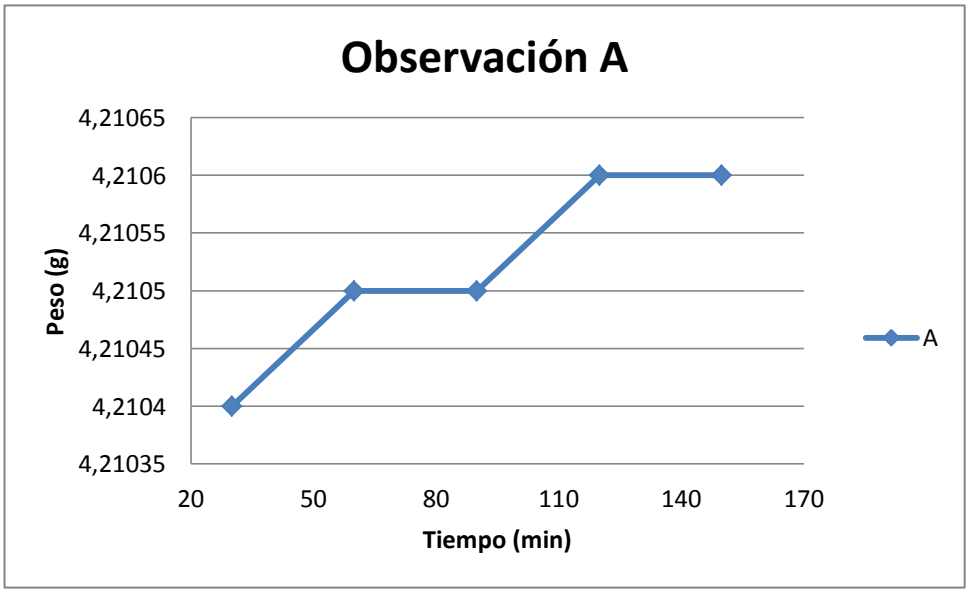
Pruebas preliminares Sólidos totales suspendidos.

Cuadro B - 17 Estabilización del peso de filtros AP40 + plato de aluminio cada media hora.

Tiempo (min)	Peso (Gramos) Membrana-plancha				
	A	B	C	D	E
30	4,2104	4,1975	3,9193	3,9205	3,7852
60	4,2105	4,1976	3,9196	3,9206	3,7853
90	4,2105	4,1977	3,9197	3,9206	3,7853
120	4,2106	4,1977	3,9197	3,9207	3,7853
150	4,2106	4,1977	3,9197	3,9207	3,7853

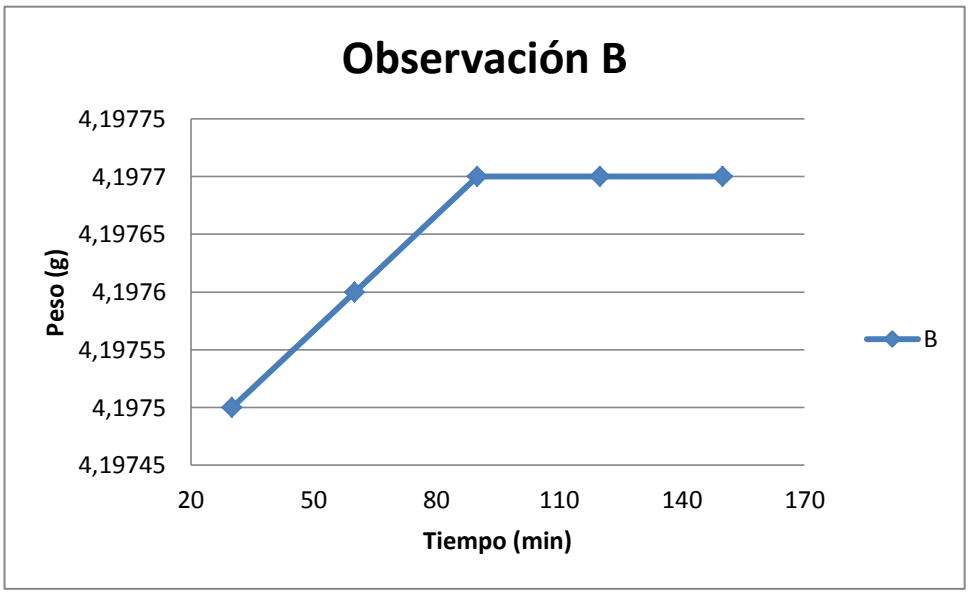
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 52 Estabilización de peso, filtro AP40, observación A.



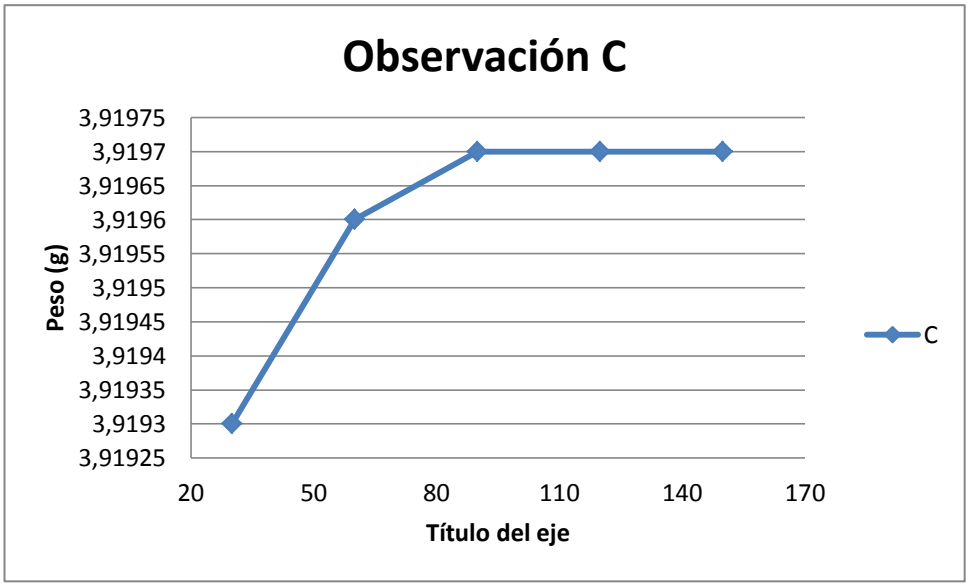
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 53 Estabilización de peso, filtro AP40, observación B.



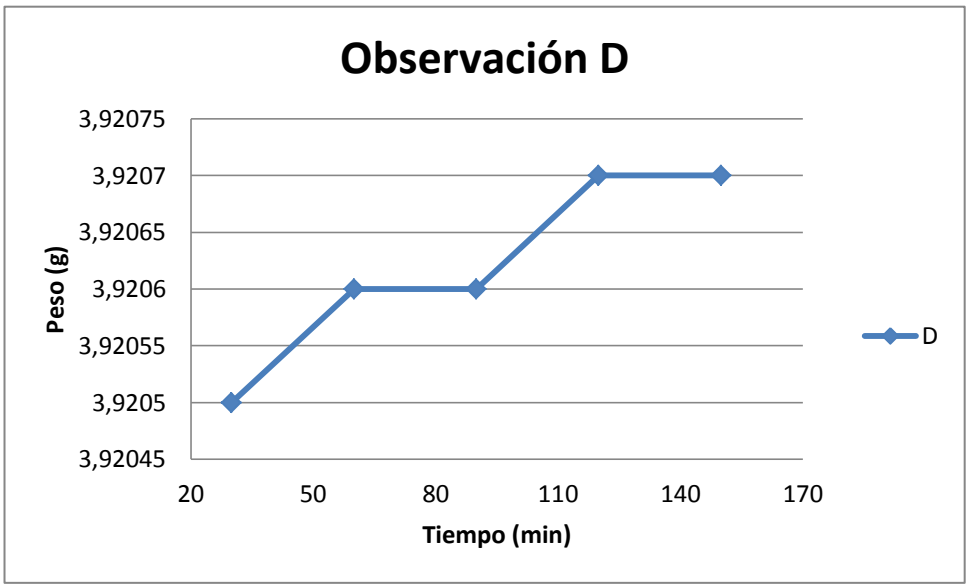
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 54 Estabilización de peso, filtro AP40, observación C.



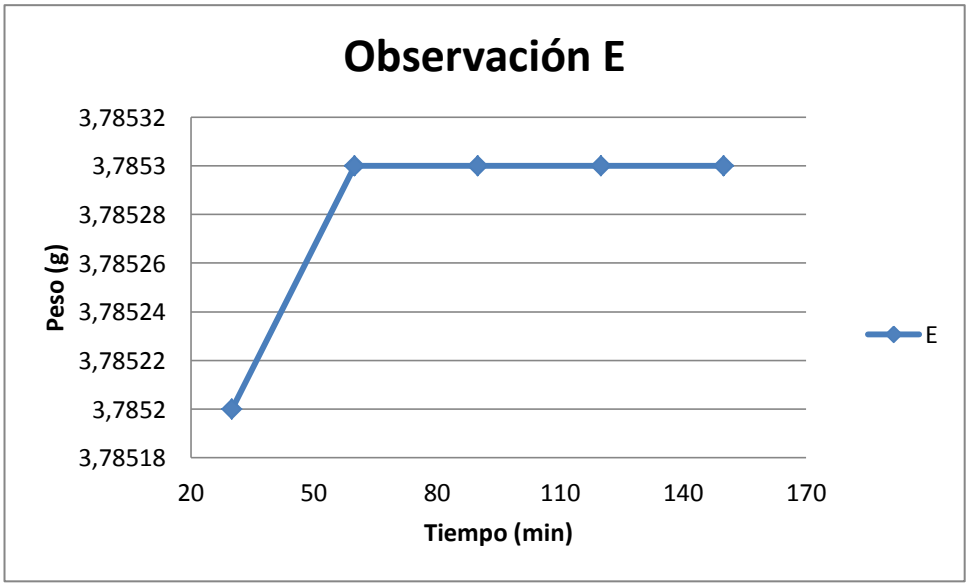
Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 55 Estabilización de peso, filtro AP40, observación D.



Elaborado por: Juan Jácome

Grafico B - 56 Estabilización de peso, filtro AP40, observación E.



Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO C

DATOS EXPERIMENTALES DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

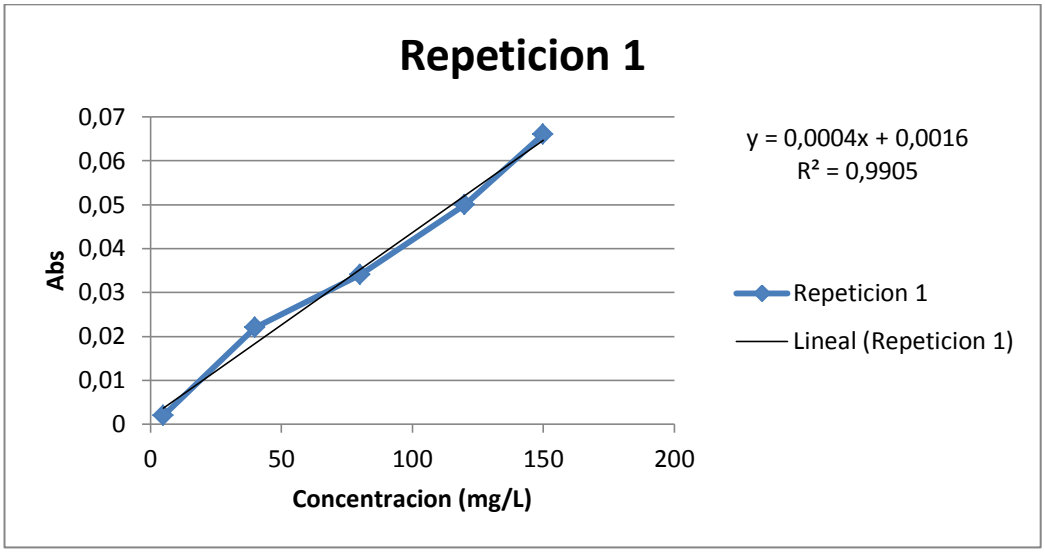
Rango Bajo (LR)

Cuadro C - 1 Curva 1, calibración rango bajo (LR).

Repetición 1	
Concentración (mg/L)	**Abs**
5	0,002
40	0,022
80	0,034
120	0,050
150	0,066

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 1 Curva 1, rango bajo (LR).



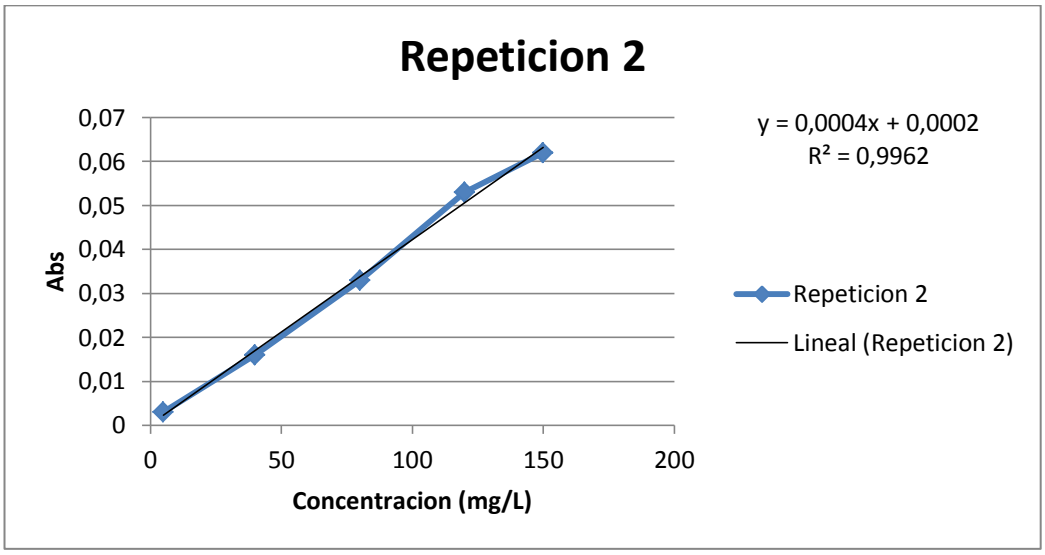
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 2 Curva 2, calibración rango bajo (LR).

Repetición 2	
Concentración (mg/L)	**Abs**
5	0,003
40	0,016
80	0,033
120	0,053
150	0,062

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 2 Curva 2, rango bajo (LR).



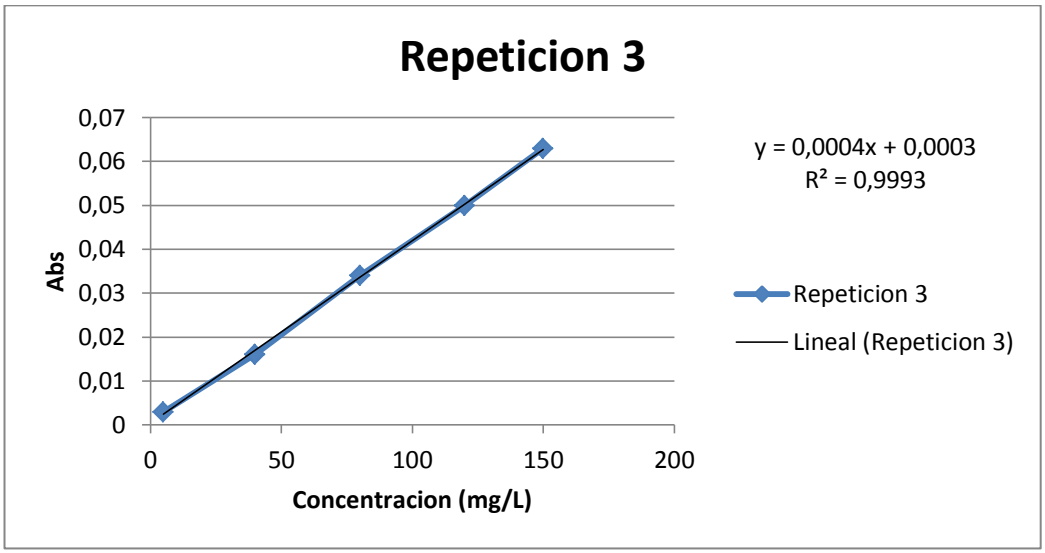
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 3 Curva 3, calibración rango bajo (LR).

Repetición 3	
Concentración (mg/L)	**Abs**
5	0,003
40	0,016
80	0,034
120	0,050
150	0,063

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 3 Curva 3, rango bajo (LR).



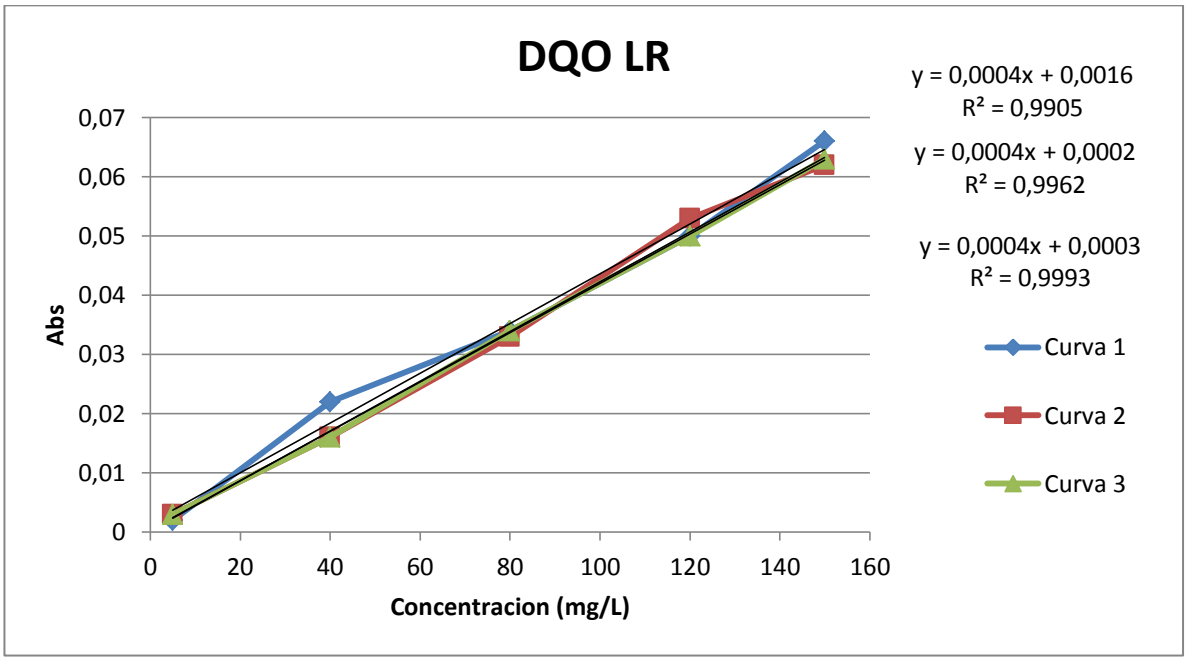
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 4 Curvas de calibración rango bajo (LR).

Concentración	Abs Curva1	Abs Curva2	Abs Curva 3	Promedio
5	0,002	0,003	0,003	0,003
40	0,022	0,016	0,016	0,018
80	0,034	0,033	0,034	0,034
120	0,05	0,053	0,05	0,051
150	0,066	0,062	0,063	0,064
m	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
b	0,0016	0,0002	0,0003	0,0007
r2=	0,9905	0,9962	0,9993	0,9997

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 4 Curvas de calibración, rango bajo (LR).



Elaborado por: Juan Jácome

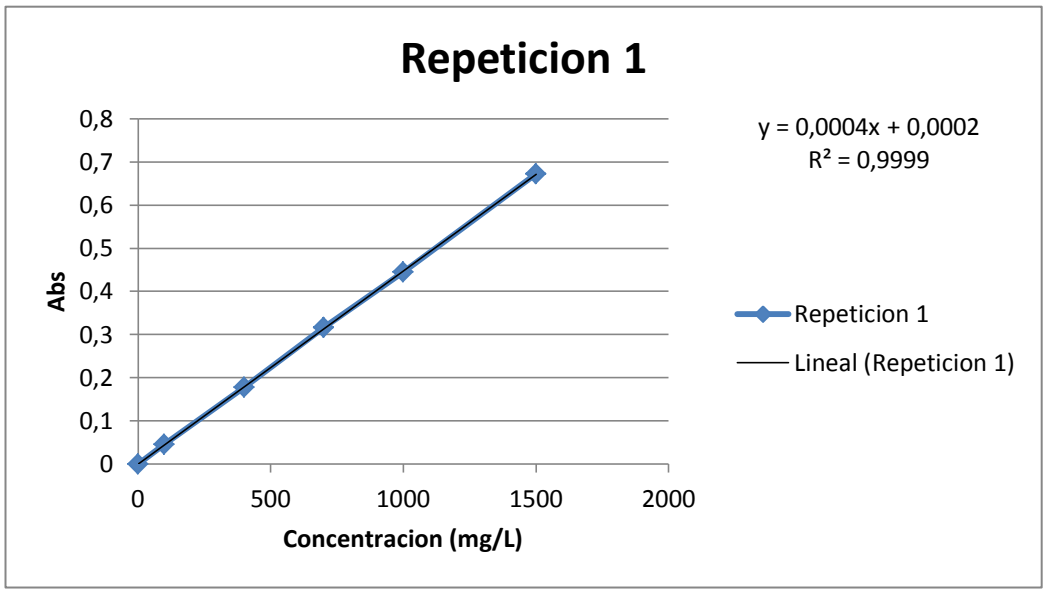
Rango Medio (MR)

Cuadro C - 5 Curva 1, calibración rango medio (MR).

Repetición 1	
Concentración (mg/L)	**Abs**
0	0
100	0,046
400	0,178
700	0,316
1000	0,445
1500	0,673

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 5 Curva 1, rango medio (MR).



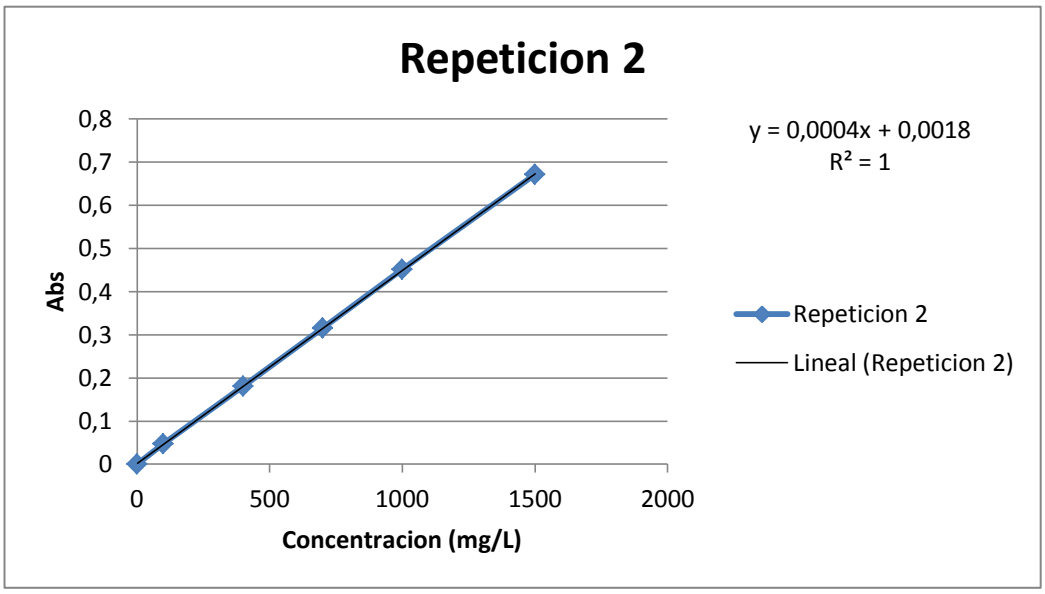
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 6 Curva 2, calibración rango medio (MR).

Repetición 2 Concentración (mg/L)	Abs
0	0
100	0,047
400	0,181
700	0,316
1000	0,451
1500	0,671

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 6 Curva 2, rango medio (MR).



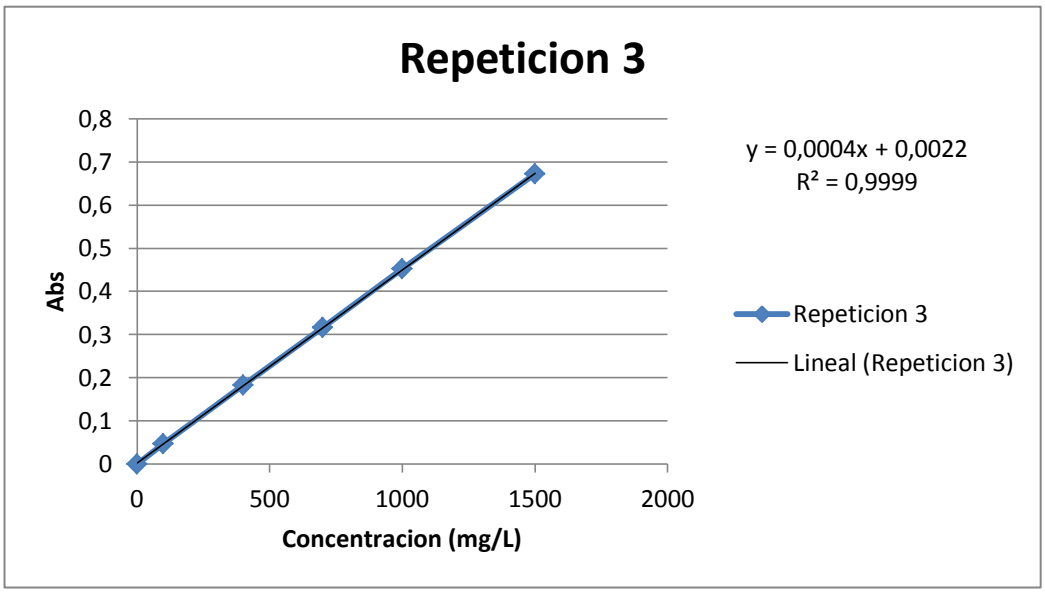
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 7 Curva 3, calibración rango medio (MR).

Repetición 3 Concentración (mg/L)	Abs
0	0
100	0,047
400	0,183
700	0,316
1000	0,453
1500	0,672

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 7 Curva 3, rango medio (MR).



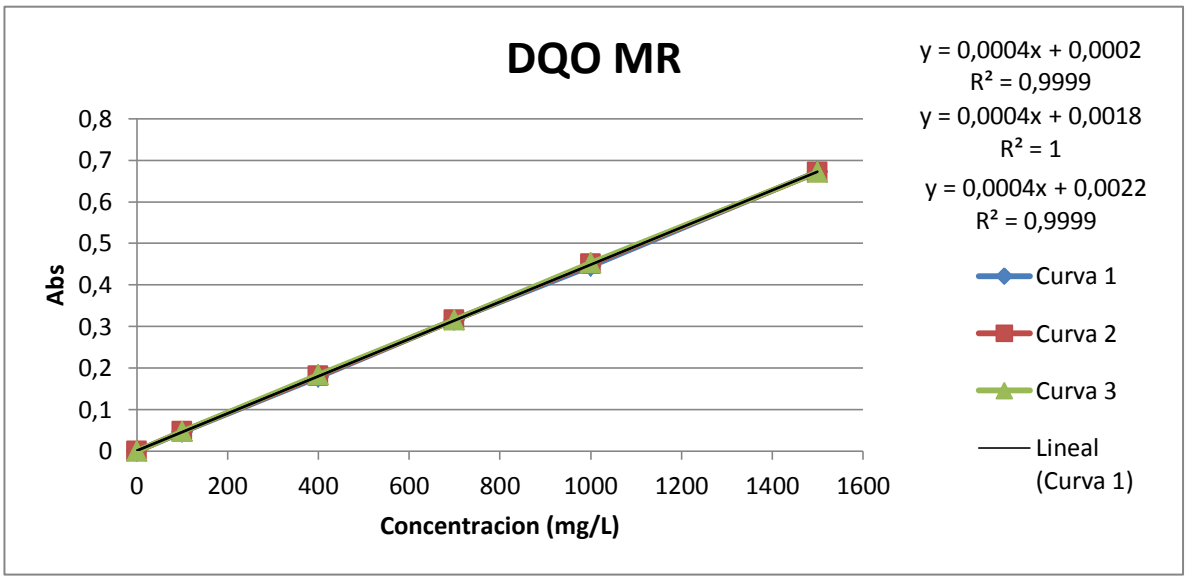
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 8 Curvas de calibración rango medio (MR).

Concentración (mg/L)	Abs Curva1	Abs Curva2	Abs Curva 3	Promedio
0	0	0	0	0,0000
100	0,046	0,047	0,047	0,0467
400	0,178	0,181	0,183	0,1807
700	0,316	0,316	0,316	0,3160
1000	0,445	0,451	0,453	0,4497
1500	0,673	0,671	0,672	0,6720
m	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
b	0,0002	0,0018	0,0022	0,0014
r2=	0,9999	1,0000	0,9999	1,0000

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 8 Curvas de calibración, rango medio (MR).



Elaborado por: Juan Jácome

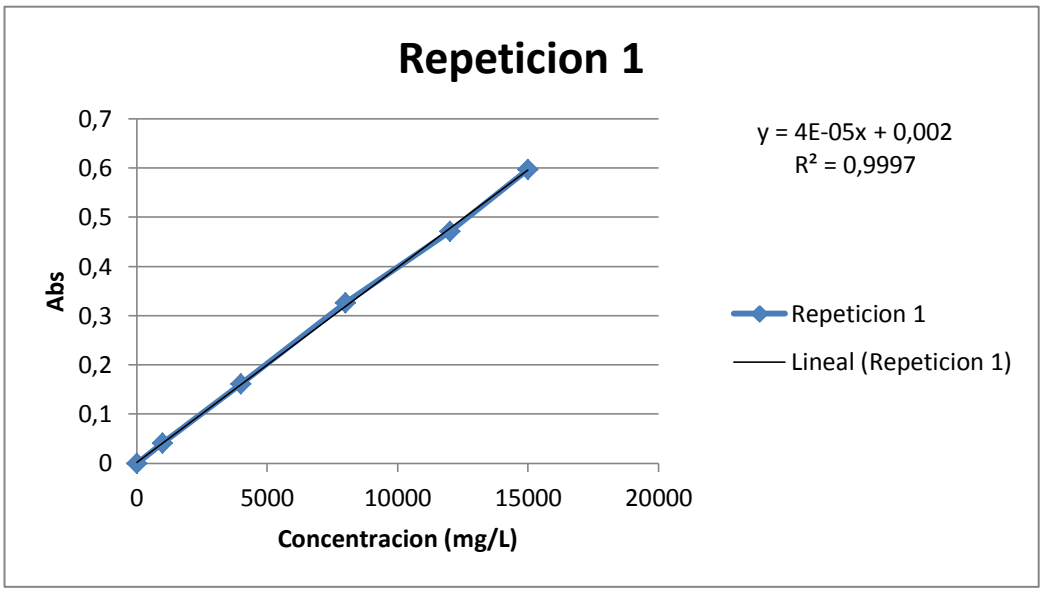
Rango Alto (HR)

Cuadro C - 9 Curva 1, calibración rango alto (HR).

Repetición 1	
Concentración (mg/L)	**Abs**
0	0
1000	0,041
4000	0,161
8000	0,326
12000	0,471
15000	0,597

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 9 Curva 1, rango alto (HR).



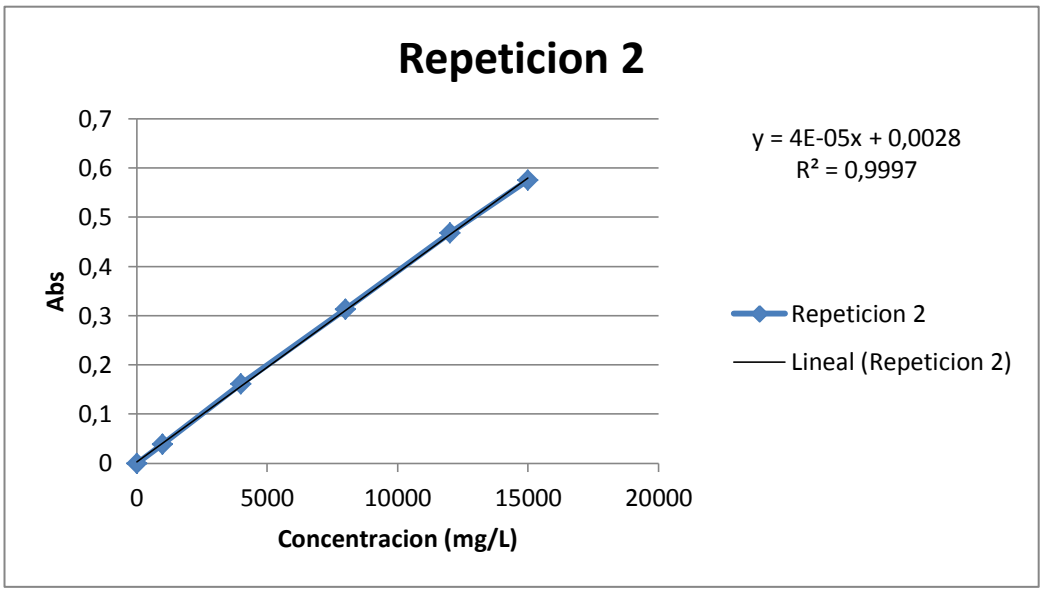
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 10 Curva 2, calibración rango alto (HR).

Repetición 2 Concentración (mg/L)	Abs
0	0
1000	0,039
4000	0,161
8000	0,313
12000	0,468
15000	0,575

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 10 Curva 2, rango alto (HR).



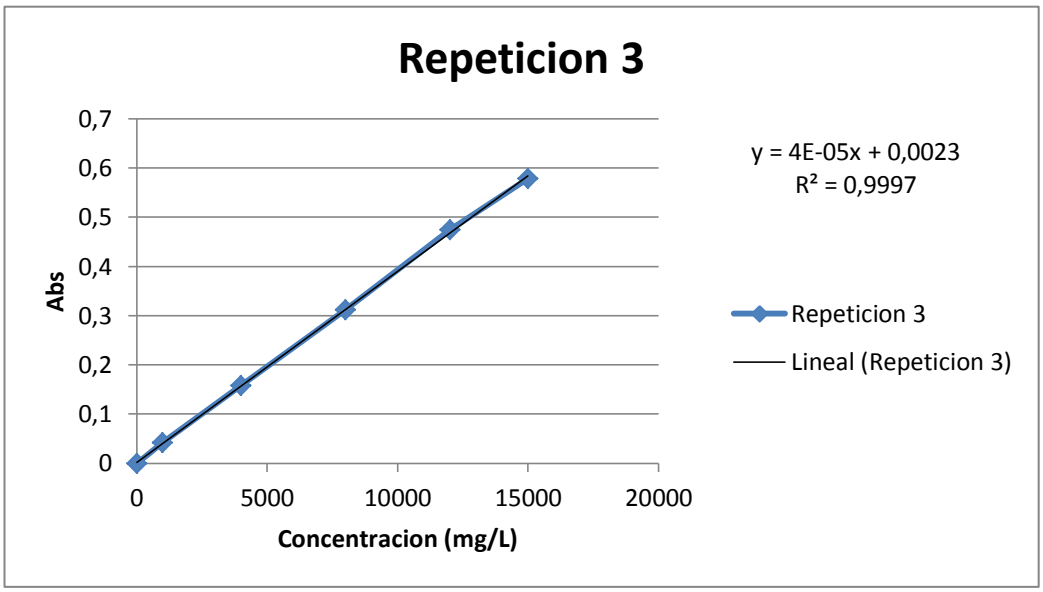
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 11 Curva 3, calibración rango alto (HR).

Repetición 3 Concentración (mg/L)	Abs
0	0
1000	0,042
4000	0,158
8000	0,312
12000	0,474
15000	0,579

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 11 Curva 3, rango alto (HR).



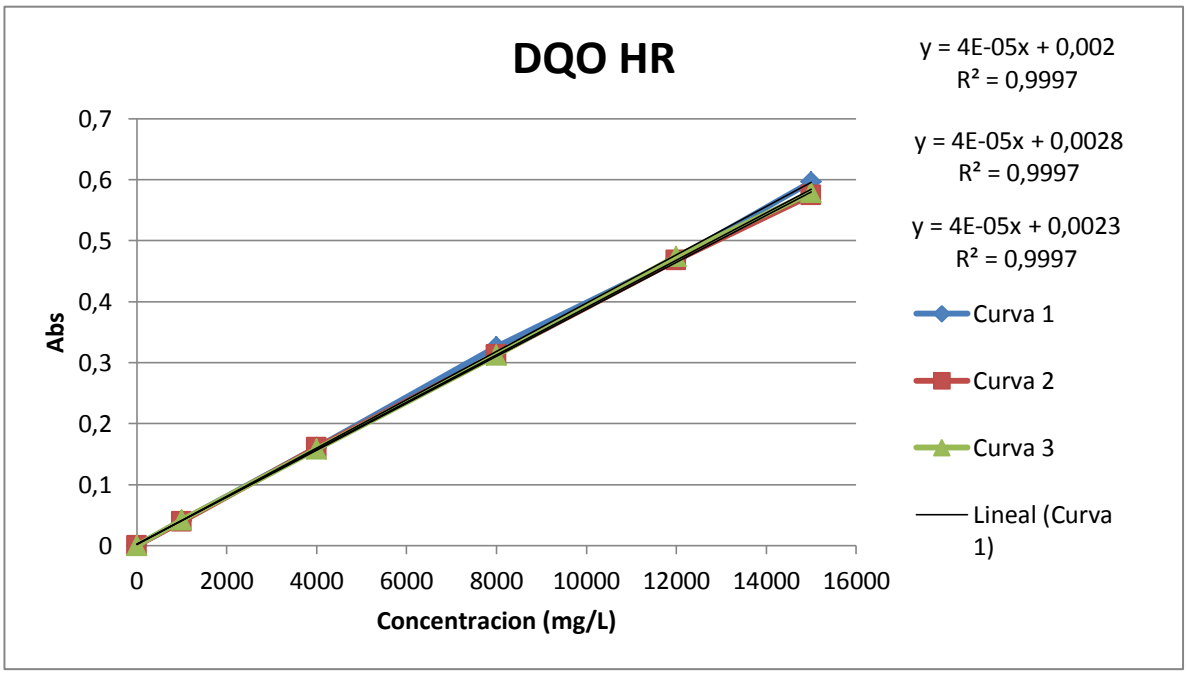
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro C - 12 Curvas de calibración rango alto (HR).

Concentración (mg/L)	Abs Curva1	Abs Curva2	Abs Curva 3	Promedio
0	0	0	0	0,0000
1000	0,041	0,039	0,042	0,0407
4000	0,161	0,161	0,158	0,1600
8000	0,326	0,313	0,312	0,3170
12000	0,471	0,468	0,474	0,4710
15000	0,597	0,575	0,579	0,5837
m	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
b	0,0020	0,0028	0,0023	0,0024
r2=	0,9997	0,9997	0,9997	0,9999

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico C - 12 Curvas de calibración, rango alto (HR).



Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO D

CÁLCULOS Y RESULTADOS DE ESTIMACIÓN LINEAL

Rango Bajo (LR)

Cuadro D - 1 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (LR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs
1	5	0,002
	40	0,022
	80	0,034
	120	0,05
	150	0,066
2	5	0,003
	40	0,016
	80	0,033
	120	0,053
	150	0,062
3	5	0,003
	40	0,016
	80	0,034
	120	0,05
	150	0,063

Elaborado por: **Juan Jácome**

Cuadro D - 2 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (LR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs	Xi-X	Yi-Y
1	5	0,002	-74	-0,032
	40	0,022	-39	-0,012
	80	0,034	1	0,000
	120	0,05	41	0,016
	150	0,066	71	0,032
2	5	0,003	-74	-0,031
	40	0,016	-39	-0,018
	80	0,033	1	-0,001
	120	0,053	41	0,019
	150	0,062	71	0,028
3	5	0,003	-74	-0,031
	40	0,016	-39	-0,018
	80	0,034	1	0,000
	120	0,05	41	0,016
	150	0,063	71	0,029

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 3 Resultados de estimación lineal (LR).

Estadísticos de control	X Concentración (mg/L)	Y Abs
Suma=	1185	0,507
Promedios=	79	0,034
Pendiente (m)=	0,0004	
Ordenada Lo (b) =	0,0007	
R2=	0,9942	
N=	15	
Grados de Libertad (N-2)=	13	
Des Std Residual (Sy.x)=	0,0018	
Des Std Pendiente (Sm)=	0,000009	
Des Std Ordenada (Sx/y)=	0,0008	
Error Tipo (Sxy)=	0,2333	
Intervalo Superior=	0,004594048	
Intervalo Inferior=	-0,003161347	
Límite de detección (mg/L)=	4	
Límite de cuantificación (mg/L)=	9	

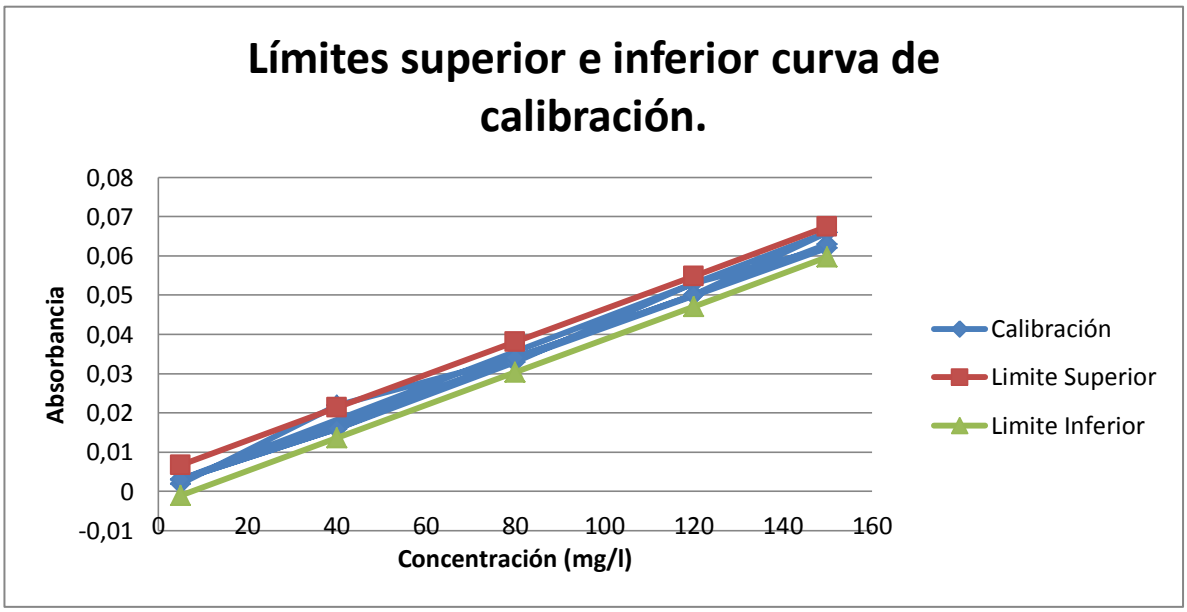
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 4 Límites superior e inferior, (LR).

Concentración (mg/L)	Límite Superior	Límite Inferior
5	0,0067	-0,0011
40	0,0213	0,0136
80	0,0381	0,0303
120	0,0548	0,0471
150	0,0674	0,0597

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico D - 1 Límites superior e inferior del método de DQO en LR.



Elaborado por: Juan Jácome

Rango Medio (MR)

Cuadro D - 5 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (MR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs
1	100	0,046
	400	0,178
	700	0,316
	1000	0,445
	1500	0,673
2	100	0,047
	400	0,181
	700	0,316
	1000	0,451
	1500	0,671
3	100	0,047
	400	0,183
	700	0,316
	1000	0,453
	1500	0,672

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 6 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (MR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs	Xi-X	Yi-Y
1	100	0,046	-640	-0,287
	400	0,178	-340	-0,155
	700	0,316	-40	-0,017
	1000	0,445	260	0,112
	1500	0,673	760	0,340
2	100	0,047	-640	-0,286
	400	0,181	-340	-0,152
	700	0,316	-40	-0,017
	1000	0,451	260	0,118
	1500	0,671	760	0,338
3	100	0,047	-640	-0,286
	400	0,183	-340	-0,150
	700	0,316	-40	-0,017
	1000	0,453	260	0,120
	1500	0,672	760	0,339

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 7 Resultados de estimación lineal (MR).

Estadísticos de control	X Concentración (mg/L)	Y Abs
Suma=	11100	4,995
Promedios=	740	0,333
Pendiente (m)=	0,0004	
Ordenada Lo (b) =	0,0023	
R2=	0,9999	
N=	15	
Grados de Libertad (N-2)=	13	
Des Std Residual (Sy.x)=	0,0021	
Des Std Pendiente (Sm)=	0,000001	
Des Std Ordenada (Sx/y)=	0,0010	
Error Tipo (Sxy)=	0,2173	
Intervalo Superior=	0,00677808	
Intervalo Inferior=	-0,002105725	
Límite de detección (mg/L)=	5	
Límite de cuantificación (mg/L)=	10	

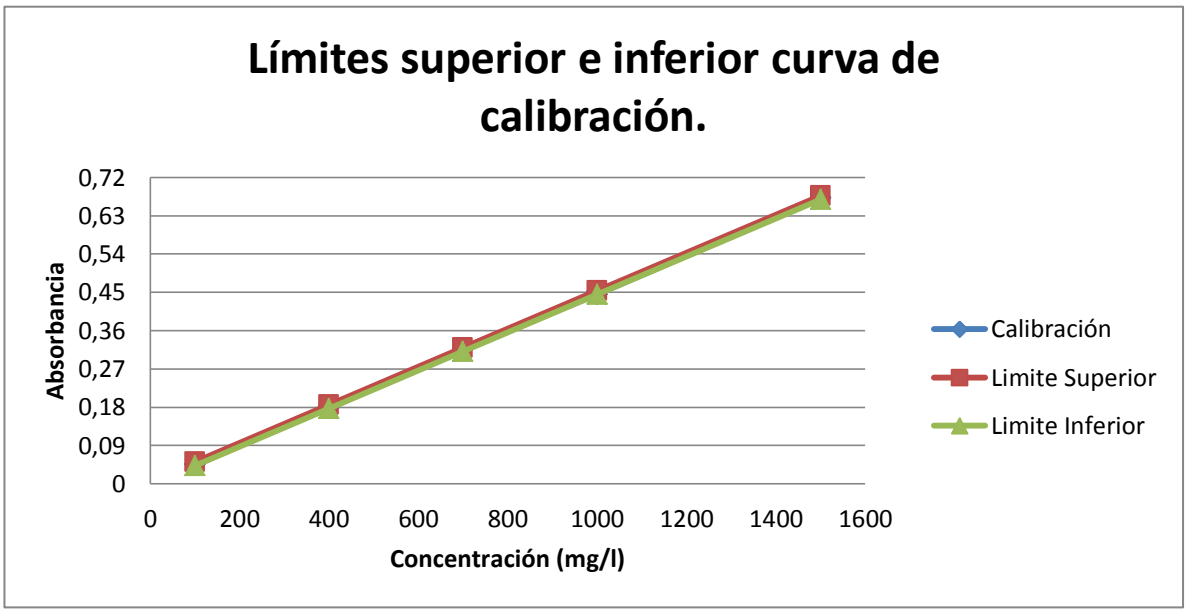
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 8 Límites superior e inferior, (MR).

Concentración (mg/L)	Limite Superior	Límite Inferior
100	0,0515	0,0426
400	0,1855	0,1766
700	0,3196	0,3107
1000	0,4536	0,4447
1500	0,6770	0,6682

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico D - 2 Límites superior e inferior del método de DQO en MR.



Elaborado por: Juan Jácome

Rango Alto (HR)

Cuadro D - 9 Datos de las 3 curvas para estimación lineal, (HR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs
1	1000	0,041
	4000	0,161
	8000	0,326
	12000	0,471
	15000	0,597
2	1000	0,039
	4000	0,161
	8000	0,313
	12000	0,468
	15000	0,575
3	1000	0,042
	4000	0,158
	8000	0,312
	12000	0,474
	15000	0,579

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 10 Diferencias de "X" y "Y" con respecto al promedio, (HR).

Día	X Concentración (mg/L)	Y Abs	Xi-X	Yi-Y
1	1000	0,041	-7000	-0,273
	4000	0,161	-4000	-0,153
	8000	0,326	0	0,012
	12000	0,471	4000	0,157
	15000	0,597	7000	0,283
2	1000	0,039	-7000	-0,275
	4000	0,161	-4000	-0,153
	8000	0,313	0	-0,001
	12000	0,468	4000	0,154
	15000	0,575	7000	0,261
3	1000	0,042	-7000	-0,272
	4000	0,158	-4000	-0,156
	8000	0,312	0	-0,002
	12000	0,474	4000	0,160
	15000	0,579	7000	0,265

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 11 Resultados de estimación lineal (HR).

Estadísticos de control	X Concentración (mg/L)	Y Abs
Suma=	120000	4,717
Promedios=	8000	0,314
Pendiente (m)=	0,00004	
Ordenada Lo (b) =	0,0040	
R2=	0,9992	
N=	15	
Grados de Libertad (N-2)=	13	
Des Std Residual (Sy.x)=	0,0061	
Des Std Pendiente (Sm)=	0,0000003	
Des Std Ordenada (Sx/y)=	0,003	
Error Tipo (Sxy)=	0,00636	
Intervalo Superior=	0,01717766	
Intervalo Inferior=	-0,009167402	
Límite de detección (mg/L)=	163	
Límite de cuantificación (mg/L)=	339	

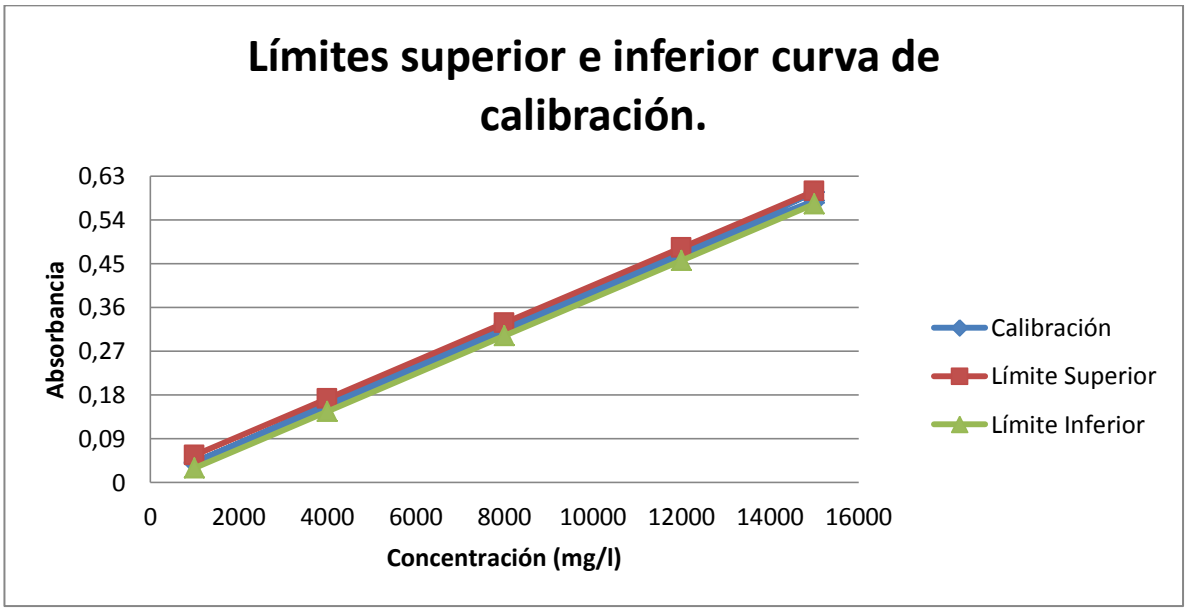
Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro D - 12 Límites superior e inferior, (HR).

Concentración (mg/L)	Límite Superior	Límite Inferior
1000	0,0560	0,0296
4000	0,1724	0,1461
8000	0,3276	0,3013
12000	0,4829	0,4565
15000	0,5993	0,5729

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico D - 3 Límites superior e inferior del método de DQO en HR.



Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO E

DATOS EXPERIMENTALES DE CORRIDAS DE MUESTR

Cuadro E - 1 Datos de corridas DQO, rango LR.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		50,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		135,000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	6,47			11,71	10,38	14,11	59,87	59,65	56,39	112,26	99,45	101,61	136,13	136,15	131,74
2	5,25		5,66	13,46	13,08	10,61	52,30	54,37	53,87	110,56	103,83	107,72	135,46	133,47	135,48
3	6,59	6,25	5,10	10,37	12,44	12,60	52,15	55,47	53,10	109,78	101,87	108,80	134,83	133,64	133,36
4	6,12	4,82	4,44	12,01	13,80	10,45	59,12	54,92	51,35	102,64	107,75	106,92	133,85	133,49	131,96
5	5,57	7,11	6,06	12,52	12,34	10,39	57,12	52,01	56,62	109,40	107,02	104,85	135,39	136,16	133,64

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 2 Datos de corridas DQO, rango MR.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		750,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1500,000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	99,93	106,42	91,27	498,47	502,29	510,05	751,88	762,2	764,67	1252,90	1250,8	1250,8	1490,50	1508,6	1512,80
2	105,95	101,1	103,74	494,49	511,03	508,14	754,14	755,18	749,14	1253,60	1244,6	1244,6	1484,90	1511	1513,60
3	100,69	105,63	94,37	492,67	509,91	511,92	739,54	763	735	1251,80	1254,7	1254,7	1496,50	1507,9	1506,40
4	99,07	101,74	102,48	501,12	496,08	505,27	744,41	758,03	758,19	1247,80	1260,2	1260,2	1500,80	1485,4	1508,80
5	95,60	100,01	96,25	496,41	502,79	489,30	747,62	756,03	753,57	1264,20	1258,9	1258,9	1500,80		1507,30

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 3 Datos de corridas DQO, rango HR.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000	CONCENTRACIÓN mg/l=		3000	CONCENTRACIÓN mg/l=		6000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10000	CONCENTRACIÓN mg/l=		15000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	904,58	954,83	979,76	2992,00	2991,2	2995,10	5931,40	5928,7	5934	9771,10	9856,8	9838,6	14630,00	15054	14675
2	961,29	958,81	1017,1	2893,00	2971,7	2968,60	5988,10	5974,9	5963,6	9540,50	9919,1	9861,3	14706,00	14658	14716
3	993,43	962,71	934,67	2967,70	2963,6	3020,60	5840,20	5934,2	5949,7	9846,40	9943,2		14302,00	14807	14520
4	953,50	970,08	980,46	2981,90	3091,9	2990,80	5936,90	5830,4	6017,2	9666,60	9877,6	9949,5	14544,00	14611	14779
5	934,06	956,32	999,13	2996,50	3093,8	3034,70	5893,70	5931,3	5957,8	9908,60	9574	9925,7	14413,00	14654	14909

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 4 Datos de corridas STD.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		505	CONCENTRACIÓN mg/l=		510	CONCENTRACIÓN mg/l=		30	CONCENTRACIÓN mg/l=		50
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	510	508	502	514	517	518	27	26	26	47	47	49
2	511	511	511	514	516	515	26	28	27	46	50	47
3	511	506	503	517	518	518	26	26	28	49	46	50
4	511	512	507	516	518	513	27	27	26	49	45	47
5	510	503	504	518	516	515	26	28	27	47	48	46

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 5 Datos de corridas STD continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l= 125			CONCENTRACIÓN mg/l= 250			CONCENTRACIÓN mg/l= 500			CONCENTRACIÓN mg/l= 1000		
Días			Días			Días			Días		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
131	133	131	263	249	257	506	503	503	984	987	1012
132	130	133	260	260	254	504	495	509	985	996	1000
132	125	132	264	255	256	501	502	505	997	999	988
134	128	128	253	259	266	505	499	510	1006	1001	1003
133	126	129	259	249	254	504	495	496	1005	1006	1007

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 6 Datos de corridas STS.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000		
REPETICIONES	Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	4	4	5	9	10	9	26	26	28
2	5	5	5	10	10	10	26	26	27
3	5	4	5	9	9	9	28	27	26
4	5	5	5	9	9	9	26	26	26
5	5	5	4	9	9	10	28	28	29

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro E - 7 Datos de corridas STS continación.

CONCENTRACIÓN mg/l= 40,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 60,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 80,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 150,000		
Días			Días			Días			Días		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
36	37	35	57	55	54	73	72	74	138	149	139
35	35	36	57	55	55	72	76	75	144	139	145
37	35	36	58	58	55	72	76	78	139	136	147
36	37	36	57	56	56	74	77	76	143	141	144
36	35	36	55	55	57	74	77	74	140	139	149

Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO F

ANÁLISIS DE VARIANZA

DQO – Rango Bajo (LR)

Cuadro F - 1 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en el rango bajo (LR).

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		50,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		135,000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	6,47			11,71	10,38	14,11	59,87	59,65	56,39	112,26	99,45	101,61	136,13	136,15	131,74
2	5,25		5,66	13,46	13,08	10,61	52,30	54,37	53,87	110,56	103,83	107,72	135,46	133,47	135,48
3	6,59	6,25	5,10	10,37	12,44	12,60	52,15	55,47	53,10	109,78	101,87	108,80	134,83	133,64	133,36
4	6,12	4,82	4,44	12,01	13,80	10,45	59,12	54,92	51,35	102,64	107,75	106,92	133,85	133,49	131,96
5	5,57	7,11	6,06	12,52	12,34	10,39	57,12	52,01	56,62	109,40	107,02	104,85	135,39	136,16	133,64
	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Promedio (Ci)	6,00	6,06	5,32	12,01	12,41	11,63	56,11	55,28	54,27	108,93	103,98	105,98	135,13	134,58	133,24
Promedio General (C)	5,79			12,02			55,22			106,30			134,32		
Exactitud (mg/L)	0,79			2,02			5,22			6,30			-0,68		
% Recuperación	116%			120%			110%			106%			99%		
n	12			15			15			15			15		
p	5			5			5			5			5		
q	3			3			3			3			3		
si	0,58	1,16	0,70	1,13	1,28	1,66	3,69	2,77	2,24	3,68	3,48	2,84	0,85	1,44	1,51
s2	0,333	1,338	0,495	1,286	1,627	2,765	13,604	7,696	5,018	13,563	12,112	8,059	0,726	2,066	2,270
s	0,788			1,315			2,851			3,749			1,458		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 2 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 135,000
G_Min	-1,708	-1,253	-1,357	-1,826	-1,767
G_Max	1,679	1,591	1,631	1,590	1,264
G_Tabla	2,20	2,14	2,14	2,14	2,14
Uniformidad Min	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
Uniformidad Max	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 3 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 135,000		
	DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
Ci-C	0,21	0,27	-0,47	0,00	0,39	-0,39	0,89	0,06	-0,95	2,63	-2,31	-0,32	0,82	0,27	-1,08
(Ci-C)2	0,05	0,07	0,22	0,00	0,15	0,15	0,79	0,00	0,91	6,92	5,35	0,10	0,66	0,07	1,17
SDCB	1,71			1,51			8,55			61,86			9,52		
DCMB	0,86			0,75			4,27			30,93			4,76		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 4 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		50,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		135,000
(Cij-Ci)^2	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1	0,221			0,092	4,113	6,140	14,123	19,062	4,511	11,102	20,557	19,097	0,996	2,459	2,238
2	0,563		0,119	2,091	0,452	1,044	14,531	0,835	0,157	2,663	0,024	3,028	0,108	1,237	5,036
3	0,348	0,922	0,046	2,703	0,001	0,937	15,697	0,035	1,360	0,726	4,469	7,952	0,091	0,887	0,015
4	0,014	2,624	0,766	0,000	1,938	1,397	9,048	0,132	8,503	39,539	14,183	0,884	1,644	1,192	1,628
5	0,185	0,000	0,555	0,256	0,005	1,543	1,016	10,719	5,541	0,223	9,217	1,277	0,067	2,490	0,163
SDCW		6,36			22,71			105,27			134,94			20,25	
DCMW		0,53			1,89			8,77			11,25			1,69	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 5 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=	5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	50,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	135,000
SDCG	8,076		24,217		113,820		196,804		29,765	
DCMG	0,577		1,730		8,130		14,057		2,126	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 6 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 135,000
F_Calculado	1,616	0,398	0,487	2,751	2,819
F_Tablas	3,885	3,885	3,885	3,885	3,885
Criterio de Aceptación o Rechazo	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 7 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango bajo (LR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 135,000		
Sr	0,728			1,376			2,962			3,353			1,299		
SL2	0,000			0,000			0,000			3,937			0,614		
SR	0,728			1,376			2,962			3,896			1,517		
%CVr	12,14%	12,02%	13,70%	11,45%	11,09%	11,83%	5,28%	5,36%	5,46%	3,08%	3,22%	3,16%	2,48%	2,49%	2,52%
%CVR	12,6%			11,4%			5,4%			3,7%			1,1%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 8 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango bajo (LR).

	mg/l
Sr	3,35
SR	3,90
CVr	13,70%
CVR	12,58%

Elaborado por: Juan Jácome

DQO – Rango Medio (MR)

Cuadro F - 9 Tabla de Datos necesarios para realizar el análisis simple de varianza ANOVA en el rango medio (MR).

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		750,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1500,000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	99,93	106,42	91,27	498,47	502,29	510,05	751,88	762,2	764,67	1252,90	1250,8	1250,8	1490,50	1508,6	1512,80
2	105,95	101,1	103,74	494,49	511,03	508,14	754,14	755,18	749,14	1253,60	1244,6	1244,6	1484,90	1511	1513,60
3	100,69	105,63	94,37	492,67	509,91	511,92	739,54	763	735	1251,80	1254,7	1254,7	1496,50	1507,9	1506,40
4	99,07	101,74	102,48	501,12	496,08	505,27	744,41	758,03	758,19	1247,80	1260,2	1260,2	1500,80	1485,4	1508,80
5	95,60	100,01	96,25	496,41	502,79	489,30	747,62	756,03	753,57	1264,20	1258,9	1258,9	1500,80		1507,30
	Días			Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Promedio (Ci)	100,25	102,98	97,62	496,63	504,42	504,94	747,52	758,89	752,11	1254,06	1253,84	1253,84	1494,70	1503,23	1509,78
Promedio General (C)	100,28			502,00			752,84			1253,91			1502,52		
Exactitud (mg/L)	0,28			2,00			2,84			3,91			2,52		
% Recuperación	100%			100%			100%			100%			100%		
n	15,00			15,00			15,00			15,00			14,00		
p	5			5			5			5			5		
q	3			3			3			3			3		
s	3,73	2,86	5,33	3,31	6,14	9,08	5,84	3,55	11,16	6,10	6,35	6,35	6,92	11,96	3,25
s2	13,95	8,19	28,46	10,96	37,65	82,45	34,05	12,63	124,61	37,17	40,35	40,35	47,83	142,98	10,56
s_General	4,43			7,27			8,50			5,80			9,74		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 10 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 750,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1500,000
G_Min	-2,037	-1,745	-2,098	-1,605	-1,809
G_Max	1,387	1,364	1,391	1,772	1,137
G_Tabla	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14
Uniformidad Min	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
Uniformidad Max	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 11 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 750,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 1250,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 1500,000		
	DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
Ci-Cij	-0,04	2,70	-2,66	-5,36	2,42	2,94	-5,32	6,05	-0,73	0,15	-0,07	-0,07	-7,82	0,70	7,26
(Ci-Cij)2	0,00	7,27	7,08	28,77	5,88	8,64	28,32	36,58	0,53	0,02	0,01	0,01	61,17	0,50	52,69
SDCB	71,78			216,46			327,15			0,16			571,78		
DCMB	35,89			108,23			163,57			0,08			285,89		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 12 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=		100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		750,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1500,000
(Cij-Ci)^2	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1	0,101	11,834	40,348	3,378	4,537	26,153	19,027	10,969	157,653	1,346	9,242	9,242	17,640	28,891	9,120
2	32,513	3,534	37,430	4,588	43,692	10,266	43,851	13,749	8,845	0,212	85,378	85,378	96,040	60,451	14,592
3	0,195	7,023	10,576	15,697	30,140	48,776	63,648	16,909	292,889	5,108	0,740	0,740	3,240	21,856	11,424
4	1,388	1,538	23,600	20,142	69,556	0,112	9,660	0,736	36,918	39,188	40,450	40,450	37,210	317,731	0,960
5	21,604	8,821	1,882	0,049	2,657	244,484	0,010	8,168	2,120	102,820	25,604	25,604	37,210		6,150
SDCW		202,39			524,23			685,15			471,50			662,52	
DCMW		16,87			43,69			57,10			39,29			55,21	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 13 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=	100,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	750,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=	1500,000
SDCG	274,17		740,69		1012,30		471,66		1234,30	
DCMG	19,58		52,91		72,31		33,69		88,16	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 14 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 750,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1250,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1500,000
F_Calculado	2,13	2,48	2,86	0,00	5,2
F_Tabla	3,89	3,89	3,89	3,89	3,9
Criterio de Aceptación o Rechazo	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 15 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango medio (MR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 100,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 750,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 1250,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 1500,000		
Sr	4,11			6,61			7,56			6,27			7,43		
SL2	3,80			12,91			21,30			0,00			46,14		
SR	4,55			7,52			8,85			6,27			10,07		
%CVr	4,10%	3,99%	4,21%	1,33%	1,31%	1,31%	1,01%	1,00%	1,00%	0,50%	0,50%	0,50%	0,42%	0,42%	0,42%
%CVR	4,53%			1,50%			1,18%			0,50%			0,67%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 16 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango medio (MR).

	Abs
Sr	7,56
SR	10,07
CVr	4,21%
CVR	4,53%

Elaborado por: Juan Jácome

DQO – Rango Alto (HR)

Cuadro F - 17 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en el rango alto (HR).

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		3000,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		6000,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10000,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		15000,000
REPETICIONES	**Días**			**Días**			**Días**			**Días**			**Días**		
	1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
1	904,58	954,83	979,76	2992,00	2991,2	2995,10	5931,40	5928,7	5934	9771,10	9856,8	9838,6	14630,00	15054	14675
2	961,29	958,81	1017,1	2893,00	2971,7	2968,60	5988,10	5974,9	5963,6	9540,50	9919,1	9861,3	14706,00	14658	14716
3	993,43	962,71	934,67	2967,70	2963,6	3020,60	5840,20	5934,2	5949,7	9846,40	9943,2		14302,00	14807	14520
4	953,50	970,08	980,46	2981,90	3091,9	2990,80	5936,90	5830,4	6017,2	9666,60	9877,6	9949,5	14544,00	14611	14779
5	934,06	956,32	999,13	2996,50	3093,8	3034,70	5893,70	5931,3	5957,8	9908,60	9574	9925,7	14413,00	14654	14909
	Días			**Días**			**Días**			**Días**			**Días**		
	1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
Promedio (Ci)	949,37	960,55	982,22	2966,22	3022,44	3001,96	5918,06	5919,90	5964,46	9746,64	9834,14	9893,78	14519,00	14756,80	14719,80
Promedio General (C)	964,05			2996,87			5934,14			9819,93			14665,20		
Exactitud (mg/L)	-35,95			-3,13			-65,86			-180,07			-334,80		
% Recuperación	96%			100%			99%			98%			98%		
n	15,00			15,00			15,00			14,00			15,00		
p	5			5			5			5			5		
q	3			3			3			3			3		
s	32,94	6,11	30,71	42,40	65,06	26,00	54,99	53,50	31,51	146,36	149,32	52,36	162,97	181,96	142,52
s2	1085,24	37,28	943,18	1797,68	4232,39	675,96	3023,52	2861,79	993,07	21420,37	22296,84	2741,13	26560,00	33108,70	20310,70
s_General	28,10			49,94			49,58			133,81			185,87		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 18 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración en el rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 3000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 6000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 10000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 15000,00
G_Min	-2,12	-2,08	-2,09	-2,09	-1,95
G_Max	1,89	1,94	1,68	0,97	2,09
G_Tabla	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14
Uniformidad Min	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
Uniformidad Max	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 19 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración en rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 3000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 6000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 10000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 15000,00		
	DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
Ci-Cij	-14,68	-3,50	18,18	-30,65	25,57	5,09	-16,08	-14,24	30,32	-73,29	14,21	73,85	-146,20	91,60	54,60
(Ci-Cij)2	215,40	12,24	330,34	939,63	653,65	25,87	258,57	202,78	919,30	5371,21	201,96	5453,30	21374,44	8390,56	2981,16
SDCB	2789,94			8095,78			6903,23			55132,37			163730,80		
DCMB	1394,97			4047,89			3451,62			27566,19			81865,40		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 20 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración en rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=		3000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=		6000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=		10000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=		15000,00
(Cij-Ci)^2	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1	2006,32	32,72	6,07	664,61	975,94	47,06	177,96	77,44	927,81	598,29	513,48	3044,28	12321,00	88327,84	2007,04
2	142,04	3,03	1216,34	5361,17	2574,55	1112,89	4905,60	3025,00	0,74	42493,70	7218,20	1054,63	34969,00	9761,44	14,44
3	1941,11	4,67	2261,38	2,19	3462,15	347,45	6062,18	204,49	217,86	9952,06	11894,08		47089,00	2520,04	39920,04
4	17,04	90,82	3,11	245,86	4824,69	124,55	354,95	8010,25	2781,51	6406,40	1888,77	3105,28	625,00	21257,64	3504,64
5	234,46	17,89	285,81	916,88	5092,25	1071,91	593,41	129,96	44,36	26231,04	67672,82	1019,21	11236,00	10567,84	35796,64
SDCW		8262,81			26824,13			27513,50			183092,23			319917,60	
DCMW		688,57			2235,34			2292,79			15257,69			26659,80	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 21 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración en rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l=	1000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=	3000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=	6000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=	10000,00	CONCENTRACIÓN mg/l=	15000,00
SDCG	11052,746		34919,909		34416,736		238224,604		483648,400	
DCMG	789,482		2494,279		2458,338		17016,043		34546,314	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 22 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración en el rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 3000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 6000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 10000,00	CONCENTRACIÓN mg/l= 15000,00
F_Calculado	2,03	1,81	1,51	1,81	3,07
F_Tablas	3,89	3,89	3,89	3,89	3,89
Criterio de Aceptación o Rechazo	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 23 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración en el rango alto (HR).

	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 3000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 6000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 10000,00			CONCENTRACIÓN mg/l= 15000,00		
Sr	26,24			47,28			47,88			123,52			163,28		
SL2	141,28			362,51			231,76			2461,70			11041,12		
SR	28,81			50,97			50,24			133,11			194,17		
%CVr	2,76%	2,73%	2,67%	1,59%	1,56%	1,57%	0,81%	0,81%	0,80%	1,27%	1,26%	1,25%	0,85%	0,84%	0,84%
%CVR	2,99%			1,70%			0,85%			1,36%			1,32%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 24 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad en el rango alto (HR).

	Abs
Sr	163,28
SR	194,17
CVr	2,76%
CVR	2,99%

Elaborado por: Juan Jácome

Solidos Totales Disueltos

Cuadro F - 25 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales disueltos.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		505	CONCENTRACIÓN mg/l=		510	CONCENTRACIÓN mg/l=		30	CONCENTRACIÓN mg/l=		50
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	510	508	502	514	517	518	27	26	26	47	47	49
2	511	511	511	514	516	515	26	28	27	46	50	47
3	511	506	503	517	518	518	26	26	28	49	46	50
4	511	512	507	516	518	513	27	27	26	49	45	47
5	510	503	504	518	516	515	26	28	27	47	48	46
	Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Promedio (Ci)	510,60	508,00	505,40	515,80	517,00	515,80	26,40	27,00	26,80	47,60	47,20	47,80
Promedio General (C)	508,00			516,20			26,73			47,53		
Exactitud (mg/L)	3,00			6,20			-3,27			-2,47		
% Recuperación	101%			101%			89%			95%		
n	15			15			15			15		
p	5			5			5			5		
q	3			3			3			3		
si	0,55	3,67	3,65	1,79	1,00	2,17	0,55	1,00	0,84	1,34	1,92	1,64
s2	0,300	13,500	13,300	3,200	1,000	4,700	0,300	1,000	0,700	1,800	3,700	2,700
s	3,546			1,699			0,799			1,552		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 26 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales disueltos, continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l= 125			CONCENTRACIÓN mg/l= 250			CONCENTRACIÓN mg/l= 500			CONCENTRACIÓN mg/l= 1000		
Días			**Días**			**Días**			**Días**		
1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
131	133	131	263	249	257	506	503	503	984	987	1012
132	130	133	260	260	254	504	495	509	985	996	1000
132	125	132	264	255	256	501	502	505	997	999	988
134	128	128	253	259	266	505	499	510	1006	1001	1003
133	126	129	259	249	254	504	495	496	1005	1006	1007
Días			**Días**			**Días**			**Días**		
1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
132,40	128,40	130,60	259,80	254,40	257,40	504,00	498,80	504,60	995,40	997,80	1002,00
130,47			257,20			502,47			998,40		
5,47			7,20			2,47			-1,60		
104%			103%			100%			100%		
15			15			15			15		
5			5			5			5		
3			3			3			3		
1,14	3,21	2,07	4,32	5,27	4,98	1,87	3,77	5,59	10,55	7,05	9,03
1,300	10,300	4,300	18,700	27,800	24,800	3,500	14,200	31,300	111,300	49,700	81,500
2,722			5,060			4,612			8,790		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 27 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 505,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 510,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000
G_Min	-1,692228224	-1,883750209	-0,918033806	-1,632024697
G_Max	1,12815215	1,059609493	1,585694757	1,589076679
G_Tabla	2,20	2,14	2,14	2,14
Uniformidad Min	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
Uniformidad Max	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 28 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales disueltos continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l= 125,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 250,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,000
-2,00829471	-1,620667301	-1,619112597	-1,638299017
1,298044142	1,739252713	1,633568959	1,547282405
2,14	2,14	2,14	2,14
UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 29 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l=		505,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		510,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		30,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		50,000
	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3
Ci-C	2,60	0,00	-2,60	-0,40	0,80	-0,40	-0,33	0,27	0,07	0,07	-0,33	0,27
(Ci-C)2	6,76	0,00	6,76	0,16	0,64	0,16	0,11	0,07	0,00	0,00	0,11	0,07
SDCB	67,60			4,80			0,93			0,93		
DCMB	33,80			2,40			0,47			0,47		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 30 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l=		125,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000,000
DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3
1,93	-2,07	0,13	2,60	-2,80	0,20	1,53	-3,67	2,13	-3,00	-0,60	3,60
3,74	4,27	0,02	6,76	7,84	0,04	2,35	13,44	4,55	9,00	0,36	12,96
40,13			73,20			101,73			111,60		
20,07			36,60			50,87			55,80		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 31 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l=		505,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		510,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		30,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		50,000
(Cij-Ci)^2	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1	0,360	0,000	11,560	3,240	0,000	4,840	0,360	1,000	0,640	0,360	0,040	1,440
2	0,160	9,000	31,360	3,240	1,000	0,640	0,160	1,000	0,040	2,560	7,840	0,640
3	0,160	4,000	5,760	1,440	1,000	4,840	0,160	1,000	1,440	1,960	1,440	4,840
4	0,160	16,000	2,560	0,040	1,000	7,840	0,360	0,000	0,640	1,960	4,840	0,640
5	0,360	25,000	1,960	4,840	1,000	0,640	0,160	1,000	0,040	0,360	0,640	3,240
SDCW	108,40			35,60			8,00			32,80		
DCMW	9,03			2,97			0,67			2,73		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 32 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l=		125,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000,000
DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1,960	21,160	0,160	10,240	29,160	0,160	4,000	17,640	2,560	129,960	116,640	100,000
0,160	2,560	5,760	0,040	31,360	11,560	0,000	14,440	19,360	108,160	3,240	4,000
0,160	11,560	1,960	17,640	0,360	1,960	9,000	10,240	0,160	2,560	1,440	196,000
2,560	0,160	6,760	46,240	21,160	73,960	1,000	0,040	29,160	112,360	10,240	1,000
0,360	5,760	2,560	0,640	29,160	11,560	0,000	14,440	73,960	92,160	67,240	25,000
63,60			285,20			196,00			970,00		
5,30			23,77			16,33			80,83		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 33 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 505,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 510,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000
SDCG	176,000	40,400	8,933	33,733
DCMG	12,571	2,886	0,638	2,410

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 34 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales disueltos, continuación.

CONCENTRACIÓN mg/l= 125,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 250,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,000
103,733	358,400	297,733	1081,600
7,410	25,600	21,267	77,257

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 35 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 505,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 510,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000
F_Calculado	3,742	0,809	0,700	0,171
F_Tablas	3,885	3,885	3,885	3,885
Criterio de Aceptación o Rechazo	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 36 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales disueltos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l= 125,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 250,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 500,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 1000,000
3,786 3,885	1,540 3,885	3,114 3,885	0,690 3,885
NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 37 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales disueltos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 505,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 510,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 50,000		
Sr	3,006			1,722			0,816			1,653		
SL2	0,000			0,000			0,000			-0,453		
SR	3,006			1,722			0,816			1,510		
%CVr	0,59%	0,59%	0,59%	0,33%	0,33%	0,33%	3,09%	3,02%	3,05%	3,47%	3,50%	3,46%
%CVR	0,6%			0,3%			3,1%			3,2%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 38 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales disueltos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l=		125,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		250,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		500,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		1000,000
2,302			4,875			4,041			8,991		
2,953			2,567			6,907			-5,007		
2,873			5,132			4,821			8,708		
1,25%	1,29%	1,27%	0,64%	0,65%	0,64%	0,33%	0,33%	0,33%	0,17%	0,17%	0,16%
2,2%			2,0%			1,0%			0,9%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 39 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de Solidos totales disueltos.

	mg/l
Sr	8,991
SR	8,708
CVr	3,50%
CVR	3,18%

Elaborado por: Juan Jácome

Solidos Totales Suspendidos

Cuadro F - 40 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales suspendidos.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		30,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		40,000
REPETICIONES	Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	4	4	5	9	10	9	26	26	28	36	37	35
2	5	5	5	10	10	10	26	26	27	35	35	36
3	5	4	5	9	9	9	28	27	26	37	35	36
4	5	5	5	9	9	9	26	26	26	36	37	36
5	5	5	4	9	9	10	28	28	29	36	35	36
	Días			Días			Días			Días		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Promedio (Ci)	4,66	4,50	4,78	9,32	9,38	9,26	26,80	26,64	27,20	36,00	35,80	35,86
Promedio General (C)	4,65			9,32			26,88			35,89		
Exactitud (mg/L)	-0,35			-0,68			-3,12			-4,11		
% Recuperación	93%			93%			90%			90%		
n	15			15			15			15		
p	5			5			5			5		
q	3			3			3			3		
si	0,22	0,19	0,36	0,15	0,28	0,59	0,98	0,83	1,23	0,71	1,10	0,32
s2	0,048	0,035	0,127	0,022	0,077	0,348	0,960	0,688	1,520	0,500	1,200	0,099
s	0,272			0,361			0,982			0,722		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 41 Datos estadísticos básicos para el análisis de varianza simple ANOVA en Sólidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l=		60,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		80,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		150,000
Días			**Días**			**Días**		
1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
57	55	54	73	72	74	138	149	139
57	55	55	72	76	75	144	139	145
58	58	55	72	76	78	139	136	147
57	56	56	74	77	76	143	141	144
55	55	57	74	77	74	140	139	149
Días			**Días**			**Días**		
1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
56,80	55,80	55,40	73,00	75,60	75,40	140,80	140,80	144,80
56,00			74,67			142,13		
-4,00			-5,33			-7,87		
93%			93%			95%		
15			15			15		
5			5			5		
3			3			3		
1,10	1,30	1,14	1,00	2,07	1,67	2,59	4,92	3,77
1,200	1,700	1,300	1,000	4,300	2,800	6,700	24,200	14,200
1,254			1,952			4,086		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 42 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000
G_Min	-1,27	-1,99	-1,30
G_Max	2,03	1,88	1,95
G_Tabla	2,14	2,14	2,14
Uniformidad Min	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
Uniformidad Max	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 43 Resultados del análisis de Homogeneidad del set de datos por cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l= 40,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 60,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 80,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 150,000
-1,23	-1,60	-1,37	-1,50
1,54	1,60	1,71	1,68
2,14	2,14	2,14	2,14
UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME
UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME	UNIFORME

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 44 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		30,000
	DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
Ci-C	0,01	-0,15	0,13	0,00	0,06	-0,06	-0,08	-0,24	0,32
(Ci-C)2	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,10
SDCB	0,20			0,04			0,83		
DCMB	0,10			0,02			0,42		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 45 Cálculo de SDCB y DCMB para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l=		40,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		60,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		80,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		150,000
DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
0,11	-0,09	-0,03	0,80	-0,20	-0,60	-1,67	0,93	0,73	-1,33	-1,33	2,67
0,01	0,01	0,00	0,64	0,04	0,36	2,78	0,87	0,54	1,78	1,78	7,11
0,11			5,20			20,93			53,33		
0,05			2,60			10,47			26,67		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 46 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l=		5,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		10,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		30,000
(Cij-Ci)^2	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
1	0,068	0,040	0,176	0,000	0,176	0,436	0,160	0,410	0,640
2	0,002	0,040	0,006	0,032	0,014	0,194	1,440	0,410	0,000
3	0,004	0,040	0,102	0,006	0,032	0,004	1,440	0,026	1,440
4	0,004	0,010	0,078	0,000	0,078	0,212	0,160	0,058	1,440
5	0,116	0,010	0,144	0,048	0,006	0,548	0,640	1,850	2,560
SDCW		0,84			1,79			12,67	
DCMW		0,07			0,15			1,06	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 47 Cálculo de SDCW y DCMW para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l=		40,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		60,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		80,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		150,000
DIA 1	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**	**DIA 1**	**DIA 2**	**DIA 3**
0,000	1,440	0,318	0,040	0,640	1,960	0,000	12,960	1,960	7,840	67,240	33,640
1,000	0,640	0,020	0,040	0,640	0,160	1,000	0,160	0,160	10,240	3,240	0,040
1,000	0,640	0,020	1,440	4,840	0,160	1,000	0,160	6,760	3,240	23,040	4,840
0,000	1,440	0,020	0,040	0,040	0,360	1,000	1,960	0,360	4,840	0,040	0,640
0,000	0,640	0,020	3,240	0,640	2,560	1,000	1,960	1,960	0,640	3,240	17,640
	7,20			16,80			32,40			180,40	
	0,60			1,40			2,70			15,03	

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 48 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000
SDCG	1,037	1,824	13,504
DCMG	0,074	0,130	0,965

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 49 Cálculo de SDCG y DCMG para cada concentración de Sólidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l= 40,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 60,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 80,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 150,000
7,303	22,000	53,333	233,733
0,522	1,571	3,810	16,695

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 50 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000
F_Calculado	1,410	0,121	0,394
F_Tablas	3,885	3,885	3,885
Criterio de Aceptación o Rechazo	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 51 Resultados del cálculo del estadístico F calculado y F crítico para cada concentración de Solidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l= 40,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 60,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 80,000	CONCENTRACIÓN mg/l= 150,000
0,088 3,885	1,857 3,885	3,877 3,885	1,774 3,885
NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 52 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales suspendidos.

	CONCENTRACIÓN mg/l= 5,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 10,000			CONCENTRACIÓN mg/l= 30,000		
Sr	0,265			0,386			1,028		
SL2	0,000			0,000			0,000		
SR	0,265			0,386			1,028		
%CVr	5,68%	5,88%	5,54%	4,14%	4,12%	4,17%	3,83%	3,86%	3,78%
%CVR	5,7%			4,1%			3,8%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 53 Resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad para cada concentración de Solidos totales suspendidos, continuacion.

CONCENTRACIÓN mg/l=		40,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		60,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		80,000	CONCENTRACIÓN mg/l=		150,000
0,774			1,183			1,643			3,877		
-0,109			0,240			1,553			2,327		
0,700			1,281			2,062			4,167		
2,15%	2,16%	2,16%	1,36%	1,39%	1,40%	1,06%	1,02%	1,03%	0,55%	0,55%	0,53%
2,0%			2,3%			2,8%			2,9%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro F - 54 Tabla resumen de los resultados del cálculo de los Coeficientes de Variación por Repetibilidad y Reproducibilidad de Solidos totales suspendidos.

	mg/l
Sr	3,877
SR	4,167
CVr	5,88%
CVR	5,69%

Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO G

INCERTIDUMBRES

DQO – Rango Bajo (LR)

Cuadro G - 1 Incertidumbre por resolución del equipo de medición.

Resolución del equipo =	0,01
Incertidumbre por resolución del equipo =	0,006

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 2 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango LR.

	Concentración (mg/L)		
	50	**100**	**135**
U pureza	0,050	0,050	0,050
% Pureza	99,970	99,970	99,970
u Balón	0,020	0,020	0,020
vol. Aforo	2000	2000	2000
u Balanza	0,00009	0,00009	0,00009
Pesado	0,086	0,172	0,232
uMRC	0,029	0,029	0,029
u	0,054	0,060	0,065

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 3 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar diluidas, rango LR.

	Concentración (mg/L)	**Concentración (mg/L)**
	5	**10**
u	0,060	0,060
Conc.sol.madre	100,000	100,000
u Balón	0,001	0,001
vol. Aforo	50,000	100,000
u Balón	0,010	0,010
vol. Aforo	1000,000	1000,000
u	0,003	0,006

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 4 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango LR.

Concentración	5	10	50	100	135
µ Resolución u Error Tipo			0,006 0,06		
µ FR	0,061	0,061	0,081	0,085	0,089
% µ FR	1,21%	0,61%	0,16%	0,09%	0,07%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 5 Incertidumbre por Repetibilidad, rango LR.

Concentración	5	10	50	100	135
Desviación Estándar (s) [mg/L] n	0,728 12,000	1,376 15,000	2,962 15,000	3,353 15,000	1,299 15,000
µ Repetibilidad [mg/L]	0,210	0,355	0,765	0,866	0,335
% µ Repetibilidad [mg/L]	4,20%	3,55%	1,53%	0,87%	0,25%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 6 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango LR.

Concentración	5	10	50	100	135
µ Cal_Met [mg/L]	0,219	0,360	0,771	0,872	0,353
U cal_Met [mg/L] % µ Cal_Met	0,438 4,38%	0,721 3,60%	1,542 1,54%	1,744 0,87%	0,706 0,26%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 7 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango LR.

Concentración	5	10	50	100	135
µ R [mg/l]	0,73	1,38	2,96	3,90	1,52

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 8 Incertidumbre estándar del método, rango LR.

Concentración	5	10	50	100	135
µ m	0,73	1,42	3,06	3,99	1,56
% µm	14,61%	14,22%	6,12%	3,99%	1,15%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 9 Incertidumbre expandida del método, rango LR.

K	2				
Concentración	**5**	**10**	**50**	**100**	**135**
Um	1,46	2,84	6,12	7,99	3,12
%Um	29,23%	28,44%	12,24%	7,99%	2,31%

Elaborado por: Juan Jácome

DQO – Rango Medio (MR)

Cuadro G - 10 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango MR.

	Concentración (mg/L)			
	500	**750**	**1250**	**1500**
Upureza	0,05	0,05	0,05	0,05
% Pureza	99,97	99,97	99,97	99,97
uBalon	0,01	0,01	0,01	0,01
vol.aforo.	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
uBalanza	0,00009	0,00009	0,00009	0,00009
Pesado	0,43	0,64	1,07	1,29
uMRC	0,03	0,03	0,03	0,03
u	0,18	0,24	0,38	0,45

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 11 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar diluidas, rango MR.

	Concentración (mg/L)
	100
u	0,18
Conc.sol.madre	500,00
uBalon	0,00
vol.aforo.	200,00
uBalon	0,01
vol.aforo.	1000,00
u	0,04

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 12 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango MR.

Concentración	100	500	750	1250	1500
µ Resolución u Error Tipo			0,006 0,06		
µ FR	0,07	0,19	0,25	0,38	0,45
% µ FR	0,07%	0,04%	0,03%	0,03%	0,03%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 13 Incertidumbre por Repetibilidad, rango MR.

Concentración	100	500	750	1250	1500
Desviación Estandar (s) [mg/L] n	4,11 15	6,61 15	7,56 15	6,27 15	7,43 14
µ Repetibilidad (µrMR) [mg/L]	1,06	1,71	1,95	1,62	1,99
% µ Repetibilidad (µrMR) [mg/L]	1,06%	0,34%	0,26%	0,13%	0,13%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 14 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango MR.

Concentración	100	500	750	1250	1500
µCalEq [mg/L]	1,06	1,73	1,98	1,70	2,08
UCalEq [mg/L] % µCalEq	2,13 1,06%	3,45 0,35%	3,96 0,26%	3,41 0,14%	4,17 0,14%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 15 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango MR.

Concentración	100	500	750	1250	1500
µ R [mg/l]	4,55	7,52	8,85	6,27	10,07

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 16 Incertidumbre estándar del método, rango MR.

Concentración	100	500	750	1250	1500
µm	4,55	7,53	8,86	6,28	10,08
% µm	4,55%	1,5%	1,2%	0,5%	0,7%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 17 Incertidumbre expandida del método, rango MR.

K	2				
Concentración	**100**	**500**	**750**	**1250**	**1500**
Um	9,09	15,05	17,71	12,56	20,15
%Um	9,09%	3%	2%	1%	1%

Elaborado por: Juan Jácome

DQO – Rango Alto (HR)

Cuadro G - 18 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, rango HR.

	Concentración (mg/L)				
	1000	**3000**	**6000**	**10000**	**15000**
U Pureza	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
% Pureza	99,97	99,97	99,97	99,97	99,97
u Balón	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
vol Aforo	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00
u Balanza	0,00009	0,00009	0,00009	0,00009	0,00009
Pesado	0,43	1,29	2,58	4,29	6,44
uMRC	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
u	0,36	0,89	1,75	2,90	4,34

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 19 Incertidumbre por Función de Respuesta, rango HR.

Concentración	**1000**	**3000**	**6000**	**10000**	**15000**
µ Resolución			0,006		
u Error Tipo			0,002		
µ FR	0,36	0,89	1,75	2,90	4,34
% µ FR	0,04%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 20 Incertidumbre por Repetibilidad, rango HR.

Concentración	**1000**	**3000**	**6000**	**10000**	**15000**
Desviación Estandar (s) [mg/L]	26,24	47,28	47,88	123,52	163,28
n	15	15	15	14	15
µ Repetibilidad (µrMR) [mg/L]	6,78	12,21	12,36	33,01	42,16
% µ Repetibilidad (µrMR) [mg/L]	0,7%	0,4%	0,2%	0,3%	0,3%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 21 Incertidumbre de la calibración del Método para DQO, rango HR.

Concentración	1000	3000	6000	10000	15000
µ CalEq [mg/L]	6,79	12,27	12,61	33,27	42,60
U CalEq [mg/L]	13,59	24,55	25,22	66,53	85,21
% µ CalEq	0,68%	0,41%	0,21%	0,33%	0,28%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 22 Incertidumbre por Reproducibilidad, rango HR.

Concentración	1000	3000	6000	10000	15000
µ R [mg/l]	28,81	50,97	50,24	133,11	194,17
% µ R	2,88%	1,70%	0,84%	1,33%	1,29%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 23 Incertidumbre estándar del método, rango HR.

Concentración	1000	3000	6000	10000	15000
µ m	28,81	50,98	50,28	133,15	194,22
% µ m	2,88%	1,70%	0,84%	1,33%	1,29%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 24 Incertidumbre expandida del método, rango HR.

K	2				
Concentración	1000	3000	6000	10000	15000
Um	57,62	101,95	100,55	266,29	388,43
% Um	5,76%	3,40%	1,68%	2,66%	2,59%

Elaborado por: Juan Jácome

Solidos Totales Disueltos

Cuadro G - 25 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar con material de referencia certificado, STD.

	30	50	125
Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]	1000	1000	1000
Upureza	15,3	15,3	15,3
uMRC	7,65	7,65	7,65
Vol Alícuota Solref. [ml]	30	50	125
u Pipetas	0,003	0,008	0,013
Vol Aforo (ml)	1000	1000	1000
u Balones	0,01	0,01	0,01
µCsolMR (mg/l)	0,004256	0,011259	0,020649
% µCsolMR	0,014%	0,023%	0,017%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 26 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar con cloruro de sodio, STD.

	Concentración (mg/l)		
	250	**500**	**1000**
Pesado (g)	**0,25**	**0,5**	**1**
u Balanza	0,00018	0,00018	0,00018
Vol Aforo (ml)	1000	1000	1000
u Balón	0,01	0,01	0,01
µCsolMR (mg/l)	0,180	0,180	0,180
% µCsolMR	0,072%	0,036%	0,018%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 27 Incertidumbre por Reproducilidad, STD.

Concentración (mg/l)	30	50	125	250	500	1000
µ Reproducibilidad [mg/l]	0,21	0,39	0,74	1,32	1,24	2,25
% µ Reproducibilidad	0,70%	0,78%	0,59%	0,53%	0,25%	0,22%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 28 Incertidumbre estándar del método de solidos totales disueltos.

Concentración (mg/l)	30	50	125	250	500	1000
µ Balanza	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018
µ Std Método	0,211	0,390	0,742	1,337	1,258	2,256
% µ Std Método	0,70%	0,78%	0,59%	0,53%	0,25%	0,23%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 29 Incertidumbre expandida del método de solidos totales disueltos.

K	2					
Concentración (mg/l)	30	50	125	250	500	1000
Um	0,42	0,78	1,48	2,67	2,52	4,51
%Um	1,41%	1,56%	1,19%	1,07%	0,50%	0,45%

Elaborado por: Juan Jácome

Solidos Totales Suspendidos

Cuadro G - 30 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, STS.

	Concentración (mg/l)					
	5	10	30		40	
Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]	1000	1000	Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]	1000	Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]	1000
Upureza	15,3	15,3	Upureza	15,3	Upureza	15,3
uMRC	7,65	7,65	uMRC	7,65	uMRC	7,65
Vol Alícuota Solref. [l]	5	10	Vol Alícuota Solref. [ml]	20	Vol Alícuota Solref. [ml]	20
u Pipetas	0,00250	0,00333	u Pipetas	0,00500	u Pipetas	0,01
Vol Aforo (l)	2000	2000	Vol Aforo (l)	1000	Vol Aforo (l)	1000
u Balones	0,02	0,02	u Balones	0,01	u Balones	0,01
µCsolMR (mg/l)	0,0028	0,0039	Vol Alícuota Solref. [l]	10	Vol Alícuota Solref. [l]	20
% µCsolMR	0,056%	0,039%	u Pipetas	0,0033	u Pipetas	0,01
			µCsolMR (mg/l)	0,0093	µCsolMR (mg/l)	0,0123
			% µCsolMR	0,031%	% µCsolMR	0,031%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 31 Incertidumbre por preparación de soluciones estándar, STS, continuacion.

Concentración (mg/l)					
60		**80**		**150**	
Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]	1000	**Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]**	1000	**Conc Solución de Referencia Usada [mg/l]**	1000
Upureza	15,3	**Upureza**	15,3	**Upureza**	15,3
uMRC	7,65	**uMRC**	7,65	**uMRC**	7,65
Vol Alícuota Solref. [ml]	50	**Vol Alícuota Solref. [ml]**	50	**Vol Alícuota Solref. [ml]**	100
u Pipetas	0,01	**u Pipetas**	0,0083	**u Pipetas**	0,013
Vol Aforo (l)	1000	**Vol Aforo (l)**	1000	**Vol Aforo (l)**	1000
u Balones	0,01	**u Balones**	0,01	**u Balones**	0,01
Vol Alícuota Solref. [l]	10	**Vol Alícuota Solref. [l]**	20	**Vol Alícuota Solref. [l]**	50
u Pipetas	0,003	**u Pipetas**	0,005	**u Pipetas**	0,0083
µCsolMR (mg/l)	0,0135	**Vol Alícuota Solref. [L]**	10	**µCsolMR (mg/l)**	0,0288
% µCsolMR	0,023%	**u Pipetas**	0,003	**% µCsolMR**	0,019%
		µCsolMR (mg/l)	0,0180		
		% µCsolMR	0,023%		

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 32 Incertidumbre por Reproducilidad, STS.

Concentración (mg/l)	5	10	30	40	60	80	150
µ Reproducibilidad [mg/l]	0,07	0,10	0,27	0,18	0,33	0,53	1,08
% µ Reproducibilidad	1,4%	1,0%	0,9%	0,5%	0,6%	0,7%	0,7%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 33 Incertidumbre estándar del método de solidos totales suspendidos.

Concentración (mg/l)	5	10	30	40	60	80	150
µ Balanza	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018
µ Std Método	0,068	0,100	0,265	0,181	0,331	0,533	1,076
% µ Std Método	1,37%	1,00%	0,88%	0,45%	0,55%	0,67%	0,72%

Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro G - 34 Incertidumbre expandida del método de solidos totales suspendidos.

K	2						
Concentración (mg/l)	**5**	**10**	**30**	**40**	**60**	**80**	**150**
Um	0,14	0,20	0,53	0,36	0,66	1,07	2,15
%Um	2,73%	1,99%	1,77%	0,91%	1,10%	1,33%	1,43%

Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO H

ECUACIÓN DE HORWITZ

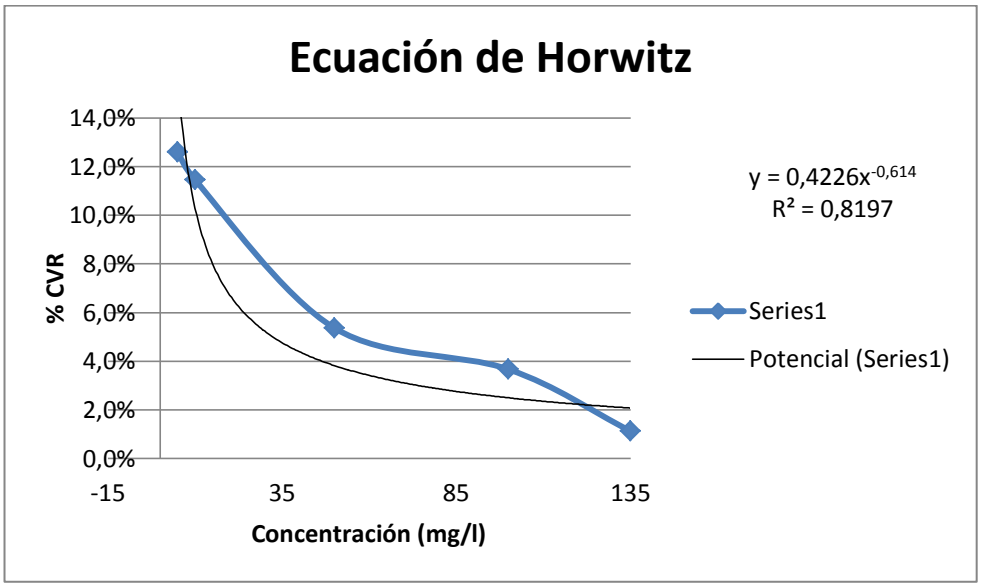
DQO – Rango Bajo LR.

Cuadro H - 1 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango bajo.

Concentración (mg/l)	% CVR
5	12,6%
10	11,4%
50	5,4%
100	3,7%
135	1,1%

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico H - 1 Curva de Horwitz, rango bajo (LR).



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro H - 2 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango bajo (LR) de DQO.

Concentración (mg/l)	Incertidumbre %	Incertidumbre (mg/l)
5	15,7%	0,79
10	10,3%	1,03
50	3,8%	1,91
100	2,5%	2,50
135	2,1%	2,81

Elaborado por: Juan Jácome

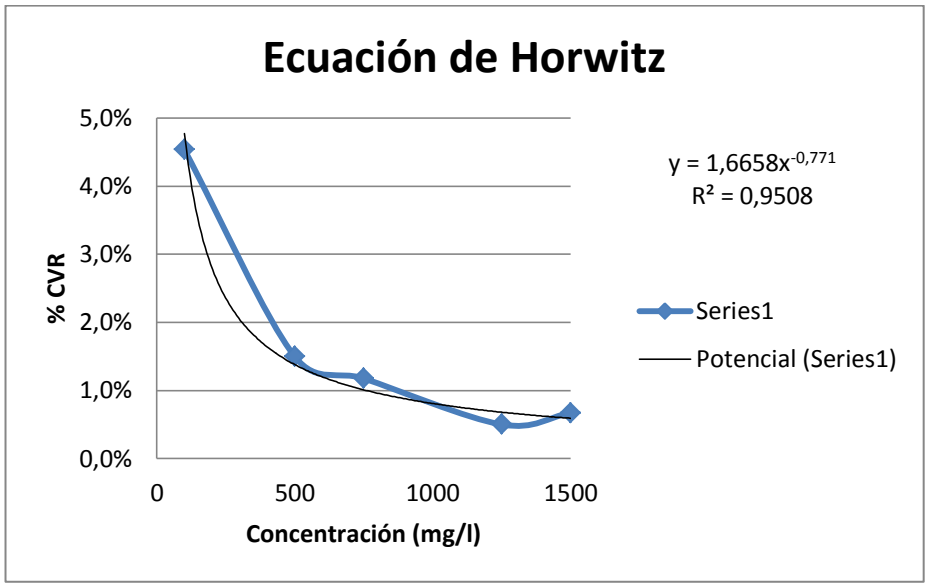
DQO – Rango Medio (MR)

Cuadro H - 3 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango medio.

Concentración (mg/l)	% CVR
100	4,5%
500	1,5%
750	1,2%
1250	0,5%
1500	0,7%

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico H - 2 Curva de Horwitz, rango medio (MR).



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro H - 4 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango medio (MR) de DQO.

Concentración (mg/l)	Incertidumbre %	Incertidumbre (mg/l)
100	4,8%	4,78
500	1,4%	6,91
750	1,0%	7,59
1250	0,7%	8,53
1500	0,6%	8,89

Elaborado por: Juan Jácome

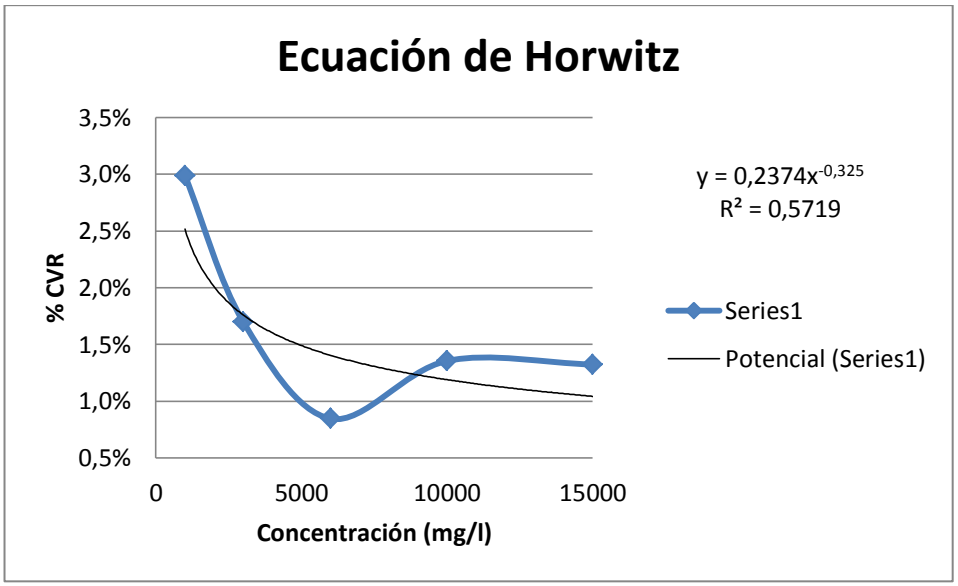
DQO – Rango Alto (HR)

Cuadro H - 5 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad rango alto.

Concentración (mg/l)	% CVR
1000	3,0%
3000	1,7%
6000	0,8%
10000	1,4%
15000	1,3%

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico H - 3 Curva de Horwitz, rango alto (HR).



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro H - 6 Incertidumbre de la mediciones realizadas en el rango alto (HR) de DQO.

Concentración (mg/l)	Incertidumbre %	Incertidumbre (mg/l)
100	5,3%	5,31
500	3,2%	15,75
750	2,8%	20,71
1250	2,3%	29,23
1500	2,2%	33,06

Elaborado por: Juan Jácome

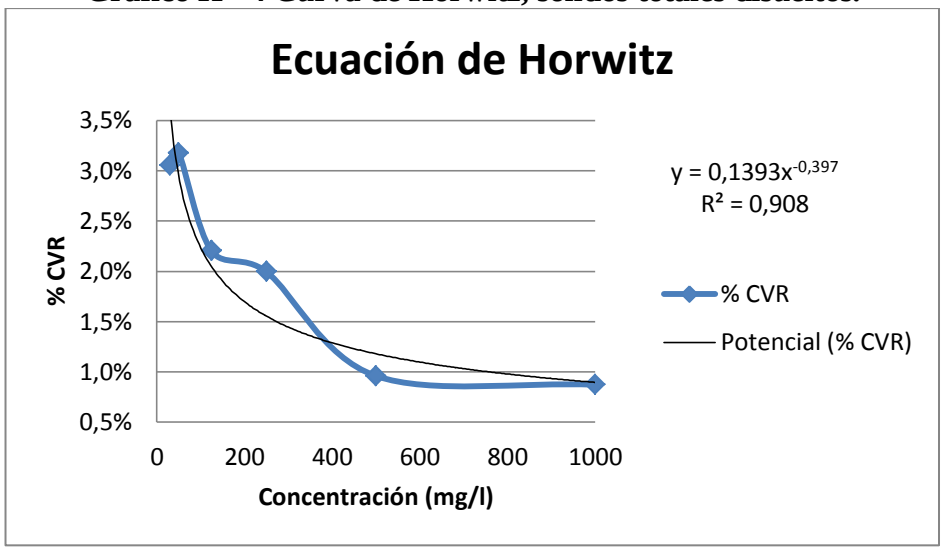
Solidos Totales Disueltos

Cuadro H - 7 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad de solidos totales disueltos.

Concentración (mg/l)	% CVR
30	3,1%
50	3,2%
125	2,2%
250	2,0%
500	1,0%
1000	0,9%

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico H - 4 Curva de Horwitz, solidos totales disueltos.



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro H - 8 Incertidumbre de la mediciones realizadas con el metodo de solidos totales disueltos

Concentración (mg/l)	Incertidumbre %	Incertidumbre (mg/l)
30	3,6%	1,08
50	2,9%	1,47
125	2,0%	2,56
250	1,6%	3,89
500	1,2%	5,91
1000	0,9%	8,97

Elaborado por: Juan Jácome

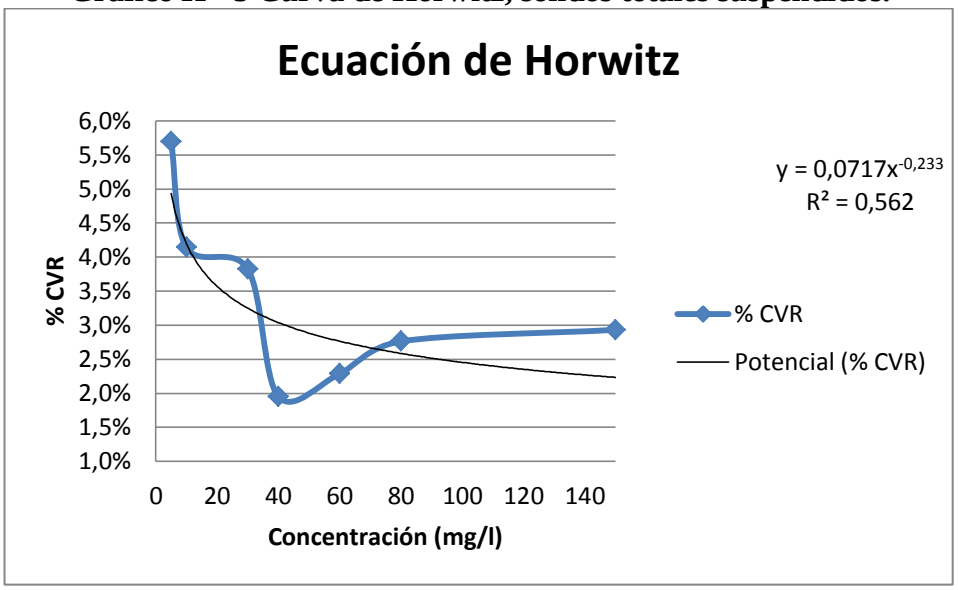
Solidos Totales Suspendidos

Cuadro H - 9 Datos de concentracion y coeficientes de variacion por reproducibilidad de solidos totales suspendidos.

Concentración (mg/l)	% CVR
5	5,7%
10	4,1%
30	3,8%
40	2,0%
60	2,3%
80	2,8%
150	2,9%

Elaborado por: Juan Jácome

Grafico H - 5 Curva de Horwitz, solidos totales suspendidos.



Elaborado por: Juan Jácome

Cuadro H - 10 Incertidumbre de la mediciones realizadas con el metodo de solidos totales suspendidos.

Concentración (mg/l)	Incertidumbre %	Incertidumbre (mg/l)
5	5,4%	0,27
10	4,6%	0,46
30	3,4%	1,03
40	3,2%	1,28
60	2,9%	1,73
80	2,7%	2,15
150	2,3%	3,43

Elaborado por: Juan Jácome

ANEXO I
CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN

Ilustración I - 1 Certificado de material de referencia, Solidos suspendidos.

Certificate of Analysis

Total Suspended Solids 1000 mg/L Calibration Standard

Certified Reference Material

Number TSS1000-500ML
Lot LRAA0612
Solvent (Matrix) Water
Hazard Irritant
Storage &Handling Store at room temperature.
Expiration Date See Sample Label
Certification Date 12/17/2012
Certified By: Christopher Rucinski - QA Director

Analyte	Certified Value [1,2]	Units	K [3]
Non-Filterable Residue (TSS) 1900	1000 ± 15.3	mg/L	2.00

Additional Information

Sample Preparation

Mix well prior to analysis.

Mix by inverting the container 10 times. Let the container stand for 10 minutes and invert again 10 times.

When transferring to another container, repetitively mix and pour so as not to allow solids to settle before transfer is complete.

1. Certified value - based on a prepared to value and analytically verified by RTC with associated uncertainties from the preparation and analytical procedures.
2. Expanded Uncertainty - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucrm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucrm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies.
3. k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. Confidence Interval = 95%

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2005 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.0001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were preformed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available or other certified reference material as specified by each analyte.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See Instructions for minimum sub-sample size.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2005 (ACLass Cert AT-1467) and ISO GUIDE 34:2009 (ACLass Cert AR-1470).

ACLASS ACCREDITED REFERENCE MATERIAL PRODUCER

ACLASS ACCREDITED TESTING

Page 1 of 1

RTC
293 Soldier Springs Road
Laramie, WY 82070
Phone: 307-742-5459
Fax: 307-742-7936
Web: www.RT-Corp.com

Ilustración I - 2 Certificado de calibracion de balanza analitica Mettler - Toledo

TECNOESCALA

LABORATORIO DE CALIBRACIÓN
N° OAE LC C 13-001

METTLER TOLEDO

TECNOESCALA

SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD

ISO/IEC 17025
Versión: 3

REGISTRO REG ECB 001
CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN DE BALANZAS

Fecha Elaboración: 03/08/2011
Fecha Última Modificación: 08/06/2012

	BALANZA ANALITICA	CODIGO EQUIPO:	EI/33-00
Compañía:	TECNOESCALA S.A.	Marca:	METTLER-TOLEDO
Cliente:	E.P.N. - CICAM	Modelo:	AB204-S
Dirección:	CAMPUS DE LA E.P.N.	Num. Serie:	1119480613
		Capacidad Max:	220 g
		Cap.Min. (OIML):	0.01 g
Persona de Contacto:	ING. CAROLA FIERRO	Resolución (d)	0.0001 g
Departamento:	SALA DE BALANZAS	Verificación (e)	0.001 g
Certificado No.	BAL-PN-029-2013 EPN-CICAM	Clase:	I

CERTIFICADO DE CALIBRACION
PRUEBAS METROLOGICAS

Excentricidad

	Carga Ensayo	Posición	Lectura	Desv. Centro
Unidades	[g]		[g]	[g]
	99.9998	Centro	99.9995	0.0000
		Fondo Izquierdo	99.9991	-0.0004
		Fondo Derecha	99.9991	-0.0004
		Frente Derecha	99.9998	0.0003
		Frente Izquierda	99.9995	0.0000
		Centro	99.9995	0.0000

Cumple Tolerancias
Fabricante: SI -X- NO --
OIML: SI -X- NO --

Excentricidad Máx.	0.0004	g
Tolerancia Fabric.	0.0004	g
*e.m.p (OIML)	0.0020	g

Ensayo de Carga / Linealidad

Carga Ensayo	Lectura Asc.	Lectura Desc.	Error Asc.	Error Desc.	Histeresis	*e.m.p (OIML)
[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.001
0.0100	0.0100	0.0101	0.0000	0.0001	0.0001	0.001
0.1000	0.0999	0.1001	-0.0001	0.0001	0.0002	0.001
1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.001
5.0000	4.9999	5.0002	-0.0001	0.0002	0.0003	0.001
10.0000	10.0000	10.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.001
20.0000	20.0002	20.0003	0.0002	0.0003	0.0001	0.001
49.9999	50.0002	50.0001	0.0003	0.0002	-0.0001	0.001
99.9998	99.9997	99.9998	-0.0001	0.0000	0.0001	0.002
199.9998	200.0000	200.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.002

Cumple Tolerancias
Fabricante: SI -X- NO --
OIML: SI -X- NO --

Histeresis Máxima	0.0003	g
Tol. Fabric. Lin.	0.0002	g
Error Linealidad	0.0002	g

Repetibilidad

N°	Vacío	Carga	Desviación
Unidades	[g]	[g]	[g]
1	0.0000	99.9997	99.9997
2	0.0000	99.9998	99.9998
3	0.0000	99.9997	99.9997
4	0.0000	99.9997	99.9997
5	0.0000	99.9998	99.9998
6	0.0000	99.9996	99.9996
7	0.0000	99.9997	99.9997
8	0.0000	99.9997	99.9997
9	0.0000	99.9996	99.9996
10	0.0000	99.9997	99.9997

Cumple Tolerancias
Fabricante: SI -X- NO --
OIML: SI -X- NO --

Desviación Standard	0.00007	g
Tolerancia Fabric.	0.0001	g
*e.m.p (OIML)	0.0020	g

Página: 1 de 2

Ref: BAL-PN-029-2013 EPN-CICAM

QUITO
Cristóbal Gangotena
N24-184 y Coruña
Telfs.: (593-2) 2560077
2560078 • 2550919
Fax: 3227892
tecnoescala@tecnoescala.com.ec
www.tecnoescala.com.ec
GUAYAQUIL
09 6026883
09 6158070
MANTA
09 6026887
09 6026883

Ilustración I - 3 Certificado de calibracion de balon de aforo de 100 ml.

STD

labbox

Report: 12/03-208

Individual calibration certificate

Description: Volumetric flask grade A with plastic stopper, 100 ml

Reference: VFC3-100-001
Serial no.: 03.12/682
Cal. date: 21 March 2012

The product was found to contain the following volume at 20ºC

Volume contained:	100.003 ml	***Standard tolerance:***	± 0.080 ml
Correction:	-0.003 ml	***Standard deviation:***	0.001 ml

Expanded uncertainty (at 95%C.L.k=2) is 0.001 ml

This product has been calibrated with the following devices:

- Standard weights: 100 g
- Using Balance Number: ABAL-10,420g/0.001g(Sartorius)
- Thermometer No: DM-12;-50 ºC - 300 ºC

All the above devices have valid calibrations traceable to international standars.

The above product has been examined for compliance to ASTM E-288 Class-A. It has been found to satisfy the specified requirements. The above item has been calibrated at 25.1 ºC at RH 41%

The above calibration result is valid at the time of calibration under lab conditions. This report shall not be reproduced, except in full, unless written permission from labbox labware s.l.

Approved by:
QA Manager
3/21/2012

Certificado de calibración individual

Descripción: Matraz aforado con tapón de plástico,100 ml, clase A

Referencia: VFC3-100-001
Num. de serie: 03.12/682
Fecha de cal.: 21 de marzo de 2012

Este producto ha sido realizado para contener el siguiente volumen a 20ºC

Volumen real:	100.003 ml	***Tolerancia:***	± 0.080 ml
Corrección:	-0.003 ml	***Desv. Estándar:***	0.001 ml

La incertidumbre de expansión (a 95%C.L.k=2) es 0.001 ml

Este producto ha sido calibrado mediante los siguientes equipos:

- Pesa: 100 g
- Balanza: ABAL-10,420g/0.001g(Sartorius)
- Termómetro: DM-12;-50 ºC - 300 ºC

Todos los equipos has sido validados y trazados según normas internacionales.

Este producto ha sido examinado según la norma ASTM E-288 Clase A y ha sido fabricado para satisfacer dichos requerimientos. La calibración se ha realizado a 25.1 ºC con una HR 41%

La calibración realizada es válida en su momento y bajo las condiciones existentes. Este informe no podrá reproducirse, salvo en su totalidad, sin el permiso escrito de labbox labware s.l.

Aprobado por:
Director de Calidad
3/21/2012

Certificat de calibration individuelle

Description : Fiole jaugée classe A, 100 ml, bouchon en plastique

Référence : VFC3-100-001
Num. de série : 03.12/682
Date de cal. : 21 mars 2012

Ce produit a été conçu pour contenir le volumen suivant à 20ºC

Volume réel :	100.003 ml	***Tolérance standard :***	± 0.080 ml
Correction :	-0.003 ml	***Déviation standard :***	0.001 ml

L'incertitude d'expansion (à 95%C.L.k=2) est de 0.001 ml

Ce produit a été calibré avec les équipements suivants :

- Poids: 100 g
- Balance: ABAL-10,420g/0.001g(Sartorius)
- Thermomètre: DM-12;-50 ºC - 300 ºC

Tous les équipements ont des validations avec trazabilité selon les standards internationaux.

Ce produit a été examiné selon la norme ASTM E-288 Classe A et a été fabriqué pour satisfaire aux spécifications de cette norme. La calibration a été realisée à 25.1 ºC avec une HR de 41%

La calibration réalisée est valable en ce moment et sous les conditions existentes. Ce rapport ne peut se reproduire, sauf dans son intégralité, sans l'accord écrit de labbox france.

Approuvé par:
Responsable Qualité
3/21/2012

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 552 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
Autoport - BP 10200
66161 Le Boulou Cedex
Tel. +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

Ilustración I - 4 Certificado de calibracion de balon de aforo de 50 ml.

DQO

labbox

Report: 11/12-41

Individual calibration certificate

Description: Volumetric flask grade A with plastic stopper, 50 ml

Reference: VFC3-050-001
Serial no.: 12.11/701
Cal. date: 7 December 2011

The product was found to contain the following volume at 20ºC

Volume contained:	50.011 ml	***Standard tolerance:***	± 0.050 ml
Correction:	-0.011 ml	***Standard deviation:***	0.001 ml

Expanded uncertainty (at 95%C.L.k=2) is 0.001 ml

This product has been calibrated with the following devices:

- Standard weights: 50 g
- Using Balance Number: ABAL-10,420g/0,001g(Sartorius)
- Thermometer No: DM-10;-50 ºC - 300 ºC

All the above devices have valid calibrations traceable to international standars.

The above product has been examined for compliance to ASTM E-288 Class-A. It has been found to satisfy the specified requirements. The above item has been calibrated at 23.3 ºC at RH 56%

The above calibration result is valid at the time of calibration under lab conditions. This report shall not be reproduced, except in full, unless written permission from labbox labware s.l.

Approved by:
QA Manager
12/7/2011

Certificado de calibración individual

Descripción: Matraz aforado con tapón de plástico,50 ml, clase A

Referencia: VFC3-050-001
Num. de serie: 12.11/701
Fecha de cal.: 7 de diciembre de 2011

Este producto ha sido realizado para contener el siguiente volumen a 20ºC

Volumen real:	50.011 ml	***Tolerancia:***	± 0.050 ml
Corrección:	-0.011 ml	***Desv. Estándar:***	0.001 ml

La incertidumbre de expansión (a 95%C.L.k=2) es 0.001 ml

Este producto ha sido calibrado mediante los siguientes equipos:

- Pesa: 50 g
- Balanza: ABAL-10,420g/0,001g(Sartorius)
- Termómetro: DM-10;-50 ºC - 300 ºC

Todos los equipos has sido validados y trazados según normas internacionales.

Este producto ha sido examinado según la norma ASTM E-288 Clase A y ha sido fabricado para satisfacer dichos requerimientos. La calibración se ha realizado a 23.3 ºC con una HR 56%

La calibración realizada es válida en su momento y bajo las condiciones existentes. Este informe no podrá reproducirse, salvo en su totalidad, sin el permiso escrito de labbox labware s.l.

Aprobado por:
Director de Calidad
12/7/2011

Certificat de calibration individuelle

Description : Fiole jaugée classe A,50 ml, bouchon en plastique

Référence : VFC3-050-001
Num. de série : 12.11/701
Date de cal. : 7 décembre 2011

Ce produit a été conçu pour contenir le volumen suivant à 20ºC

Volume réel :	50.011 ml	***Tolérance standard :***	± 0.050 ml
Correction :	-0.011 ml	***Déviation standard :***	0.001 ml

L'incertitude d'expansion (à 95%C.L.k=2) est de 0.001 ml

Ce produit a été calibré avec les équipements suivants :

- Poids: 50 g
- Balance: ABAL-10,420g/0,001g(Sartorius)
- Thermomètre: DM-10;-50 ºC - 300 ºC

Tous les équipements ont des validations avec trazabilité selon les standards internationaux.

Ce produit a été examiné selon la norme ASTM E-288 Classe A et a été fabriqué pour satisfaire aux spécifications de cette norme. La calibration a été realisée à 23.3 ºC avec une HR de 56%

La calibration réalisée est valable en ce moment et sous les conditions existentes. Ce rapport ne peut se reproduire, sauf dans son intégralité, sans l'accord écrit de labbox france.

Approuvé par:
Responsable Qualité
12/7/2011

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 552 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
Autoport - BP 10200
66161 Le Boulou Cedex
Tel. +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

Ilustración I - 5 Certificado de calibracion de pipeta volumetrica de 2 ml.

labbox

Batch Certificate

Description: Volumetric pipette with one mark, class A, 2ml

Reference: VPIA 002 006

Batch no.: 11304

Nominal value:	2 ml	***Standard tolerance:***	± 0,01 ml
Average value:	2,0000	***Standard deviation:***	0,0024

Test result: ACCEPTED

Approved by:

QA Manager
24/05/2012

This product has been tested in the laboratory according to ISO 648 standard

Certificado de lote

Descripción: Pipeta un aforo, 2 ml, clase A

Referencia: VPIA 002 006

Num. de lote: 11304

Volúmen nominal:	2 ml	***Tolerancia:***	± 0,01 ml
Media:	2,0000	***Desv. Estándar:***	0,0024

Resultado del test: ACEPTADO

Aprobado por:

Director de Calidad
24/05/2012

Dicho control de calidad se ha realizado según la norma ISO 648

Certificat de Lot

Description: Pipette 1 jaugée 1 trait,classe A, 2 ml

Référence: VPIA 002 006

Num. de lot: 11304

Nominal value:	2 ml	***Standard tolerance:***	± 0,01 ml
Average value:	2,0000	***Standard deviation:***	0,0024

Résultat du test: ACCEPTÉ

Approuvé par:

Responsable Qualité
24/05/2012

Ce produit a été vérifié en laboratoire selon la norme ISO 648

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 512 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
15, rue de Villeneuve - Parc Tertiaire Silic
94573 RUNGIS CEDEX
Tel: +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

Ilustración I - 6 Certificado de calibracion de pipeta graduada de 0,2 ml.

labbox

Batch Certificate

Description: Measuring pipette, class A, 0,2ml

Reference: MPIA-0A2-005

Batch no.: 8807

Nominal value:	0,2 ml	*Standard tolerance:*	± 0,003 ml
Average value:	0,2000	*Standard deviation:*	0,0010

Test result: ACCEPTED

Approved by:

QA Manager
18/08/2010

This product has been tested in the laboratory according to ISO 835 standard.

Certificado de lote

Descripción: Pipeta graduada, 0,2 ml, clase A

Referencia: MPIA-0A2-005

Num. de lote: 8807

Volúmen nominal:	0,2 ml	*Tolerancia:*	± 0,003 ml
Media:	0,2000	*Desv. Estándar:*	0,0010

Resultado del test: ACEPTADO

Aprobado por:

Director de Calidad
18/08/2010

Dicho control de calidad se ha realizado según la norma ISO 835

Certificat de Lot

Description: Pipette graduée en verre, classe A, 0,2 ml

Référence: MPIA-0A2-005

Num. de lot: 8807

Nominal value:	0,2 ml	*Standard tolerance:*	± 0,003 ml
Average value:	0,2000	*Standard deviation:*	0,0010

Résultat du test: ACCEPTÉ

Approuvé par:

Responsable Qualité
18/08/2010

Ce produit a été vérifié en laboratoire selon la norme ISO 835

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 552 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
Autoport - BP 10200
66161 Le Boulou Cedex
Tel. +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

Ilustración I - 7 Certificado de calibracion de probeta graduada de 1000 ml.

labbox

Batch Certificate

Description:	Measuring cylinder hex. base, class A, 1.000ml
Reference:	MCHA 1K0 001
Batch no.:	02.12
Traceability:	11275
Nominal value:	1.000 ml
Standard tolerance:	± 5,00 ml
Average value:	999,3200
Standard deviation:	1,1200
Test result:	ACCEPTED

Approved by:

QA Manager
19/04/2012

This product has been tested in the laboratory according to DIN 12680 standard

Certificado de lote

Descripción:	Probeta graduada base hexagonal, 1.000 ml, clase A
Referencia:	MCHA 1K0 001
Num. de lote:	02.12
Trazabilidad:	11275
Volúmen nominal:	1.000 ml
Tolerancia:	± 5,00 ml
Media:	999,3200
Desv. Estándar:	1,1200
Resultado del test:	ACEPTADO

Aprobado por:

Director de Calidad
19/04/2012

Dicho control de calidad se ha realizado según la norma DIN 12680

Certificat de Lot

Description:	Eprouvette graduée base hexagonale, classe A, 1.000ml
Référence:	MCHA 1K0 001
Num. de lot:	02.12
Traçabilité:	11275
Nominal value:	1.000 ml
Standard tolerance:	± 5,00 ml
Average value:	999,3200
Standard deviation:	1,1200
Résultat du test:	ACCEPTÉ

Approuvé par:

Responsable Qualité
19/04/2012

Ce produit a été testé en laboratoire selon la norme DIN 12680

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 510 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
15, rue de Villeneuve - Parc Tertiaire Silic
94573 RUNGIS CEDEX
Tel +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

Ilustración I - 8 Certificado de calibracion de bureta de 50 ml.

labbox

Batch Certificate

Description: Burette with screw type needle valve PTFE stopcock, Schell Bach type, class A, 50 ml

Reference: BUBS 050 001

Batch no.: 01.12

Traceability: 11083

Nominal value:	50 ml	***Standard tolerance:***	± 0,050 ml
Average value:	49,9970	***Standard deviation:***	0,0160

Test result: ACCEPTED

Approved by:

QA Manager
07/03/2012

This product has been tested in the laboratory according to ISO385 /DIN12700 standard

Certificado de lote

Descripción: Bureta con llave de aguja de PTFE y franja Schellbach, clase A, 50 ml

Referencia: BUBS 050 001

Num. de lote: 01.12

Trazabilidad: 11083

Volúmen nominal:	50 ml	***Tolerancia:***	± 0,050 ml
Media:	49,9970	***Desv. Estándar:***	0,0160

Resultado del test: ACEPTADO

Aprobado por:

Director de Calidad
07/03/2012

Dicho control de calidad se ha realizado según la norma ISO385 /DIN12700

Certificat de Lot

Description: Burette à robinet à pointeau en PTFE et frange bleue de Schellbach, classe A, 50 ml

Référence: BUBS 050 001

Num. de lot: 01.12

Traçabilité: 11083

Nominal value:	50 ml	***Standard tolerance:***	± 0,050 ml
Average value:	49,9970	***Standard deviation:***	0,0160

Résultat du test: ACCEPTÉ

Approuvé par:

Responsable Qualité
07/03/2012

Ce produit a été vérifié en laboratoire selon la norme ISO385 /DIN12700

labbox labware s.l.
Remences, 102
08304 Mataró (Barcelona)
Phone: +34 937 512 084 Fax: +34 937 909 532
info@labbox.com
www.labbox.com

labbox france
15, rue de Villeneuve - Parc Tertiaire Silic
94573 RUNGIS CEDEX
Tel: +33 (0) 810 208 801 Fax: +33 (0) 811 140 161
service.clients@labbox.com
www.labbox.fr

ANEXO J
NORMA NTE INEN 1108

NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 1108
AGUA POTABLE. REQUISITOS

1. Objeto

1.1 Esta norma establece los requisitos que debe cumplir el agua potable para consumo humano.

2. Alcance

2.1 Esta norma se aplica al agua potable de los sistemas de abastecimiento públicos y privados a través de redes de distribución y tanqueros.

3. Definiciones

3.1 **Agua Potable.** Es el agua cuyas características físicas, químicas y microbiológicas han sido tratadas a fin de garantizar su aptitud para consumo humano.

3.2 **Agua Cruda**. Es el agua que se encuentra en la naturaleza y que no ha recibido ningún tratamiento para modificar sus características: físicas, químicas o microbiológicas.

3.3 **Límite máximo permisible.** Representa un requisitos de calidad del agua potable que fija dentro del ámbito del conocimiento científico y tecnológico del momento un límite sobreel cual el agua deja de ser apto para consumo humano.

3.4 **UFC/ml.** Concentración de microorganismos por mililitro, expresada en unidades formadoras de colonias.

3.5 **NMP.** Forma de expresión de parámetros microbiológicos, número más probable, cuando se aplica la técnica de los Tubos múltiples.

3.6 **µg/l.** (microgramos por litro), unidades de concentración de parámetros físico químicos

3.7 **mg/l.** (miligramos por litro), unidades de concentración de parámetros físico químicos

3.8 **Microorganismo patógeno.** Son los causantes potenciales de enfermedades para el ser humano.

3.9 **Pesticidas.** Sustancia química o biológica que se utiliza, sola, combinada o mezclada para prevenir, combatir o destruir, repelar o mitigar: insectos, hongos, bacterias, nematodos, ácaros, moluscos, roedores, malas hierbas o cualquier forma de vida que cause perjuicios directos o indirectos a los cultivos agrícolas, productos vegetales y plantas en general.

3.10 **Desinfección.** Proceso de tratamiento que elimina o reduce el riesgo de enfermedad que pueden presentar los agentes microbianos patógenos, constituye una medida preventiva esencial para la salud pública.

3.11 **Subproductos de desinfección.** Productos que se generan al aplicar el desinfectante al agua, especialmente en presencia de sustancia húmicas.

3.12 **Radio nucleido.** Nucleidos radiactivos; nucleidos: conjunto de átomos que tienen núcleos con igual número atómico Z y másico A

3.13 **MBAS, ABS .** Sustancias activas al azul de metileno; Alquil Benceno Sulfonato

3.14 **Cloro residual.** Cloro remanente en el agua luego de al menos 30 minutos de contacto.

3.15 **Dureza total.** Es la cantidad de calcio y magnesio presente en el agua y expresado como carbonato de calcio.

3.16 **Sólidos totales disueltos.** Fracción filtrable de los sólidos que corresponde a los sólidos coloidales y disueltos.

4. Requisitos

4.1 Requisitos Específicos

4.1.1 El Agua Potable debe cumplir con los requisitos que se establecen a continuación

PARAMETRO	UNIDAD	Límite máximo Permisible
Características físicas		
Color	Unidades de color verdadero (UTC)	15
Turbiedad	NTU	5
Olor	--	no objetable
Sabor	--	no objetable
pH	--	6,5 - 8,5
Sólidos totales disueltos	mg/l	1 000
Inorgánicos		
Manganeso, Mn	mg/l	0,1
Hierro, Fe	mg/l	0,3
Sulfatos, SO_4	mg/l	200
Cloruros, Cl	mg/l	250
Nitratos, $N\text{-}NO_3$	mg/l	10
Nitritos, $N\text{-}NO_2$	mg/l	0,0
Dureza total, $CaCO_3$	mg/l	300
Arsénico, As	mg/l	0,01
Cadmio, Cd	mg/l	0,003
Cromo, Cr cromo hexavalente	mg/l	0,05
Cobre, Cu	mg/l	1,0
Cianuros, CN	mg/l	0,0
Plomo, Pb	mg/l	0,01
Mercurio, Hg	mg/l	0,0
Selenio, Se	mg/l	0,01
Cloro libre residual*	mg/l	0,3 - 1,5
Aluminio, Al	mg/l	0,25
Amonio, (N-NH3)	mg/l	1,0
Antimonio, Sb	mg/l	0,005
Bario, Ba	mg/l	0,7
Boro, B	mg/l	0,3
Cobalto, Co	mg/l	0,20
Estaño, Sn	mg/l	0,1
Fósforo, (P-PO4)	mg/l	0,1
Litio, Li	mg/l	0,2
Molibdeno, Mo	mg/l	0,07
Níquel, Ni	mg/l	0,02
Plata, Ag	µg/l	0,13
Potasio, K	mg/l	20
Sodio, Na	mg/l	200
Vanadio, V	µg/l	6
Zinc, Zn	mg/l	3
Flúor, F	mg/l	1,5
Radiactivos		
Radiación total α **	Bq/l	0,1
Radiación total β ***	Bq/l	1,0

* Cuando se utiliza cloro como desinfectante y luego de un tiempo mínimo de contacto de 30 minutos

** Corresponde a la radiación emitida por los siguientes radionucleidos: ^{210}Po, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu

*** Corresponde a la radiación emitida por los siguientes radionucleidos: ^{60}Co, ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{129}I, ^{131}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{210}Pb, ^{228}Ra

Orgánicos

Tensoactivos ABS (MBAS)	mg/l	0,0
Fenoles	mg/l	0,0

Sustancias Orgánicas

	Límite máximo µg/l
Alcanos Clorinados	
- tetracloruro de carbono	2
- diclorometano	20
- 1,2dicloroetano	30
- 1,1,1-tricloroetano	2000
Etanos Clorinados	
- cloruro de vinilo	5
- 1,1dicloroeteno	30
- 1,2dicloroeteno	50
- tricloroeteno	70
- tetracloroeteno	40
Hidrocarburos Aromáticos	
- benceno	10
- Tolueno	170
- Xileno	500
- Etilbenceno	200
- Estireno	20
Hidrocarburos totales de petróleo (HTP)	0,3
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	
- benzo [a]pireno	0,01
- benzo [a]fluoranteno	0,03
- benzo [k[fluoranteno	0,03
- benzo [ghi]pirileno	0,03
- indeno [1,2,3-cd]pireno	0,03
Bencenos Clorinados	
- monoclorobenceno	300
- 1,2-diclorobenceno	1000
- 1,3-diclorobenceno	
- 1,4-diclorobenceno	300
- triclorobencenos (total)	20
di(2-etilhexil) adipato	80
di(2-etilhexil) ftalato	8
acrylamida	0,5
epiclorohidrin	0,4
hexaclorobutadieno	0,6
Acido etilendiaminatetracético EDTA	200
ácido nitrotriacético	200
dialquil	
oxido tributiltin	2

Pesticidas

	Límite máximo µg/l
Alaclor	20
Aldicarb	10
Aldrín/dieldrín	0,03
Atrazina	2
Bentazona	30
Carbofuran	5
Clordano	0,2
Clorotoluron	30
Dicloro difenil tricloroetano DDT	2
1,2-dibromo-3-cloropropano	1
2,4-ácido diclorofenoxiacético 2,4-D	30
1,2-dicloropropano	20
1,3-dicloropropeno	20
Heptacloro y heptacloro epoxi de etilen dibromide	0,03
Hexaclorobenceno	1
Isoproturon	9
Lindano	2
Acido 4-cloro-2-metilfenoxiacetico MCPA	2
Metoxycloro	10
Molinato	6
Pendimetalin	20
Pentaclorofenol	9
Permetrin	20
Propanil	20
Piridato	100
Simazina	2
Trifluralin	20
Herbicidas Clorofenoxi, diferentes a 2,4-D y MCPA 2,4-DB	90
Dicloroprop	100
Fenoprop	9
Acido 4-cloro-2-metilfenoxibutírico MCPB	2
Mecoprop	10
2,4,5-T	9

Residuos de desinfectantes

	Límite máximo µg/l
Monocloramina, di- y tricloramina	3
Cloro	5

Subproductos de desinfección

	Límite máximo µg/l
Bromato	25
Clorito	200
Clorofenoles	
- 2,4,6-triclorofenol	200
Formaldeído	900
Trihalometanos	
- bromoformo	100
- diclorometano	100
- bromodiclorometano	60
- cloroformo	200
Acidos acéticos clorinados	
- ácido dicloroacético	50
- ácido tricloroacético	100
Hidrato clorado	
- tricloroacetaldeído	10
Acetonitrilos halogenados	
- dicloroacetonitrilo	90
- dibromoacetonitrilo	100
- tricloroacetonitrilo	1
Cianógeno clorado (como CN)	70

4.1.2 El agua potable debe cumplir con los siguientes requisitos Microbiológicos

Requisitos Microbiológicos

	Máximo
Coliformes totales (1) NMP/100 ml	< 2 *
Coliformes fecales NMP/100 ml	< 2 *
Criptosporidium número de quistes/100 litros	ausencia
Giardia Lambia número de quistes/100 litros	ausencia

* < 2 significa que en una serie de 9 tubos ninguno es positivo

(1) En el caso de los grandes sistemas de abastecimiento, cuando se examinen suficientes muestras, deberá dar ausencia en el 95 % de las muestras, tomadas durante cualquier período de 12 meses.

4.2 Requisitos Complementarios

4.2.1 Cuando el agua potable se utilice como materia prima para la elaboración de productos de cosumo humano, la concentración de aerobios mesífilos, no deberá ser superiro a 100 UFC/ml

5. Inspección

5.1 Muestreo

5.1.1 El muestreo para el análisis bacteriológico, físico, químico debe realizarse de acuerdo a los Métodos Normalizados para el agua potable y residual (Standard Mhetods)

5.1.2 El manejo y conservación de las muestras para la realización de los análisis debe realizarse de acuerdo con lo establecido en los Métodos Normalizados para el agua potable y residual (Standard Methods.

6. Métodos de Ensayo

6.1 Los métodos de ensayo utilizados para los análisis que se especifican en esta norma serán los Métodos Normalizados para el agua potable y residual (Standard Methods) especificados en su última edición.

ANEXO 1. (INFORMATIVO)

Número de unidades a tomarse de acuerdo a la población servida

ANÁLISIS BACTERIOLÓGICOS EN LA RED DEDISTRIBUCION DE AGUA POTABLE

Población servida	Número mínimo Muestras /mes	Población servida	Número mínimo Muestras /mes
25 a 1000	1	83001 a 90000	90
1001 a 2500	2	90001 a 96000	95
2501 a 3300	3	96001 a 111000	100
3301 a 4100	4	111001 a 130000	110
4101 a 4900	5	130001 a 160000	120
4901 a 5800	6	160001 a 190000	130
5801 a 6700	7	190001 a 220000	140
6701 a 7600	8	220001 a 250000	150
7601 a 8500	9	250001 a 290000	160
8501 a 9400	10	290001 a 320000	170
9401 a 10300	11	320001 a 360000	180
10301 a 11100	12	360001 a 410000	190
11101 a 12000	13	410001 a 450000	200
12001 a 12900	14	450001 a 500000	210
12901 a 13700	15	500001 a 530000	220
13701 a 14600	16	530001 a 600000	230
14601 a 15500	17	600001 a 660000	240
15501 a 16300	18	660001 a 720000	250
16301 a 17200	19	720001 a 780000	260
17201 a 18100	20	780001 a 840000	270
18101 a 18900	21	840001 a 910000	280
18901 a 19800	22	910001 a 970000	290
19801 a 20700	23	970001 a 1050000	300
20701 a 21500	24	1050001 a 1140000	310
21501 a 22300	25	1140001 a 1230000	320
22301 a 23200	26	1230001 a 1320000	330
23201 a 24000	27	1320001 a 1420000	340
24001 a 24900	28	1420001 a 1520000	350
24901 a 25000	29	1520001 a 1630000	360
25001 a 28000	30	1630001 a 1730000	370
28001 a 33000	35	1730001 a 1850000	380
33001 a 37000	40	1850001 a 1970000	390
37001 a 41000	45	1970001 a 2060000	400
41001 a 46000	50	2060001 a 2270000	410
46001 a 50000	55	2270001 a 2510000	420
50001 a 54000	60	2510001 a 2750000	430
54001 a 59000	65	2750001 a 3020000	440
59001 a 64000	70	3020001 a 3320000	450
64001 a 70000	75	3320001 a 3620000	460
70001 a 76000	80	3620001 a 3960000	470
76001 a 83000	85	3960001 a 4310000	480
		4310001 a 4690000	490
		Sobre 4690000	500

Fuente: Interim Primary Drinking Water Standards – Environmental Protection Agency (EPA), 1975

Bibliografía:

CETESB. Compañía de tecnología de Saneamiento Ambiental. Control de Calidad del Agua Potable para consumo humano. Bases conceptuales y Operacionales. Sao Paulo, 1977

APÉNDICE Z

Z.1 DOCUMENTOS NORMATIVOS A CONSULTAR

Métodos Normalizados para el Agua potable y residual (Standad Methods) en su última edición.

Z.2 BASES DE ESTUDIO

Instituto Ecuatoriano de Normalización, Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108 Agua Potable Requisitos. Quito 1983

Ministerio del Ambiente, Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria, , actualizada a diciembre de 2002. Corporación de estudios y Publicaciones, Quito 2002

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality Volume 1 Recomendations. Second Edition. Génova 1993

CETESB. Compañía de tecnología de saneamiento ambiental. Control de calidad para el agua de consumo humano. Bases conceptuales y operacionales. Sao Paulo, 1977

ANEXO K
LIMITES PERMISIBLES MÁXIMOS, LIBRO VI, ANEXO I, TULAS

Tabla K - 1 Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permisible
Bifenilo policlorados/PCBs	Concentración de PCBs totales	µg/l	0,0005
Fluoruro (total)	F	mg/l	1,5
Hierro (total)	Fe	mg/l	1,0
Manganeso (total)	Mn	mg/l	0,1
Materia flotante			**Ausencia**
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,001
Nitrato	N-Nitrato	mg/l	10,0
Nitrito	N-Nitrito	mg/l	1,0
Olor y sabor			Es permitido olor y sabor removible por tratamiento convencional
Oxígeno disuelto	O.D.	mg/l	No menor al 80% del oxígeno de saturación y no menor a 6mg/l
Plata (total)	Ag	mg/l	0,05
Plomo (total)	Pb	mg/l	0,05
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Selenio (total)	Se	mg/l	0,01
Sodio	Na	mg/l	200
Sólidos disueltos totales		mg/l	1 000
Sulfatos	$SO_4^{=}$	mg/l	400
Temperatura		°C	Condición Natural + o – 3 grados
Tensoactivos	Sustancias activas al azul	mg/l	0,5

Tabla K - 2 Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permisible
Plata (total)	Ag	mg/l	0,05
Plomo (total)	Pb	mg/l	0,05
Potencial de Hidrógeno	pH		6-9
Selenio (total)	Se	mg/l	0,01
Sodio	Na	mg/l	200
Sulfatos	SO_4^-	mg/l	250
Sólidos disueltos totales		mg/l	500
Temperatura	°C		Condición Natural +/- 3 grados
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0,5
Turbiedad		UTN	10
Uranio Total		mg/l	0,02
Vanadio	V	mg/l	0,1
Zinc	Zn	mg/l	5,0
Hidrocarburos Aromáticos			
Benceno	C_6H_6	mg/l	0,01
Benzo-a- pireno		mg/l	0,00001
Pesticidas y Herbicidas			
Organoclorados totales	Concentración de organoclorado	mg/l	0,01

Tabla K - 3 Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Sólidos disueltos totales		mg/l	3 000,0
Transparencia de las aguas medidas con el disco secchi.			mínimo 2,0 m
Vanadio	V	mg/l	0,1
Aceites y grasa	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3
Coniformes Totales	nmp/100 ml		1 000
Huevos de parásitos		Huevos por litro	cero
Zinc	Zn	mg/l	2,0

Tabla K - 4 Límites de descarga al sistema de alcantarillado

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
			caudal promedio horario del sistema de alcantarillado.
Cianuro total	CN^-	mg/l	1,0
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo (ECC)	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cromo Hexavalente	Cr^{+6}	mg/l	0,5
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	$D.B.O_5$.	mg/l	250
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	500
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Fósforo Total	P	mg/l	15
Hierro total	Fe	mg/l	25,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20
Manganeso total	Mn	mg/l	10,0
Materia flotante	Visible		**Ausencia**
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total Kjedahl	N	mg/l	40
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		5-9
Sólidos Sedimentables		ml/l	20
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	220
Sólidos totales		mg/l	1 600
Selenio	Se	mg/l	0,5

Tabla K - 5 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Nitrógeno Total Kjedahl	N	mg/l	15
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,05
Organofosforados totales	Concentración de organofosforados totales.	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,2
Potencial de hidrógeno	pH		5-9
Selenio	Se	mg/l	0,1
Sólidos Sedimentables		ml/l	1,0
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	100
Sólidos totales		mg/l	1 600

Tabla K - 6 Límites de descarga a cuerpos de agua dulce, continuación

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas.	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3
Alkil mercurio		mg/l	**No detectable**
Aldehídos		mg/l	2,0
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	2,0
Boro total	B	mg/l	2,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN^-	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1
Cloruros	Cl^-	mg/l	1 000
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cobalto	Co	mg/l	0,5
Coliformes Fecales	Nmp/100 ml		[8]Remoción > al 99,9 %
Color real	Color real	unidades de color	* Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr^{+6}	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	$D.B.O_5$.	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	250
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Estaño	Sn	mg/l	5,0
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Fósforo Total	P	mg/l	10

Tabla K - 7 Límites de descarga a cuerpos de agua marina

Parámetros	Expresado como	Unidad	Limite máximo permisible
Coliformes Fecales	nmp/100 ml		*Remoción > al 99,9 %
Color real	Color real	unidades de color	* Inapreciable en dilución: 1/20
Cromo hexavalente	Cr^{+6}	mg/l	0,5
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O_5.	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	250
Fósforo Total	P	mg/l	10
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo.	TPH	mg/l	20,0
Materia flotante	Visibles		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total kjedahl	N	mg/l	40
Plata	Ag	mg/l	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Selenio	Se	mg/l	0,2
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	100
Sulfuros	S	mg/l	0,5
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,05

ANEXO L
FOTOGRAFÍAS

Figura L - 1 Soluciones estandar para curva de calibracion, DQO.

Figura L - 2 Soluciones estándar para corridas de muestras, DQO.

Figura L - 3 Reactivos HANNA para la determinacion de DQO rango LR.

Figura L - 4 Reactivos HANNA para la determinacion de DQO, rango MR.

Figura L - 5 Muestras listas para ser digestadas, DQO.

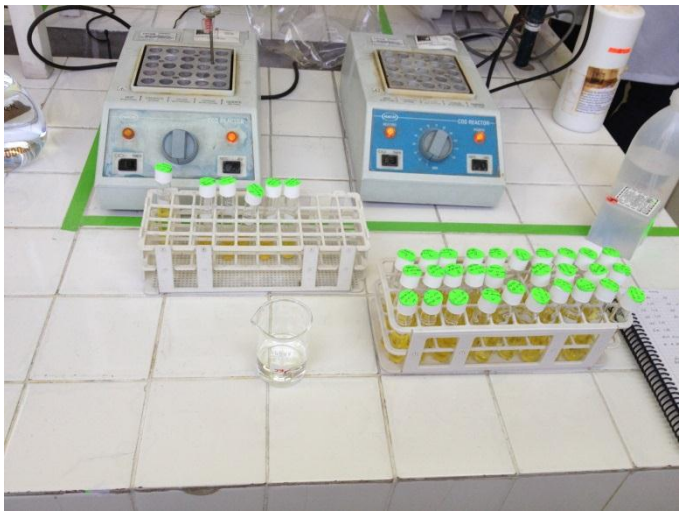


Figura L - 6 Digestor HACH para DQO.

Figura L - 7 Digestion de muestras, DQO.

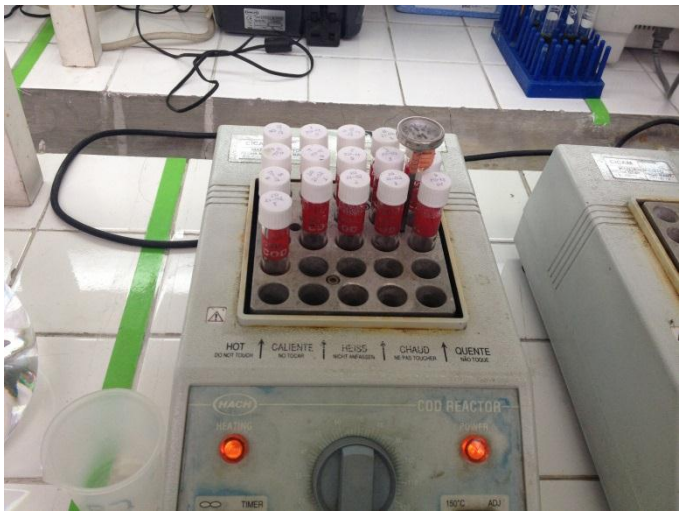


Figura L - 8 Agitacion leve de muesras, DQO.

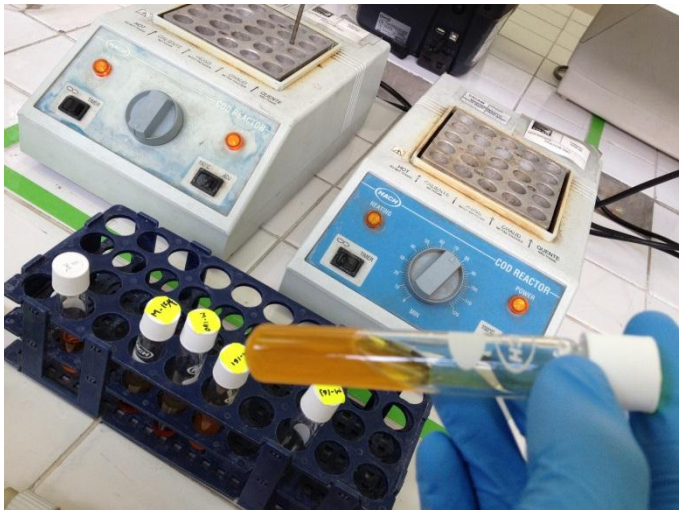


Figura L - 9 Diferencia entre muestra no agitada y muestra agitada despues de digestion, DQO.

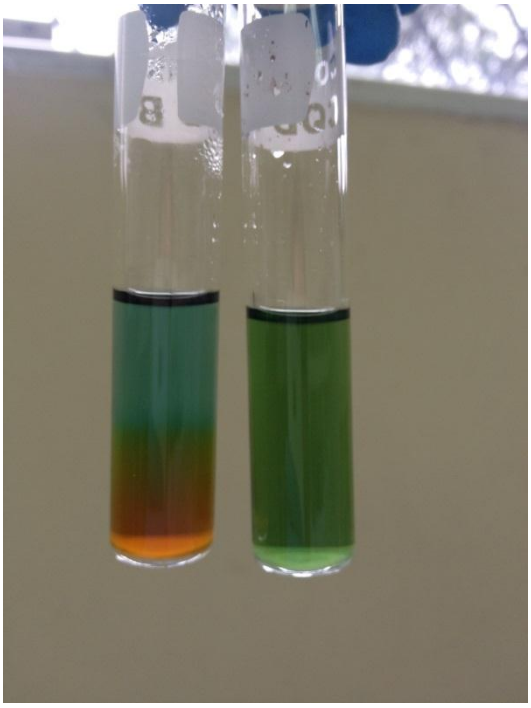


Figura L - 10 Enfriamiento de muestras, DQO.

Figura L - 11 Muestras de DQO en rango medio a diferentes concentraciones.

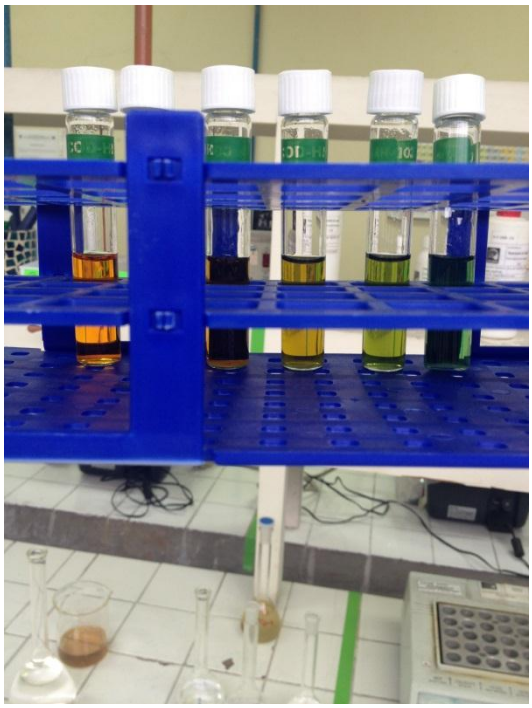


Figura L - 12 Lestura de muestras en espectrofotometro HACH.

Figura L - 13 Equipos y materiales para la determinacion de STD.

Figura L - 14 Secado de muestras, STD.

Figura L - 15 Determinacion del peso de crisoles, STD.

Figura L - 16 Enfriamiento de crisoles en desecador, STD.

Figura L - 17 Tratamiento de los crisoles para ser pesados, STD.

Figura L - 18 Lectura del peso de crisoles, STD.

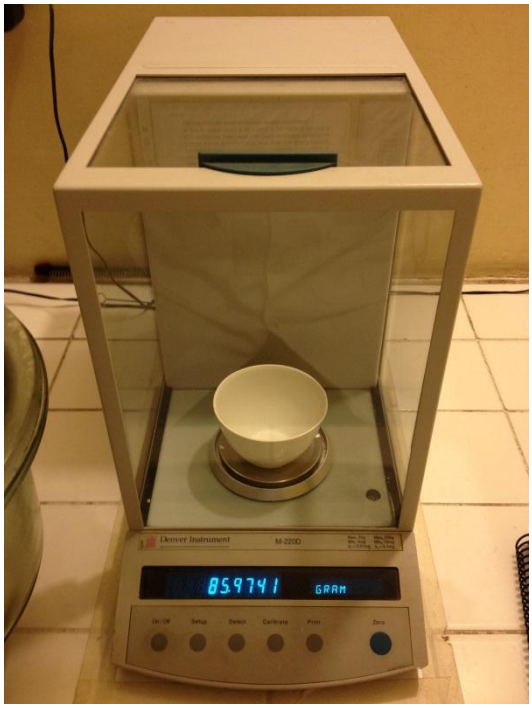


Figura L - 19 Filtros Millipore AP40, STS.

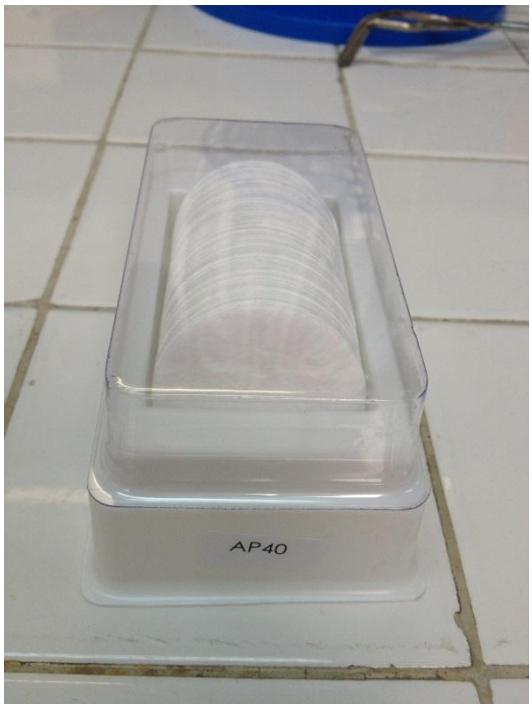


Figura L - 20 Colocacion del filtro en equipo de filtracion al vacio, STS.

Figura L - 21 Filtrado de la muestra, STS.

Figura L - 22 Secado de las muestras, STS.