



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**ESTANDARIZACIÓN, IMPLEMENTACIÓN Y  
VERIFICACIÓN DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES  
FENOLICOS (CSVF) EN LA MATRIZ DE AGUAS  
CRUDAS Y RESIDUALES**

Autor

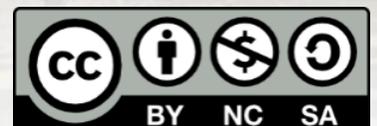
**Pedro Andres Traslaviña Rey**

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021



Estandarización, implementación y verificación de compuestos semivolátiles fenólicos  
(CSVF) en la matriz de aguas crudas y residuales

**Pedro Andres Traslaviña Rey**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Ingeniero Químico**

Asesor:

David Ocampo Echeverri – Especialista en Formulación y Evaluación de Proyecto

Magister en Ingeniería

Estudiante de Doctorado en Ingeniería Ambiental

Línea de Investigación:

Gestión del recurso hídrico

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos Industriales (PQI)

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021.

# Contenido

RESUMEN.....	3
INTRODUCCION.....	4
1. OBJETIVOS.....	5
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	5
2. MARCO TEORICO.....	6
2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS FENOLES.....	6
2.2 METODOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DE FENOLES.....	6
2.2.1 Método UV-Visible.....	7
2.2.2 Cromatografía líquida de alta eficacia.....	7
2.2.3 Cromatografía de gases.....	7
2.3 ANALISIS ESTADISTICO.....	7
2.3.1 Exactitud.....	7
2.3.2 Precisión.....	8
2.3.3 Repetibilidad.....	8
2.3.4 Reproducibilidad.....	8
2.3.5 Límite de detección.....	8
2.3.6 Límite de detección del método.....	8
2.3.7 Linealidad.....	8
2.3.8 Sensibilidad.....	8
2.3.9 Recuperación.....	8
2.3.10 Muestra.....	9
2.3.11 Estandarización.....	9
2.3.12 Intervalo Lineal.....	9
2.3.13 Intervalo de aplicación del método.....	9
3. METODOLOGIA.....	10
3.1 DEFINICIÓN DEL ALCANCE EN LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES FENOLICOS POR CROMATOGRAFÍA.....	10
3.1.1 INSPECCION, PUESTA A PUNTO Y DIAGNOSTICO DE CROMATOGRAFO Y DETECTORES.....	10

3.1.2	REVISIÓN Y SELECCIÓN DE METODOS DE ENSAYO ESTANDARIZADOS PARA LA DETERMINACION CROMATOGRAFICA DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES .....	10
3.1.3	SELECCIÓN DEL ALCANCE EN LA DETERMINACION DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES FENOLICOS Y PRUEBAS DE APTITUD.....	11
3.2	ESTANDARIZACIÓN Y VERIFICACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE CSVF EN AGUAS.....	11
3.2.1	ESTANDARIZACION Y PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS.....	11
3.2.2	SELECCIÓN Y PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS .....	12
3.2.3	CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA CROMATOGRAFIA.....	12
3.2.4	SELECCIÓN DE DETECTOR .....	13
3.3	ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE.....	13
4.	RESULTADOS Y ANALISIS.....	14
4.1	DEFINICION DE LA COLUMNA CROMATOGRAFICA.....	14
4.2	FIBRA TIEMPOS DE ADORCIÓN Y DESORCIÓN .....	14
4.3	CONDICIONES DE COLUMNA.....	15
4.4	TIEMPOS DE RETENCIÓN.....	15
4.5	LINEALIDAD O RANGO DE TRABAJO .....	16
4.6	PRECISIÓN .....	17
4.6.1	Repetibilidad .....	17
4.7	EXACTITUD .....	19
4.7.1	% de Error.....	19
4.8	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO.....	20
4.8.1	Límites de detección del método.....	20
4.9	RANGO DE TRABAJO.....	21
4.10	SELECTIVIDAD .....	21
4.11	ROBUSTEZ .....	22
4.12	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	25
4.12.1	Incertidumbre estándar trazable de CSVF.....	25
4.12.2	Material Volumétrico preparación de patrones .....	25
4.12.3	Curva de Calibración .....	26
4.12.4	Estimación de la incertidumbre correspondiente al proceso de análisis realizado.....	26

4.13	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE BTEX EN AGUA ...	27
4.13.1	Estimación de la incertidumbre relativa combinada. ....	27
4.13.2	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA.....	27
5.	CONCLUSIONES.....	30
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	31
7.	ANEXOS.....	36
7.1	ANEXO #1 PAF-36 Procedimiento de analisis fisicoquimico de CSVF.....	36
7.2	ANEXO #2 PVI-36 Plan de Validacion e Incertidumbre de CSVF.....	49
7.3	ANEXO #3 IFV-36 Informe final de validacion de CSVF.....	61
7.4	ANEXO #4 Procedimiento para la estimacion de la incertidumbre.....	104



## **Estandarización, Implementación y Verificación de compuestos semivolátiles fenólicos (CSVF) en la matriz de aguas crudas y residuales**

---

### **RESUMEN**

Los compuestos semivolátiles fenólicos existen en los vertimientos de muchos tipos de industrias en Colombia, principalmente en las industrias que se dedican a la producción de aspirina, resinas fenólicas y a la agricultura, es por esto que la normativa ambiental colombiana exige un análisis y reporte de la concentración de estos contaminantes en los vertimientos de este sector industrial. Por lo anterior en el grupo de investigación Procesos Químicos Industriales se realizó la validación, estandarización y cálculo de incertidumbre en la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol en aguas crudas y residuales mediante el método "Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds" ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas.

## INTRODUCCIÓN

Un ingeniero químico cuenta con una formación académica multidisciplinaria basada en física, matemáticas, informática, ingeniería, nociones de economía, gestión, seguridad y cuidado ambiental, además de un amplio conocimiento en fisicoquímicas. En la actualidad el área de trabajo de un ingeniero químico no se limita solamente a los procesos industriales, según un estudio realizado por el tecnológico de costa rica sobre donde trabajan los ingenieros químicos en Latinoamérica, arrojó que las áreas que mostraron la mayor representatividad fueron producción (31.6%), control de calidad (14.6%) y tratamiento de aguas y desechos (9.8%) (Cotter, 2011) en esta última el ingeniero químico se concentra principalmente en labores de diseño y control de plantas de tratamiento y dirección técnica de los laboratorios de calidad, donde el ingeniero debe estar en la capacidad de estandarizar, validar, verificar y controlar todos los análisis y procedimientos realizados dentro de la organización. Con el fin de asegurar un laboratorio de calidad de aguas competitivo y actualizado a las necesidades del sector industrial, el ingeniero químico como parte de la organización debe asegurar que se cumplan las necesidades del cliente y aprovechar las oportunidades que surjan a partir de las necesidades del mercado. En Colombia según la ONAC (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia), los laboratorios de análisis químicos y fisicoquímicos son dirigidos técnicamente por los ingenieros químicos (ONAC, 2018).

La contaminación en fuentes hídricas por compuestos semivolátiles fenólicos (CSVF) se origina principalmente en la producción de aspirina, resinas fenólicas y como subproducto por la implementación de pesticidas y desinfectantes. En consecuencia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible mediante resolución 631 del 2015, exige que las industrias cuenten con análisis y reporte sobre la concentración de este contaminante en sus efluentes. Para cumplir estas medidas, el sector industrial perteneciente a la región del occidente de Colombia solo cuenta con dos laboratorios acreditados en la determinación de CSVF según la última versión de la lista de laboratorios acreditados por el IDEAM (Subdirección de estudios ambientales, 2015). debido al aumento en las vigilancias de las autoridades ambientales la demanda de este tipo de análisis certificados por el IDEAM ha cobrado relevancia, es por esto, que se pretende estandarizar, implementar y verificar estas determinaciones en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales PQI, con el fin de identificar límites de cuantificación, rango de trabajo, selectividad y robustez, a la vez de estimar la incertidumbre en su determinación, esto permitirá aumentar el alcance de acreditación del laboratorio en las próximas visitas de renovación ante el IDEAM. De esta forma se aportaría a uno de los pilares fundamentales de la UdeA mediante el mejoramiento de procesos y servicios de extensión.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Estandarizar la determinación cromatográfica de compuestos semivolátiles fenólicos en la matriz de aguas crudas y residuales, con miras a acreditación bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025/2017 ante el IDEAM.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer las condiciones del sistema de cromatografía para la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos en aguas.
- Verificar y estandarizar la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos en aguas.
- Estimar la incertidumbre de la determinación de CSVF en la matriz de aguas crudas y residuales.



## 2. MARCO TEORICO

### 2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS FENOLES

Los fenoles abundan en la naturaleza y sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos. Por otra parte, los fenoles, como los alcoholes, contienen el grupo -OH, teniendo estas familias algunas características semejantes. Los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes y la consecuencia práctica de esta acidez es que los fenoles son solubles en hidróxido de sodio acuoso diluido. De este modo, con frecuencia es posible separar un componente fenólico de una mezcla de compuestos por medio de una simple extracción con disolvente acuoso básico y posterior reacidificación (Silva Vargas, 2000).

A parte de la acidez, la propiedad química más notable de los fenoles es la reactividad, bastante elevada, del anillo en reacciones que implican sustitución electrofílica, siendo posible formar una gran variedad de complejos moleculares con bases orgánicas, con ácidos e iones orgánicos e inorgánicos (Morrison & Boyd, 1990).

El fenol se detecta en agua por su olor y sabor. Diversas literaturas manifiestan la determinación de fenoles en agua en un rango de concentración de 0.01 a 0.1 mg/L. Sin embargo, actualmente la legislación para algunos contaminantes clorofenólicos los determina en el rango de  $\mu\text{g/L}$ . Por otro lado, la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) considera once fenoles contaminantes prioritarios (PCF; 2,4,6-TCF; 2,4-DCF; 2-CF; F; 4,6-DN-2-MF; 2,4-DNF; 2-NF; 4-NF; 4-C-3-MF y 2,4-DMF)

### 2.2 METODOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DE FENOLES

Con relación a los métodos analíticos más relevantes para la determinación de los fenoles, se destacan la espectrofotometría ultravioleta visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases (Silva Vargas, 2000).

### **2.2.1 Método UV-Visible**

Mediante la espectrofotometría se determina la cantidad total de compuestos fenólicos presentes en la muestra, pero sin hacer distinción entre los diferentes tipos de fenoles (Silva Vargas, 2000).

### **2.2.2 Cromatografía líquida de alta eficacia**

La cromatografía líquida de alta eficacia se utiliza para la determinación de mezclas complejas de fenoles, pero dado que la concentración de algunas muestras es bajas es necesario llevar a cabo una etapa ya sea de extracción en fase sólida, extracción líquido-líquido o destilación (Praus, 1995).

### **2.2.3 Cromatografía de gases**

La cromatografía de gases es una técnica bastante utilizada para el análisis de los fenoles, debido a la eficacia en la separación, rapidez del análisis y sensibilidad. Aunque la mayoría de los fenoles presentan alta polaridad y baja presión de vapor, circunstancias que dificultan su análisis, hay muchos métodos para su determinación por cromatografía de gases. Los fenoles más volátiles y de bajo peso molecular pueden ser separados por cromatografía de gases sin pretratamiento. Sin embargo, para la separación de los polifenoles se requiere la formación de un derivado. Debido a las bajas concentraciones en que se encuentran los fenoles en distintas muestras, principalmente en agua, se utiliza para su determinación principalmente la extracción líquido-líquido y la extracción en fase sólida. Actualmente se ha comenzado a utilizar micro extracción en fase sólida para estos tipos de compuestos (Silva Vargas, 2000).

## **2.3 ANALISIS ESTADISTICO.**

### **2.3.1 Exactitud**

Proximidad entre el valor medio obtenido de un conjunto de resultados y el valor de referencia aceptado; normalmente se expresa en términos de error. Se tendrán como referencia los PATRONES preparados en el laboratorio, y por lo menos un patrón externo CERTIFICADO. La concentración de estos patrones deberá estar localizada dentro del rango de aplicación del método. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por:

$$\% \text{ Error} = \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{real}}}{X_{\text{real}}} \times 100$$

### **2.3.2 Precisión**

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas.

### **2.3.3 Repetibilidad**

Es una medida de la precisión de datos obtenidos por un solo operador trabajando siempre en las mismas condiciones (equipos, materiales y reactivos).

### **2.3.4 Reproducibilidad**

Es una medida de la precisión de los datos obtenidos entre dos o más analistas y/o laboratorios que utilizan el mismo método y similares condiciones.

### **2.3.5 Límite de detección**

El límite de detección se define a partir de la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación.

### **2.3.6 Límite de detección del método**

Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco.

### **2.3.7 Linealidad**

Se refiere a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento y se debe verificar si en el laboratorio se cumple el intervalo y tipo de linealidad que reporta la literatura del método.

### **2.3.8 Sensibilidad**

Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración.

### **2.3.9 Recuperación**

Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra.

### **2.3.10 Muestra**

Para este propósito, el término se refiere a cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un Blanco, un Estándar, una Muestra Adicionada, o una Muestra Real propiamente dicha.

### **2.3.11 Estandarización**

Confirmación mediante examen y provisión de evidencias objetivas que demuestran que un método analítico cumple los requisitos particulares para un uso específico, en el laboratorio. Sirve para demostrar que los procedimientos realizados son adecuados para el fin propuesto. Se estandariza el sistema analítico y el método.

### **2.3.12 Intervalo Lineal**

Intervalo de concentración de analito sobre el cual el método produce resultados proporcionales a la misma.

### **2.3.13 Intervalo de aplicación del método**

Intervalo de concentración para el método incluyendo la mayor dilución permitida para una muestra. En general se acepta hasta una dilución de cien veces, a menos de que el método no lo permita.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1 DEFINICIÓN DEL ALCANCE EN LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES FENOLICOS POR CROMATOGRAFÍA**

Los fenoles son compuestos aromáticos que contienen hidróxidos (OH) ligados directamente al anillo aromático y se clasifican según el número de grupos hidroxilo y comúnmente se nombran el compuesto más sencillo de la familia (el fenol). Los fenoles abundan en la naturaleza y sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos (Silva Vargas, 2000). A partir de lo anterior se entiende que los compuestos semivolátiles fenólicos están constituidos por una amplia variedad de compuestos y por lo cual es necesario determinar cuáles de entrarán en el alcance del proyecto; para poder definir el alcance específico se seguirán los siguientes pasos:

##### **3.1.1 INSPECCION, PUESTA A PUNTO Y DIAGNOSTICO DE CROMATOGRAFO Y DETECTORES**

Todo procedimiento experimental se rige bajo ciertos estándares específicos de calidad para lo cual es indispensable tener en óptimas condiciones el equipo utilizado, es por esto por lo que se solicitara a un proveedor de servicios la revisión, mantenimiento y calibración inicial y periódica de los equipos utilizados.

De igual forma se revisará con que columnas, filamentos, empaques y viales cuenta el laboratorio PQI, con el fin de definir y determinar su posible uso en estas nuevas determinaciones de CSVF. Además, se determinará los insumos necesarios a comprar para garantizar la implementación de los métodos a acreditar.

##### **3.1.2 REVISION Y SELECCIÓN DE METODOS DE ENSAYO ESTANDARIZADOS PARA LA DETERMINACION CROMATOGRAFICA DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES**

Se realizará una revisión de los métodos de ensayo estandarizados en normas internacionales como EPA, ISO, UNE, Estándar Métodos 23, ASTM, DIN entre otras, para la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos en la matriz de aguas crudas y residuales con el fin de seleccionar cual método se acomoda más a la infraestructura con la que cuenta el laboratorio y si se requiere la compra de accesorios o insumos como columnas, inyectoros, filamentos y demás necesarios para el montaje de las pruebas.

### 3.1.3 SELECCIÓN DEL ALCANCE EN LA DETERMINACION DE COMPUESTOS SEMIVOLATILES FENOLICOS Y PRUEBAS DE APTITUD

Como ya se mencionó anteriormente, existe una gran cantidad de compuestos semivolátiles fenólicos por lo que es necesario limitar el alcance de las determinaciones a los compuestos que estén regulados y a aquellos que cuenten con el servicio de pruebas de Inter laboratorio o aptitud certificados por una entidad acreditada en ISO 17043. Inicialmente se tienen identificados los siguientes proveedores de pruebas Inter laboratorio acreditados por la Norma ISO 17043 para compuestos semivolátiles fenólicos en aguas.

- Phenova -Scientific Product
- Labcare -ERA
- Sigma Aldrich - MERCK

Además, se tienen identificado los siguientes compuestos dentro los CSVF más usados que son regulados con límites máximos permisibles en las aguas para consumo.

**Tabla 1.** Compuestos regulados que se encuentran dentro del patrón trazable que ofrece el distribuidor.

Familia	Congéneres o compuestos	Distribuidor de Referencia
Compuestos semivolátiles fenólicos	2,3,5-triclorofenol + 2,4,5-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,6-diclorofenol, 2-clorofenol, m-cresol, o-cresol, p-cresol y pentaclorofenol	Merck – Sigma Aldrich

## 3.2 ESTANDARIZACIÓN Y VERIFICACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE CSVF EN AGUAS.

### 3.2.1 ESTANDARIZACION Y PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS

Luego de establecer el alcance en la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos en aguas se procede a realizar la verificación y estandarización de las pruebas a las condiciones del laboratorio. En la siguiente figura se muestra el proceso o pasos a seguir para la estandarización de las técnicas o métodos analíticos cromatográficos.



**Ilustración 1.** Pasos para la estandarización y puesta a punto de técnicas o métodos analíticos cromatográficos.

### 3.2.2 SELECCIÓN Y PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS

Existe una gran variedad de métodos de referencia para la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos en aguas crudas y residuales. Dichos métodos consisten en un pretratamiento de la muestra que se realiza principalmente por medio de SPE, SPME o LLE, por lo cual se debe decidir el tipo de pretratamiento que se le realizara a la muestra.

### 3.2.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA CROMATOGRAFIA

Como se indicó, existen gran diversidad de compuestos semivolátiles fenólicos, por lo cual es necesario la determinación de condiciones que permitan obtener una buena resolución de los picos cromatográficos de cada uno de los compuestos en cada determinación, por lo anterior se debe tener presente los siguientes factores:

- Idoneidad Sistema Cromatográfico (Inyección, Columna, Viales)
- Uso de Surrogado, Estándares Internos y/o Externos
- Condiciones de la Columna (Inyección, Horno, Detector)
- Tiempos de Retención y Tiempos de Retención Relativos.

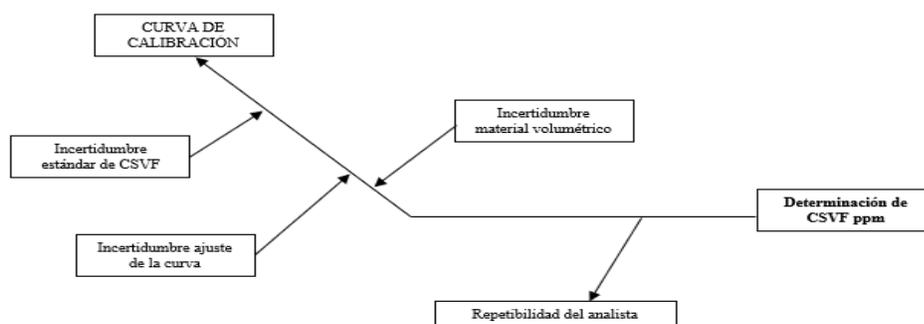
### 3.2.4 SELECCIÓN DE DETECTOR

Combinado con el proceso anterior y teniendo presente la norma de referencia a usar en cada método, se debe seleccionar el detector que permita obtener una buena resolución de las señales o picos cromatográficos que permitan cuantificada cada uno de los compuestos. A partir de estos ensayos y resultados se elaborarán los procedimientos de análisis, teniendo en cuenta el sistema de gestión de calidad implementado, bajo la norma ISO 17025-2005.

### 3.3 ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

Una vez se tienen definidos los procedimientos de análisis para la determinación de compuestos semivolátiles fenólicos se procede a la verificación y estimación de incertidumbre. Para esto, el laboratorio cuenta con el PRT03 "Procedimiento técnico para la verificación y estimación de la incertidumbre" en el cual se establece los ítems y atributos que debe tener la verificación de cada método y la identificación de fuentes de incertidumbre, para el caso específico de métodos cromatográficos se pueden mencionar los siguientes atributos:

- ❖ **Verificación:** Linealidad, Precisión, Límite de Detección del Método, Límite de Cuantificación del Método, Rango de trabajo, Selectividad o Recuperación y Robustez
- ❖ **Estimación de Incertidumbre:** A partir del PRT03 y la experiencia del equipo de trabajo, se identificarán las principales fuentes de incertidumbre tipo A o B con sus distribuciones y además se estimará la incertidumbre de cada método según sea el caso. En la siguiente figura se muestra un diagrama de pez donde se observan las posibles fuentes de incertidumbre que se esperan en las determinaciones cromatográficas de los compuestos semivolátiles fenólicos.



**Ilustración 2.** Diagrama de Pez, estimación de incertidumbre en la determinación cromatográfica de CSVF.

## 4. RESULTADOS Y ANALISIS

Inicialmente se trabajó con veintiuno (21) compuestos semivolátiles fenólicos de los cuales el método de extracción y el método cromatográfico identifican cada uno de ellos con base en su tiempo de retención, sin embargo debido a las limitaciones técnicas presentes en el laboratorio de aguas PQI, tales como: solo se cuenta con un equipo para cromatografía con espectrometría de masas y que los procesos de comprar y adquisición de equipos en la Universidad de Antioquia son demorados y rigurosos por lo cual comprar en varias ocasiones diferentes materiales no fue posible, por lo cual se debía trabajar con las fibras adquiridas (las cuales son las comercialmente más utilizadas y las que la literatura más recomiendan); por estas razones en la presente validación solo ocho (8) de los compuestos semivolátiles fenólicos (los cuales son los más tóxicos y exigidos por las normativas ambientales internacionales) nos muestran curvas de acuerdo a los parámetros establecidos para linealidad (siete (7) niveles de concentración y tres repeticiones por nivel) con lo cual se reportan solo resultados para estos CSVF los cuales son: 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol.

### 4.1 DEFINICION DE LA COLUMNA CROMATOGRAFICA

Se utilizó Columna HP-INNOWAX de 30 metros. 0.25 mm y 0.5um esta presenta una mayor longitud que las encontradas en la literatura lo cual permite una mayor separación de los compuestos entre cada señal, presenta el mismo espesor de columna de 0.25 mm y 0.5um de fase estacionaria. Con esta columna se permitió encontrar todos los picos característicos en diferentes tiempos garantizando que no hay interferencias entre cada señal.

### 4.2 FIBRA TIEMPOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

En la norma sugieren unos tiempos de adsorción que varían entre menos de 1 min para compuestos volátiles con altas velocidades de difusión como los disolventes orgánicos volátiles, hasta 30 min para compuestos de baja volatilidad como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). Por experiencia se sabe que si los tiempos son muy cortos no es fácil obtener repetibilidad y control sobre el método. Por lo descrito anteriormente se estandarizan los tiempos de adsorción y desorción en 20 minutos y 5 minutos respectivamente.

Una vez optimizados los parámetros analíticos clave, se evaluaron varios otros factores, es decir, la temperatura de extracción. Se observó un aumento en la intensidad de los picos para fenoles volátiles cuando la temperatura de extracción se incrementó de 35 a 80 °C. Se deben tener en cuenta dos cosas

al elegir la temperatura de extracción: sensibilidad experimental y la posibilidad de que los compuestos volátiles presentes en el espacio de cabeza se vuelvan a disolver en cualquiera de las fases líquidas (es decir, la muestra o la solución estándar interna). Por lo anterior, en el presente trabajo se eligió una temperatura de 45 °C como compensación.

### 4.3 CONDICIONES DE COLUMNA

Se encontró que bajo las siguientes condiciones se obtiene unos buenos resultados en cuanto a intensidad de la señal, separación y tiempos de retención.

Inyección:

- 250°C
- Presión de 19.493 psi
- Flujo total 107 ml/min
- Flujo de purga 5 ml/min

Horno

- Arranca en 80°C se mantiene 5 minutos, luego aumenta 5°C/min hasta alcanzar los 250°C donde se mantiene 2 minutos.

Columna

- Flujo de 2 ml/min
- Velocidad promedio de 52.278 cm/sec
- Presión de 19.493 psi

### 4.4 TIEMPOS DE RETENCIÓN

Con ayuda del cromatógrafo y el detector de masas se pudo identificar los tiempos a los cuales salían cada uno de los compuestos de interés.

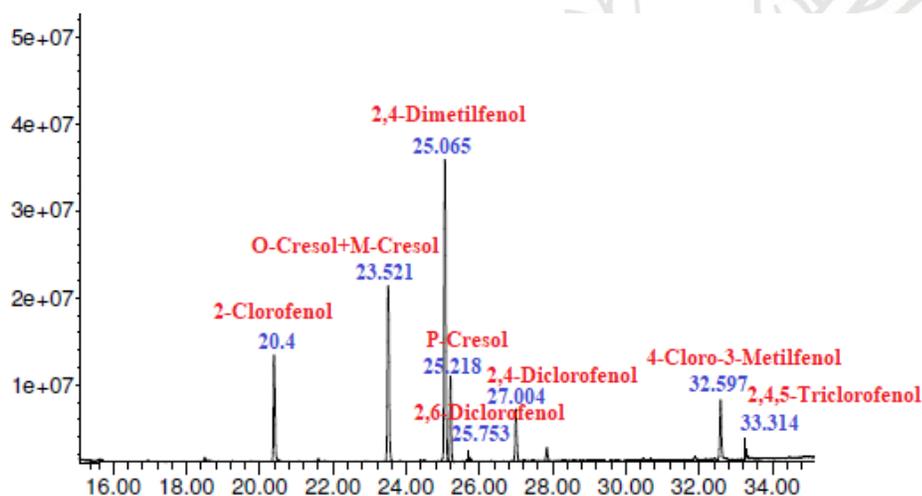
**Tabla 2.** *Tiempos de retención para cada uno de los analitos determinados.*

Compuesto	Tiempo de Retención min
2-Clorofenol	20.411
O-Cresol + M-Cresol	23.521
2,4-dimetilfenol	25.065
P-Cresol	25.219
2,6-Diclorofenol	25.760
2,4-Diclorofenol	27.010
4-Cloro-3-Metilfeno	32.597

2,4,5-Triclorofenol	33.318
---------------------	--------

Bajo estas condiciones se garantiza que salen todos los compuestos y se toma un tiempo de 41 minutos por análisis.

Teniendo en cuenta todas estas variables descritas anteriormente se muestra un cromatograma donde se puede identificar de manera clara todos los compuestos de interés.



**Ilustración 3.** Cromatograma característico del método caracterizando todos los compuestos de interés

Se muestra que todos están bien definidos en tiempos de retención diferentes, en cuanto al 2,4-Dimetilfenol y el P-Cresol son los que se encuentran más cerca, pero era de esperarse por su similitud en los puntos de ebullición y volatilidad.

Ya con el método caracterizado y definido las condiciones de proceso las cuales muestran que es posible obtener muy buenos resultados se procede con el proceso de verificación y validación.

#### 4.5 LINEALIDAD O RANGO DE TRABAJO

La linealidad del método se comprobó con soluciones entre 0.05 y 1 ppm para los compuestos semivolátiles fenólicos, cada uno de ellos a partir de un patrón combinado de 10 ppm. Aunque la metodología para linealidad utilizada se trataba de 7 niveles de concentración con tres repeticiones por nivel, en casos como el 2,4-Diclorofenol, el 4-Cloro-3-Metilfenol y el 2,4,5-Triclorofenol solo se pudieron verificar 5 niveles de concentración con tres repeticiones por nivel, lo cual no interfiere

dentro de la linealidad del método debido que se recomienda estudiar dentro del rango establecido por la norma regulatoria de pesticidas.

La tabla 3 muestra que los resultados de las curvas para cada compuesto semivolatil fenólico, presenta en todos los casos un coeficiente de correlación (R) cercano a uno lo cual indica una buena relación entre la concentración (x) de cada CSVF y su respuesta (y), además también muestra a través del coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) el cual nos indica el porcentaje del ajuste que se ha conseguido con el modelo, es decir el porcentaje de la variación de Y a través del comportamiento de X; por lo tanto, el modelo planteado posee una gran relación de respuestas entre sus variables, en consecuencia podremos obtener a concentraciones altas de los CSVF una respuesta en su área mayor lo que me permite identificar con mayor facilidad el compuesto de interés en el cromatograma; también se puede observar que los límites de detección del sistema con los compuestos semivolátiles fenólicos son bajos, en concentraciones de los nanogramos por litro, lo cual muestra que se pueden identificar estos compuestos a concentraciones bajas en las matrices crudas.

**Tabla 3.** Linealidad del sistema cromatográfico

COMPUESTO	R	R <sup>2</sup>	Ecuación de la recta	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
2-Clorofeno	0.9990	0.9981	335448627.04x+4501852.07	0.05	1
2-Metilfenol + 3-Metilfenol	0.9958	0.9916	657436412.82x+29867100.77	0.05	1
2,4-Dimetilfenol	0.9964	0.9928	945017488.89x+105769062.39	0.05	1
4-Metilfenol	0.9967	0.9934	239235117.62x+17675948.55	0.05	1
2,6-Diclorofenol	0.9988	0.9977	16085203.38x+4546479.83	0.05	1
2,4-Diclorofenol	0.9954	0.9908	183507148.55x+36987822.29	0.07	0.7
4-Cloro-3-Metilfenol	0.9975	0.9950	134762173.89x+76534590.26	0.1	1
2,4,5-Triclorofenol	0.9979	0.9958	13583356.50x+9967354.66	0.07	0.7

## 4.6 PRECISIÓN

Para determinar la precisión del método, se efectuaron una serie de mediciones para calcular los coeficientes de variación que representan los criterios de aceptación para la validación.

### 4.6.1 Repetibilidad

Con los datos relacionados en la Tabla 4, se calculó el % del coeficiente de variación para el patrón de 0.05 PPM para los compuestos 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol y 2,6-Diclorofenol, un patrón de 0.07 PPM para los compuestos 2,4-Diclorofenol y 2,4,5-Triclorofenol y un patrón de 0.1 PPM para el 4-Cloro-3-Metilfenol.

**Tabla 4. Precisión del método en el LMC**

LMC	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.0447	0.0506	0.0445	0.0472	0.0587	0.0563	0.0453	0.0496	0.00582	12%
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.0511	0.0583	0.0565	0.0569	0.0564	0.0415	0.0586	0.0542	0.00610	11%
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.0546	0.0500	0.0517	0.0416	0.0507	0.0436	0.0442	0.0481	0.00490	10%
<b>4-METILFENOL</b>	0.0460	0.0547	0.0411	0.0510	0.0508	0.0548	0.0588	0.0511	0.00594	12%
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.0422	0.0406	0.0414	0.0460	0.0450	0.0460	0.0595	0.0458	0.00643	14%
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.0693	0.0748	0.0815	0.0801	0.0572	0.0597	0.0638	0.0695	0.00969	14%
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1192	0.1026	0.0812	0.0885	0.1009	0.0998	0.1056	0.0997	0.01218	12%
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.0750	0.0712	0.0750	0.0824	0.0601	0.0783	0.0629	0.0721	0.00806	11%

Tal como se puede evidenciar se obtiene un % CV menor a 20 mostrando precisión y cumple con recuperaciones entre 70 y 130%.

Con los datos relacionados en la tabla 5, se calculó el % del coeficiente de variación para el patrón de 0.7 PPM para los compuestos 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol y 4-Cloro-3-Metilfenol y un patrón de 0.5 PPM para los compuestos 2,4-Diclorofenol y 2,4,5-Triclorofenol.

**Tabla 5. Precisión del método en el 70% del rango de trabajo**

Patrón 0,5 ppm Y 0.7 ppm según corresponda	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.7500	0.6418	0.7782	0.5838	0.5930	0.7193	0.7917	0.6940	0.08707	13%
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.6211	0.6558	0.6289	0.7838	0.6824	0.7000	0.6856	0.6797	0.05460	8%
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.6916	0.8306	0.6700	0.5709	0.6705	0.6613	0.7149	0.6871	0.07759	11%
<b>4-METILFENOL</b>	0.5843	0.7159	0.8173	0.6981	0.5810	0.8077	0.6579	0.6946	0.09552	14%
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.5626	0.7307	0.6186	0.6090	0.6896	0.6889	0.7498	0.6642	0.06887	10%
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.5607	0.4255	0.5337	0.4848	0.5029	0.4676	0.4188	0.4848	0.05267	11%
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.7754	0.7208	0.6296	0.6744	0.7257	0.6343	0.7202	0.6972	0.05332	8%
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.4807	0.4269	0.5557	0.4632	0.5324	0.5351	0.4040	0.4855	0.05800	12%

Los valores obtenidos que muestran la relación entre el tamaño y la variabilidad de la variable son bajos y están dentro de los límites establecidos, por lo tanto, se demuestra que la repetibilidad es adecuada a los rangos medidos, donde los patrones de menor concentración por rango son los que tienen mayor tendencia a la generación de dificultad analítica. Es claro resaltar que debido a la técnica de SPME se presenta una gran variabilidad en los resultados motivo por el cual se acepta recuperaciones de más o menos el 30%

## 4.7 EXACTITUD

### 4.7.1 % de Error

Con los datos obtenidos en la tabla 5 y la tabla 6, se verificó que el método cumpliera el criterio de aceptación establecido para el % de error como forma de determinación de la exactitud del método, estos valores se ven representados en la tabla 6.

**Tabla 6.** Porcentaje de error.

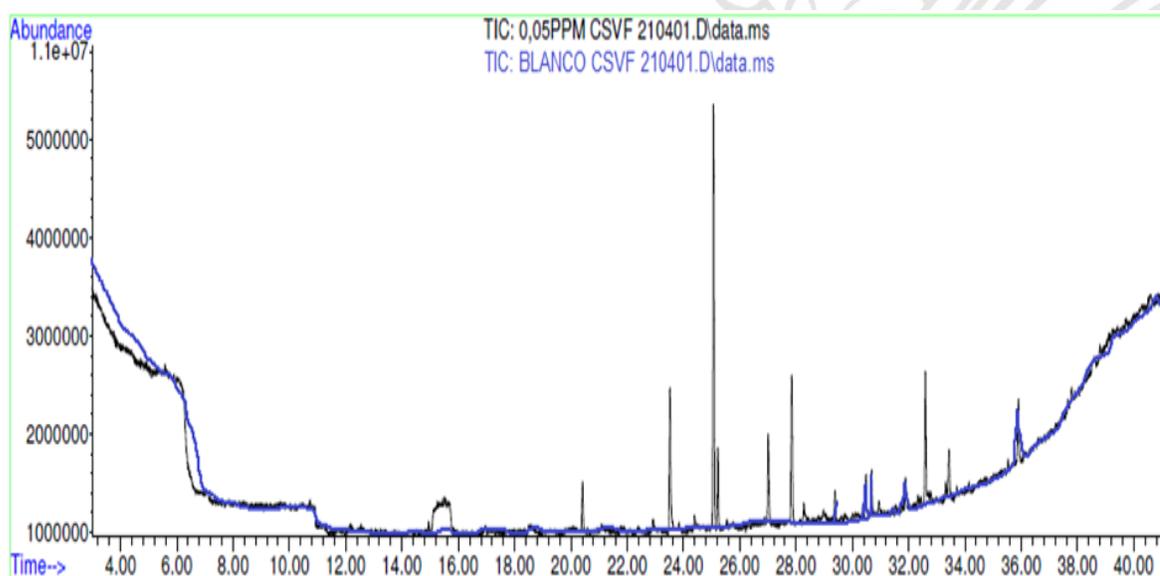
Rango	Valor teórico (PPM)	% Error experimental
2-CLOROFENOL	0.05	0.8
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.05	8.4
2,4 DIMETILFENOL	0.05	3.9
4-METILFENOL	0.05	2.1
2,6-DICLOROFENOL	0.05	8.4
2,4-DICLOROFENOL	0.07	0.7
4-CLORO-3-METILFENOL	0.1	0.3
2,4,5-TRICLOROFENOL	0.07	3
2-CLOROFENOL	0.7	0.9
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.7	2.9
2,4 DIMETILFENOL	0.7	1.8
4-METILFENOL	0.7	0.8
2,6-DICLOROFENOL	0.7	5.1
2,4-DICLOROFENOL	0.5	3.0
4-CLORO-3-METILFENOL	0.7	0.4
2,4,5-TRICLOROFENOL	0.5	2.9

Los valores calculados para la exactitud demuestran que el método para la determinación de CSVF planteado es exacto, ya que cumple los criterios de aceptación establecidos. Es claro resaltar que el método indica una baja recuperación de los analitos  $\pm 30\%$  por lo cual el criterio de 20% es acorde a la técnica empleada de SPME

#### 4.8 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

##### 4.8.1 Límites de detección del método

Con el fin de establecer si existen picos que puedan afectar el método se corrió un blanco y se sobrepuso una muestra de concentración conocida de 0.05 ppm de CSVF obteniendo el siguiente cromatograma.



**Ilustración 4.** Cromatograma de un blanco de laboratorio solapado con un patrón de concentración conocida de CSVF.

Se muestra que ninguno de los compuestos presenta alguna señal en el blanco; sin embargo, para eliminar cualquier rastro de interferencias durante los corridos, se debe asegurar que la fibra se encuentre totalmente limpia.

Como se puede observar la resolución de un cromatógrafo es muy alta por lo cual se establecerá como límite de cuantificación los siguientes valores:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 ppm
- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 ppm

- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 ppm

#### 4.9 RANGO DE TRABAJO

Se establece como rango de trabajo la linealidad encontrada en la curva de calibración, la cual será la siguiente:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 a 1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm

#### 4.10 SELECTIVIDAD

En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos para una muestra de aguas residuales y su adición para evaluar la recuperación. Como es conocido estos compuestos no son muy comunes en aguas residuales sin embargo buscando en alguna empresa que trabaje con solventes y este tipo de compuestos se procesó la muestra.

**Tabla 7.** Resultados para el procesamiento de una muestra de matriz residual.

Muestra Agua Residual										
Muestra Agua Residual	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.4722	0.4294	0.4464	0.4533	0.4681	0.4694	0.4494	<b>0.4555</b>	<b>0.01548</b>	<b>3%</b>
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.5863	0.5497	0.5336	0.5719	0.5175	0.5047	0.5629	<b>0.5467</b>	<b>0.02964</b>	<b>5%</b>
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.5478	0.5298	0.5616	0.6034	0.5626	0.5849	0.5901	<b>0.5686</b>	<b>0.02571</b>	<b>5%</b>
<b>4-METILFENOL</b>	0.3243	0.3173	0.3209	0.3146	0.3214	0.3169	0.3208	<b>0.3195</b>	<b>0.00332</b>	<b>1%</b>

<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.4580	0.4644	0.4147	0.4209	0.4458	0.4403	0.4145	<b>0.4369</b>	<b>0.02059</b>	<b>5%</b>
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.6872	0.6208	0.6361	0.6591	0.6420	0.6434	0.6732	<b>0.6517</b>	<b>0.02287</b>	<b>4%</b>
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.3137	0.2700	0.2811	0.3077	0.2601	0.2593	0.2563	<b>0.2783</b>	<b>0.02371</b>	<b>9%</b>
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.5359	0.4550	0.4682	0.5198	0.4843	0.5153	0.5275	<b>0.5009</b>	<b>0.03150</b>	<b>6%</b>

Con esta muestra se realizó una adición conocida y se repitió el proceso con el fin de cuantificar la recuperación en el método.

**Tabla 8.** Resultados para el procesamiento de una muestra de matriz residual fortificada.

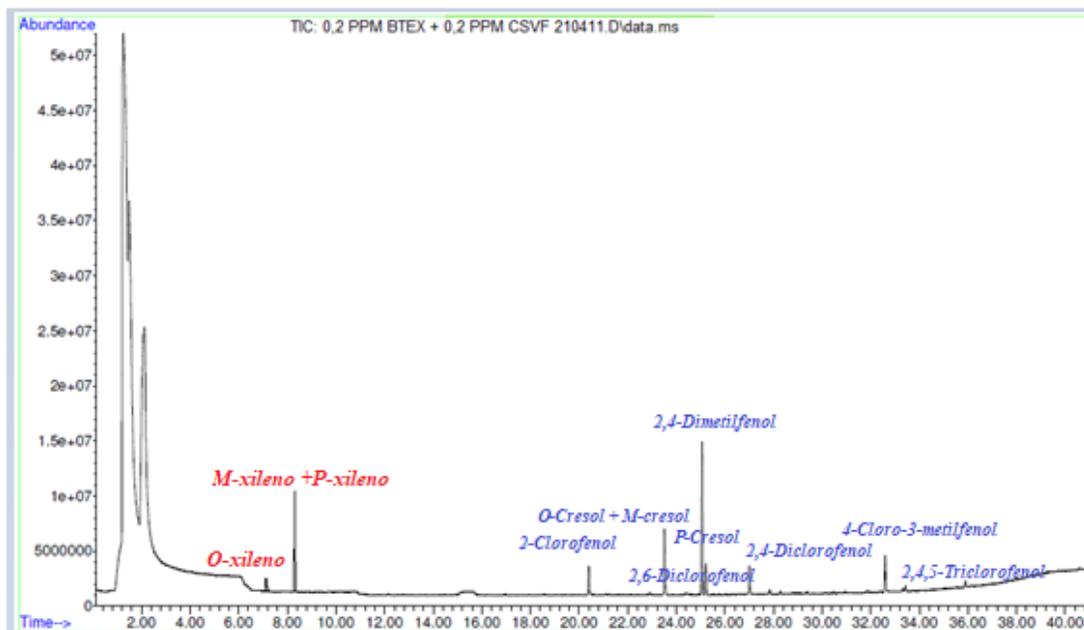
Agua Residual Fortificada 0,2 ppm										
Agua Residual Fortificada 0,2 ppm	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	% Recuperación	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.6727	0.7029	0.6593	0.6394	0.6623	0.6416	0.6519	<b>0.6614</b>	<b>103%</b>	<b>3%</b>
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.7856	0.7013	0.7531	0.7804	0.7263	0.7514	0.7183	<b>0.7452</b>	<b>99%</b>	<b>4%</b>
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.8046	0.7267	0.7900	0.7953	0.7801	0.8178	0.7164	<b>0.7758</b>	<b>104%</b>	<b>5%</b>
<b>4-METILFENOL</b>	0.4689	0.4791	0.5014	0.5181	0.5209	0.4692	0.4763	<b>0.4906</b>	<b>86%</b>	<b>5%</b>
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.6445	0.6543	0.7135	0.6859	0.6450	0.6478	0.7028	<b>0.6706</b>	<b>117%</b>	<b>4%</b>
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.7936	0.8097	0.8361	0.8135	0.8088	0.8306	0.8171	<b>0.8156</b>	<b>82%</b>	<b>2%</b>
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.4432	0.4374	0.4397	0.4735	0.4697	0.4663	0.4583	<b>0.4554</b>	<b>89%</b>	<b>3%</b>
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.6676	0.6748	0.6917	0.6795	0.6684	0.6791	0.6866	<b>0.6783</b>	<b>89%</b>	<b>1%</b>

Se muestra que para todos los compuestos se cumple una recuperación entre el 70% y el 130% con lo cual se aprueba el proceso de extracción.

#### 4.11 ROBUSTEZ

Se realizaron las corridas para los CSVF contaminados con BTEX y los CSVF contaminados con HAPs, para esto se manejó la misma concentración de CSVF

que de BTEX con el fin de ser proporcionales en las señales que se puedan presentar, en la siguiente figura se muestra los CSVF contaminado con BTEX.



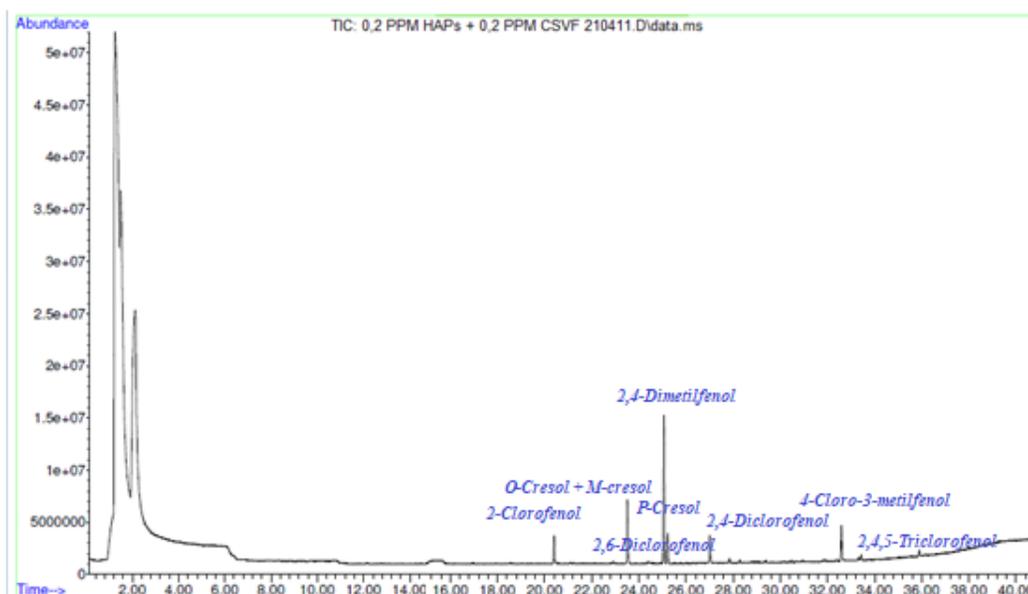
**Ilustración 5.** Patrón de CSVF de concentración conocida contaminado con BTEX.

Como se observa no aparecen señales que interfieran en las señales de interés, por lo cual es posible cuantificar los CSVF en presencia de BTEX. Los picos que se observan entre los 7 y los 9 minutos de corrido del método corresponden a los xilenos que se encontraban en el patrón de BTEX, ya que estos son los más afines a la fase de la fibra y comparados con los CSVF presentan una temperatura de ebullición mucho más baja.

**Tabla 9.** Robustez del método con BTEX.

Robustez	BTEX	Recuperación	Interferencia
2-CLOROFENOL	0.1943	97%	no
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.1846	92%	no
2,4-DIMETILFENOL	0.2034	102%	no
4-METILFENOL	0.1915	96%	no
2,6-DICLOROFENOL	0.1953	98%	no
2,4-DICLOROFENOL	0.1950	98%	no
4-CLORO-3-METILFENOL	0.1937	97%	no
2,4,5-TRICLOROFENOL	0.1937	97%	no

En la siguiente figura se muestra los CSVF contaminado con HAPs.



**Ilustración 6.** Patrón de CSVF de concentración conocida contaminado con HAPs.

Como se observa no aparecen señales que interfieran en las señales de interés, por lo cual es posible cuantificar los CSVF en presencia de HAPs. Se puede evidenciar que a diferencia del caso de la muestra contaminada con BTEX, el cromatograma de la muestra contaminada con HAPs no presenta señales diferentes a las correspondientes a los CSVF lo cual es coherente con lo esperado ya que la fase estacionaria de la fibra no es afín a esta familia de compuestos y por lo tanto no son absorbidos en la fibra.

**Tabla 10.** Robustez del método con HAPs

Robustez	HAPs	Recuperación	Interferencia
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.1976	99%	no
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.1900	95%	no
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.1844	92%	no
<b>4-METILFENOL</b>	0.1924	96%	no
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.1938	97%	no
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.1976	99%	no
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1863	93%	no
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.1888	94%	no

Si bien pueden existir innumerables compuestos que puedan según el mercado objetivo del laboratorio estas podrían ser las principales, sin embargo, a medida que pase el tiempo y se encuentre la necesidad de evaluar el efecto de otros compuestos se incluirá en la validación y verificación del método.

#### 4.12 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA CURVA DE CALIBRACIÓN

##### 4.12.1 Incertidumbre estándar trazable de CSVF

Según el certificado del estándar trazable de CSVF se reportan las siguientes incertidumbres.

**Tabla 11.** Incertidumbre del patrón trazable de CSVF

Compuesto	Concentración ppm	Incertidumbre ppm
2-CLOROFENOL	100.1	0.5
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	100.2	0.5
2,4-DIMETILFENOL	100.1	0.5
4-METILFENOL	100.2	0.5
2,6-DICLOROFENOL	100.0	0.5
2,4-DICLOROFENOL	100.2	0.5
4-CLORO-3-METILFENOL	100.2	0.5
2,4,5-TRICLOROFENOL	100.2	0.5

##### 4.12.2 Material Volumétrico preparación de patrones

Para la preparación de las muestras se realizan los siguientes procedimientos

- Para los estándares se toma 500ul y se lleva a balón de 5 ml y se prepara la curva como la mayor incertidumbre la aportara la muestra de menor concentración se toma la de 0.05 en la cual se toman 100ul. Para esto se tiene en cuenta la incertidumbre de la calibración de la micropipeta y la desviación encontrada para un balón volumétrico de 5 ml. Para le balón volumétrico de 5 ml se tiene lo siguiente

**Tabla 12.** Incertidumbre del balón Volumétrico de 5 ml

	DIA 1	DIA 2	3
<b>Promedio (mL)</b>	5,00	5,02	4,97
<b>Desv. Est (mL)</b>	0,03	0,03	0,03
<b>Incertidumbre Estándar (mL)</b>	8,22E-03	9,96E-03	1,06E-02

<b>Incertidumbre Relativa</b>	1,65E-03	1,98E-03	2,14E-03
-------------------------------	----------	----------	----------

Se toma la incertidumbre relativa mayor.

Para la micropipeta se cuenta con certificado de calibración el laboratorio de la Universidad de Antioquia acreditado por ONAC con una incertidumbre de 0.18ul para el valor nominal de 100ul; con un factor de cobertura K=2 y un nivel confianza de 95.54%.

Con los valores mostrados anteriormente se incluyen estas incertidumbres en la incertidumbre global del método.

#### 4.12.3 Curva de Calibración

Como se preparan 8 curvas diferentes para los 8 compuestos de interés se encuentran diferentes incertidumbres.

**Tabla 13.** Incertidumbre relativa de la curva de calibración

<b>Compuesto</b>	<b>Incertidumbre relativa (<math>u_{r(curva)}</math>)</b>
2-Clorofenol	$1.05 \times 10^{-2}$
2-Metilfenol + 3-Metilfenol	$2.20 \times 10^{-2}$
2,4-Dimetilfenol	$2.05 \times 10^{-2}$
4-Metilfenol	$1.99 \times 10^{-2}$
2,6-Diclorofenol	$1.15 \times 10^{-2}$
2,4-Diclorofenol	$1.86 \times 10^{-2}$
4-Cloro-3-Metilfenol	$1.82 \times 10^{-2}$
2,4,5-Triclorofenol	$1.25 \times 10^{-2}$

#### 4.12.4 Estimación de la incertidumbre correspondiente al proceso de análisis realizado.

**Tabla 14.** Incertidumbre del análisis

<b>Compuesto</b>	<b>Incertidumbre relativa (<math>u_{rel(A)}</math>)</b>
2-Clorofenol	$4.74 \times 10^{-2}$
2-Metilfenol + 3-Metilfenol	$4.26 \times 10^{-2}$
2,4-Dimetilfenol	$4.27 \times 10^{-2}$
4-Metilfenol	$5.20 \times 10^{-2}$
2,6-Diclorofenol	$5.31 \times 10^{-2}$
2,4-Diclorofenol	$5.27 \times 10^{-2}$
4-Cloro-3-Metilfenol	$4.62 \times 10^{-2}$
2,4,5-Triclorofenol	$4.52 \times 10^{-2}$

#### **4.13 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE BTEX EN AGUA**

##### **4.13.1** Estimación de la incertidumbre relativa combinada.

La incertidumbre relativa combinada correspondiente a la medición de CSVF se obtiene al combinar las incertidumbres relativas individuales de cada una de las contribuciones, para esto se aplica los lineamientos establecidos en el numeral 6.6. del Anexo #4 "Cálculo de incertidumbre"

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2-CLOROFENOL) = 0,0488

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2-METILFENOL + 3-METILFENOL) = 0,0481

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4-DIMETILFENOL) = 0,0476

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (4-METILFENOL) = 0,0558

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,6-DICLOROFENOL) = 0,0545

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4-DICLOROFENOL) = 0,0561

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (4-CLORO-3-METILFENOL) = 0,0498

Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4,5-TRICLOROFENOL) = 0,0471

##### **4.13.2 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA**

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de  $k=2$  se tiene que la incertidumbre expandida para la medición de CSVF utilizando el método Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol; para concentraciones entre 0.05 ppm y 1 ppm en el Laboratorio de Procesos Químicos Industriales PQI de la Universidad de Antioquia es:

#### **A. 2-CLOROFENOL**

$$U_{2\text{-CLOROFENOL}} = 0,0488 * 2 = 0,0976 = 9,8\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2-CLOROFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,098 \* C

#### **B. 2-METILFENOL + 3-METILFENOL**

$$U_{2\text{-METILFENOL}+3\text{-METILFENOL}} = 9,6\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2-METILFENOL +3-METILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,096 \* C

#### **C. 2,4-DIMETILFENOL**

$$U_{2,4\text{-DIMETILFENOL}} = 9,5\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2,4-DIMETILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,095 \* C

#### **D. 4-METILFENOL**

$$U_{4\text{-METILFENOL}} = 11,16\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 4-METILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,1116 \* C

#### **E. 2,6-DICLOROFENOL**

$$U_{2,6\text{-DICLOROFENOL}} = 10,89\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2,6-DICLOROFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,1089 \* C

#### **F. 2,4-DICLOROFENOL**

$$U_{2,4\text{-DICLOROFENOL}} = 11,21\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2,4-DICLOROFENOL en un rango entre 0.07 y 0.7 ppm es = 0,1121 \* C

#### **G. 4-CLORO-3-METILFENOL**

$$U_{4\text{-CLORO-3-METILFENOL}} = 9,96\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 4-CLORO-3-METILFENOL en un rango entre 0.1 y 1 ppm es = 0,0996 \* C

## H. 2,4,5-TRICLOROFENOL

$$U_{2,4,5\text{-TRICLOROFENOL}} = 9,41\%$$

La incertidumbre por reportar para una concentración dada de 2,4,5-TRICLOROFENOL en un rango entre 0.07 y 0.7 ppm es =  $0,0941 * C$



## 5. CONCLUSIONES

- Se estandarizó y validó una metodología de extracción y de identificación de Algunos Compuestos semivolátiles fenólicos en matriz de aguas crudas y residuales.
- Por medio de la estandarización y validación de CSVF se logró aumentar el porfolio de servicios del laboratorio de aguas PQI, aumentando así el número de laboratorios en la región occidente de Colombia que ofrecen este servicio lo cual posibilita la determinación de estos compuestos químicos tan contaminantes a más empresas del sector y disminuye el riesgo ambiental en sus vertimientos.
- Es posible realizar la determinación de CSVF en aguas crudas y residuales, en presencia de interferencias o sustancias las cuales pueden encontrarse en los vertimientos industriales junto con los CSVF, mediante el método analítico Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020).
- Se puede concluir que existe una relación proporcional entre la concentración de los CSVF y la intensidad en la señal de detector, lo cual permite definir una relación lineal con un coeficiente de correlación lineal ( $r^2$ ) mayor de 0.99 con lo cual el método puede ser explicado con un alto grado de sensibilidad a la vez que también los compuestos poseen bajos límites de detección (mg/L).
- Es posible realizar la determinación cuantitativa de compuestos semivolátiles fenólicos en aguas crudas y residuales mediante el método analítico de referencia Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020).

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ❖ COTTER, G. ¿En dónde trabaja el profesional en Ingeniería Química? En: *Tecnología en Marcha*. 2011, vol. 24, N°3, 77-83.
- ❖ MORRISON, R., & BOYD, R. *Química Orgánica*. 1990. México: Addison-Wesley Iberoamericana.
- ❖ ONAC. Reglas del servicio de acreditación [en línea]. En: Organismo nacional de acreditación de Colombia, 8th ed., pp. 1-22. Disponible en: [https://onac.org.co/images/2020/RAC/RAC-3.0-01\\_V8.pdf](https://onac.org.co/images/2020/RAC/RAC-3.0-01_V8.pdf)
- ❖ PRAUS, P. *Anal. Chim. Acta*, 1995, p. 39-44.
- ❖ SILVA VARGAS, M. E. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible y cromatografía de gases/espectrometría de masas. En: Universidad Complutense de Madrid [en línea], 2000. Disponible <https://eprints.ucm.es/3574/1/T24617.pdf>
- ❖ SUBDIRECCION DE ESTUDIOS AMBIENTALES. Lista de laboratorios ambientales acreditados por el IDEAM [sitio web]. Colombia. [Consultado: 20 Noviembre de 2020] disponible: <http://www.ideam.gov.co/documents/51310/483678/8.+Listado+completo+la+boratorios+Acreditados+a+31+de+agosto+de+2015+%282%29.pdf/81fdc0e3-bc06-4dc0-9ebb-4f9b20465148>
- ❖ DANG, Chao; WILKINSON, Kerry; JIRANEK, Vladimir & TAYLOR, Dennis. Development and Evaluation of a HS-SPME GC-MS Method for Determining the Retention of Volatile Phenols by Cyclodextrin in Model Wine. 2019. [Consultado 7 Diciembre de 2020] Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6803902/>
- ❖ LUDWIG, Huber. *Validation and Qualificacion in analítica laboratorios*. 2 ed.
- ❖ RATNASOORIYA C.C., RUPASINGHE H.P.V. Extraction of phenolic compounds from grapes and their pomace using  $\beta$ -cyclodextrin. En: *Food Chem.* 2012;134:625–631. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.02.014.
- ❖ WHITON R.S., ZOECKLEIN B.W. Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of wine aroma compounds. En: *Am. J. Enol. Vitic.* 2000;51:379–382.

- ❖ PAWLISZYN J., YANG M.J., ORTON M.L. Quantitative determination of caffeine in beverages using a combined SPME-GC/MS method. En: *J. Chem. Edu.* 1997;74:1130. doi: 10.1021/ed074p1130.
- ❖ PAWLISZYN J. Theory of solid-phase microextraction. En: *J. Chromatogr. Sci.* 2000;38:270–278. doi: 10.1093/chromsci/38.7.270



## 7. ANEXOS

### 7.1 ANEXO #1

# PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF, COMPUESTOS SEMIVOLATILES FENOLICOS ASTM D 6520 – 18 (2020) CODIGO PAF-36

### CONTROL DE CAMBIO A VERSION

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
		Versión inicial

<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>
<b>ELABORÓ:</b> Pedro Andres Traslaviña	<b>REVISÓ:</b> David Ocampo Echeverri	<b>APROBÓ:</b>
<b>FECHA:</b> 2021-04-10	<b>FECHA:</b> 2021-04-10	<b>FECHA:</b>

	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b> <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 2</b> <b>DE 118</b>	

## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO .....	
1. OBJETIVO.....	
2. ALCANCE .....	
3. RESPONSABLE.....	
4. DESARROLLO DEL PROCESO .....	
4.1. PRINCIPIO.....	
4.2. INTERFERENCIAS .....	
4.3. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS .....	
4.4. LAVADO DE MATERIAL DE VIDRIO Y RECIPIENTES.....	
4.5. EQUIPOS Y REACTIVOS .....	
4.6. PROCEDIMIENTO.....	
4.6.3.Determinación de CSVF .....	
4.7. CÁLCULOS.....	
4.8. CONTROLES Y CRITERIOS DE ACEPTACIÓN .....	
4.9. PRECAUCIONES DE MANEJO Y EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL .....	
5. DOCUMENTOS RELACIONADOS .....	
6. LISTADO DE DISTRIBUCIÓN .....	

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 3 DE 118</b>	

## 1. OBJETIVO

Determinar la cantidad de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol en muestras de agua cruda y residual.

## 2. ALCANCE

Según la norma Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), este método aplica para agua cruda y agua residual en un rango de trabajo de:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 a 1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm

No aplica para aguas marinas.

## 3. RESPONSABLE

Es responsabilidad del Director Técnico y de los analistas de fisicoquímico el cumplimiento del presente procedimiento.

## 4. DESARROLLO DEL PROCESO

### 4.1. PRINCIPIO

Este procedimiento incluye la determinación de compuesto orgánicos volátiles en aguas por la técnica HS-SMPE (headspace solid phase microextraction) en combinación con una cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)

Los compuestos de interés poseen una gran afinidad por el polímero adsorbente de la técnica SPME es decir la fibra que son absorbidos en fase gaseosa.

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 4 DE 118</b>	

No todos los VOCs (Compuestos orgánicos volátiles) pueden ser determinados por esta técnica. Depende del polímero adsorbente de la fibra, el adsorbente o combinación de compuestos a extraer, lo cual debe ser corroborado.

Es responsabilidad del usuario la validación y aplicación de esta técnica en el laboratorio para los compuestos de interés.

El principio consiste en tomar un volumen definido de muestra, agregar NaCl para aumentar la recuperación y dejar bajo agitación con el fin de garantizar que todos los VOCs en este caso los CSVF se adsorban en la fase gaseosa, una vez esto ocurra se inyecta la fibra en la fase gaseosa del vial y se adsorben todos los compuestos de interés, posterior a esto esta fibra se inyecta en el GC/MS con el fin de que genere los picos correspondientes a cada uno de los componentes de interés en este caso 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol.

Los límites de detección de este método dependen de la matriz, la fibra usada, la temperatura de la muestra, el volumen de muestra, la agitación, por lo que se requiere definir una configuración con el fin de garantizar un control y fiabilidad del método.

La micro extracción en fase sólida es una técnica en la cual se alcanza un equilibrio, pero no se extrae completamente los analitos de interés, para muestras líquidas, la recuperación depende de la partición de los analitos en las tres fases presentes en el vial; las cuales son la muestra y la fase gaseosa, el recubrimiento de la fibra con la muestra líquida y por último la fase gaseosa y el recubrimiento de la fibra.

$$K_1 = C_l / C_g$$

$$K_2 = C_F / C_l$$

$$K_3 = C_F / C_g$$

Donde  $C_l$ ,  $C_g$  y  $C_F$  son las concentraciones del analito en estas fases

La distribución de la cantidad de los analitos en las tres fases corresponde a la siguiente:

$$C_0 V_l = C_G V_G + C_l V_l + C_F V_F$$

Y la concentración del analito en la fibra está dado por:

$$C_F = C_0 V_l K_1 K_2 / V_G + K_1 V_l + K_1 K_2 V_F$$

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 5 DE 118</b>	

Como en este caso se utiliza NaCl se desplaza el equilibrio a la concentración de fase gas y por ende se favorece la concentración en la fibra mejorando la cuantificación en el método.

#### **4.2. INTERFERENCIAS**

Reactivos, el cuidado de la vidriería, la septa, el recubrimiento de la fibra y otros cuidados del procesamiento de muestras podrían generar interferencias o aumentar la línea base causando una precisión y exactitud muy pobres

Los plásticos diferentes al PTFE-fluorocarbon están prohibidos, estos podrían absorber componentes orgánicos e interferir en la medición.

#### **4.3. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS**

Se recomienda tomar un volumen de muestra de 500 ml a 1L, se recomienda en recipientes de vidrio ámbar muflados de 500 mL y garantizar que no tenga espacios de aire para garantizar que no se pierdan los compuestos de interés, todas las muestras deben ser refrigeradas a 4°C hasta el proceso de extracción.

Si existe cloro residual libre adicionar tiosulfato de sodio como preservante (30mg/4oz de muestra)

#### **4.4. LAVADO DE MATERIAL DE VIDRIO Y RECIPIENTES**

Los viales de 15 ml deben ser lavadas con jabón neutro y abundante agua, luego se debe jugar con acetona destilada en vidrio y secar la vidriería al aire o en horno a 103 °C.

#### **4.5. EQUIPOS Y REACTIVOS**

- Soporte SPME
- Fibra de Polyacrylate 85 µm marca Supelco
- Viales de 15 ml con septa para SPME
- Cromatógrafo de gases con detector de masas GC-MS
- Columna cromatográfica de 30 metros, 0.25mm y 0.5um HP-INNOWAX
- Los materiales estándar y Surrogado pueden ser grados ACS o mejor, cuando no se encuentre disponible esta calidad, se debe garantizar una concentración superior a 90%
- NaCl grado reactivo
- Patrón CSVF
- Acetona grado FID
- Balanza analítica

 UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FISICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES  <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 6 DE 118</b>	

- Pipetas volumétricas
- Micro pipeteador
- Frasco lavador
- Agua desionizada

#### 4.6. PROCEDIMIENTO

##### 4.6.1. Método Cromatográfico

Con la ayuda del técnico del equipo del grupo de investigación PQI instalar la columna HP-INNOWAX 30 metros, 0.25 mm y 0.5 um en el cromatógrafo de gases **Agilent 7890A** y programar las siguientes variables en el software del equipo:

Inyección:

- 250°C
- Presión de 19.493 psi
- Flujo total 107 ml/min
- Flujo de purga 5 ml/min

Horno

- Arranca en 80°C se mantiene 5 minutos, luego aumenta 5°C/min hasta alcanzar los 250°C donde se mantiene 2 minutos.

Columna

- Flujo de 2 ml/min
- Velocidad promedio de 52.278 cm/sec
- Presión de 19.493 psi

##### 4.6.2. Curva de Calibración o Rango de trabajo

Adicionar 4 ml de acetona a un balón de 5 ml para que la adición del estándar sea sumergiendo la punta evitando la pérdida de materiales volátiles, luego tomar 500 µl del estándar de CSVF de 100ppm (Producto número PHM-834<sup>a</sup>-1 marca Agilent) y llevar al balón, aforar a 5 ml y refrigerar a 4°C. la solución final es de 10ppm; con esta solución preparar los siguientes estándares completando a balón volumétrico de 20 ml.

**Tabla 15.** Construcción de la curva de calibración

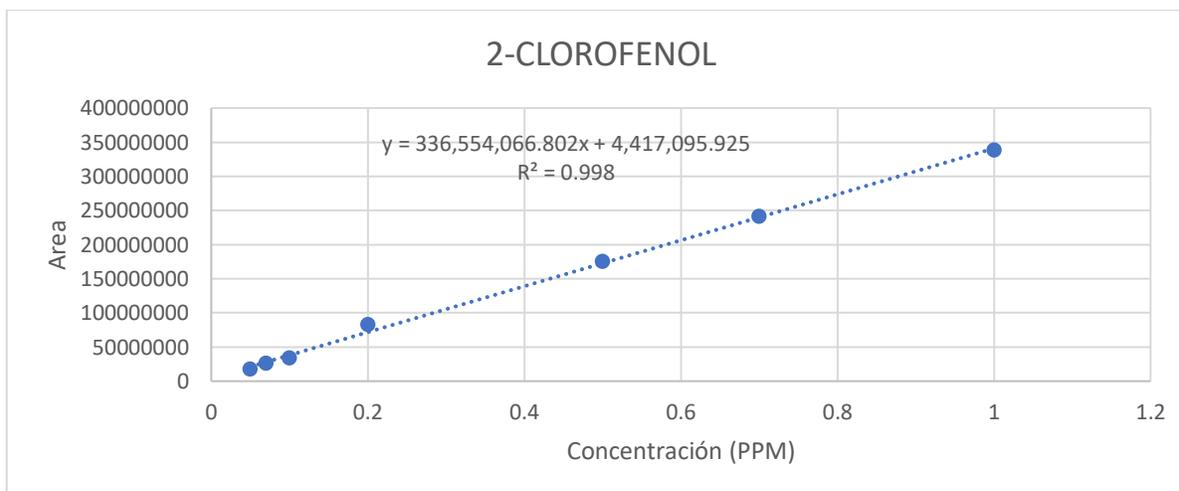
Patrón ppm	ul de solución
0.05	100
0.07	140
0.1	200
0.2	400

 UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FISICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES  <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 7 DE 118</b>	

0.5	1000
0.7	1400
1	2000

Realizar un procedimiento similar al anterior, pero utilizando agua como disolvente, primero aforar casi por completo con agua preferiblemente fría para garantizar que la adición de solución estándar se realice con la punta sumergida evitando que se pierdan compuestos, refrigerar a 4°C.

Una vez programado el método o cargado descrito anteriormente inyectar en el cromatógrafo cada uno de los estándares preparados y construir la curva de Área vs Concentración tal como se muestra el ejemplo con el 2-Clorofenol.



**Grafica 1.** Curva de calibración para el 2-Clorofenol

Se debe garantizar un R2 mayor a 0.99 para aprobar la curva; realizar esto con cada uno de los Compuestos.

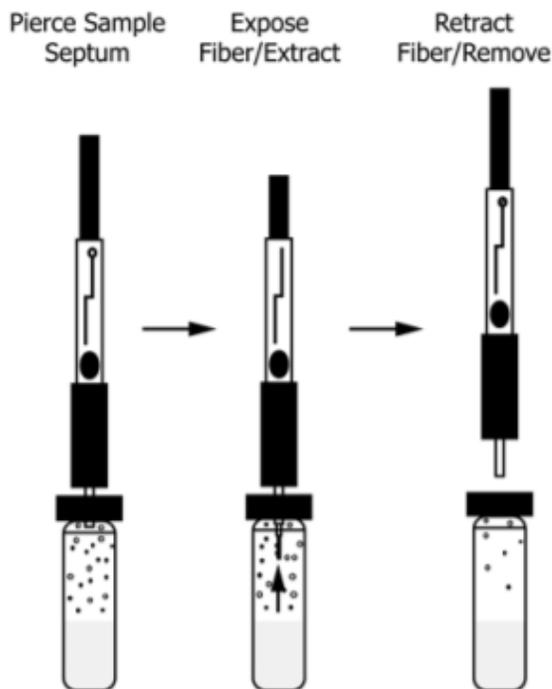
Luego en el proceso de determinación con la curva construida, se determina las áreas de cada uno de los compuestos y se utiliza la curva de calibración para conocer la concentración.

Para la determinación de cada estándar seguir el siguiente procedimiento.

#### 4.6.3. Determinación de CSVF

En la siguiente figura se muestra el esquema de extracción de SPME definido

	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b> <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 8</b> <b>DE 118</b>	



**Ilustración 7.** Modo de uso del Holder y fibra en SPME

Tomar los viales de 15 mL lavados y secos completamente (Garantizar que la septa esté completamente seca, si la fibra se llega a mojar inyectarla por 2 minutos en el cromatógrafo con el fin de garantizar que no muestre interferencias)

Adicionar un magneto al vial, acondicionar el sistema donde se realizará la extracción a 45 °C (Baño maría con agitación con el fin de estandarizar el proceso) y garantizar todas las pinzas y soportes para el proceso de extracción.

Tomar el vial de 15 ml con el agitador magnético adentro, adicionar 5 ml de la muestra garantizando que la punta de la pipeta está sumergida, adicionar inmediatamente 2.5 gramos de NaCl y tapar evitando que se volatilicen los compuestos de interés.

Agitar suavemente evitando que la tapa y la septa se mojen, llevar al baño maría por 7 minutos garantizando que los compuestos de la fase líquida pasen a fase gaseosa.

Inmediatamente pasen 7 minutos perforar el vial con la inyección y sacar la fibra, contar 20 minutos del proceso de extracción

**NOTA: ES IMPORTANTE QUE SE CUMPLA CON LOS TIEMPOS ESTABLECIDOS YA QUE CUALQUIER VIARIACIÓN PUEDE AFECTAR LOS RESULTADOS.**

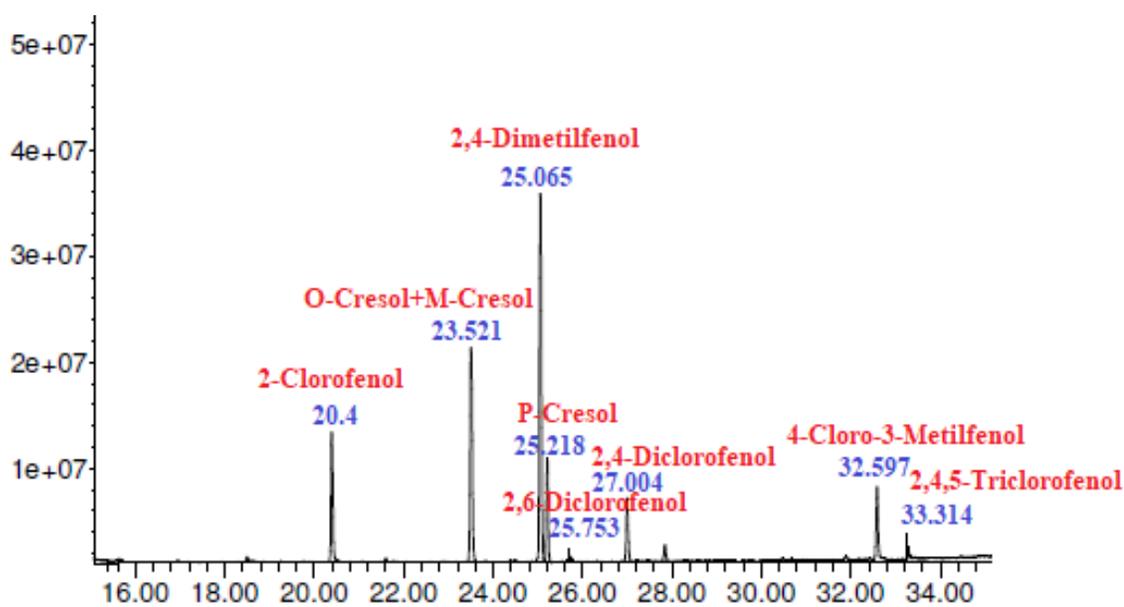
Cuando pasen 19 minutos de extracción en el programa dar correr e indicar la información de la muestra hasta que el cromatógrafo se muestre listo para arrancar manualmente.

 UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 9 DE 118</b>	

A los 20 minutos encoger la fibra y sacar el holder con la fibra del vial; inmediatamente inyectar en el cromatógrafo y dar start de forma manual. Contar cinco minutos de desorción y retirar la inyección.

Con el fin de garantizar que no se contamine la fibra inyectar un vial limpio y cerrado hasta la nueva determinación

Esperar a que el programa muestre los resultados; en la siguiente figura se muestra un diagrama de los resultados esperados.



*Ilustración 8. Cromatograma esperado en la determinación de CSVF.*

#### 4.6.4. LECTURA DE AREAS EN LOS CROMATOGRAMAS

Para realizar la integración de las señales el cromatógrafo de gases **Agilent 7890A**, cuenta con el software **Chemstation®**, el cual permite realizar la integración de los picos de manera automática para posteriormente determinar el área de cada uno de los analitos o señales de interés.

Para la integración del cromatograma, el software o integrador realiza los siguientes pasos:

1. Define la línea base inicial.
2. Realiza un seguimiento de la línea base y la actualiza continuamente.
3. Identifica el momento de inicio de un pico y señala ese punto con una marca vertical.
4. Localiza el punto máximo de cada pico e imprime el tiempo de retención.
5. Identifica el momento de finalización del pico y señala ese punto con una marca vertical.

	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b> <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 10</b> <b>DE 118</b>	

6. construye una línea base.
7. calcula el área, la altura y la anchura de pico correspondientes a cada pico.

Este proceso se controla por medio de **eventos de integración**. Los eventos más importantes son la **sensibilidad de pendiente inicial**, **anchura de pico**, **rechazo por área** y **rechazo por altura**. El software **Chemstation®** permite al usuario fijar los valores iniciales de éstos y otros eventos. De forma adicional, la función de integración automática proporciona un conjunto de eventos iniciales se pueden optimizar posteriormente.

Para realizar la integración se procede de la siguiente manera:

1. Se debe abrir el software **Chemstation**.
2. Ir a **Chromatogram**

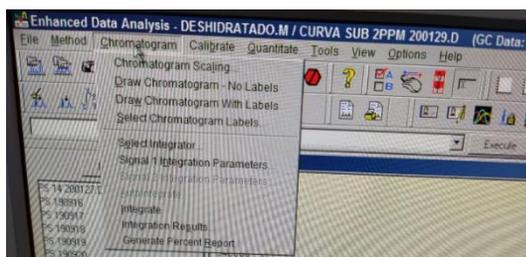


Ilustración 9. Paso 2 en la integración del cromatograma.

3. Ir a **Select Integrator**

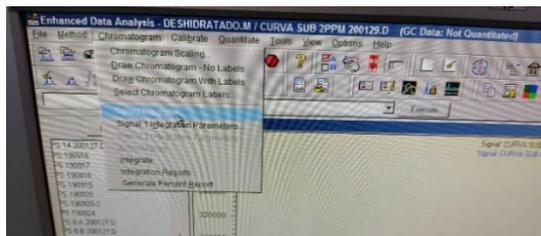


Ilustración 10. Paso 3 en la integración del cromatograma.

4. Seleccionar **Chemstatin Integrator**

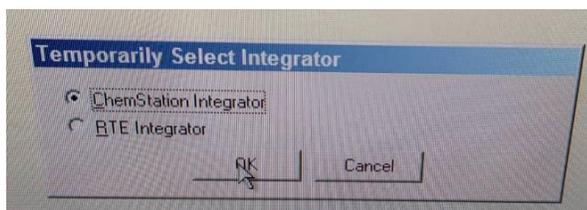


Ilustración 11. Paso 4 en la integración del cromatograma.

5. Ir a **Integration Parameters**

	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 11</b> <b>DE 118</b>	

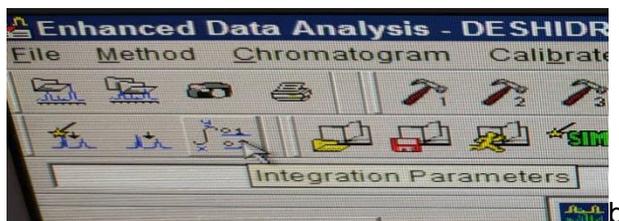


Ilustración 12. Paso 5 en la integración del cromatograma.

6. Seleccionar los parámetros de integración

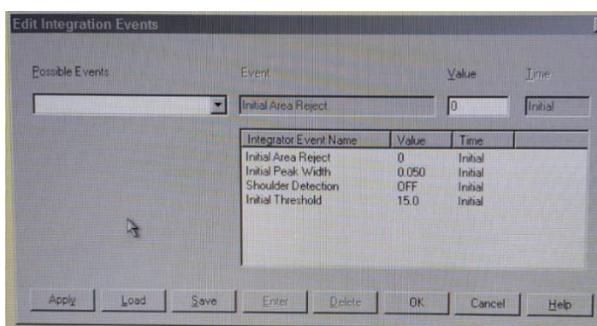


Ilustración 13. Paso 6 en la integración del cromatograma.

7. Ir nuevamente a **Chromatogram** y dar click en **Integration Results**.

A pesar de que el software es capaz de integrar y calcular las áreas de las diferentes señales de manera automática, el laboratorista encargado de los análisis debe revisar cada una de las señales para verificar que se integraron los puntos de una manera adecuada. En el caso de integrar dos o más picos que están superpuestos, se debe verificar que el software haya trazado una línea de base entre el comienzo del primer pico y el fin del último pico. El criterio usual es trazar rectas verticales desde los valles hasta la línea de base común y en base a esta división se asignan las áreas, como se muestra en la figura.

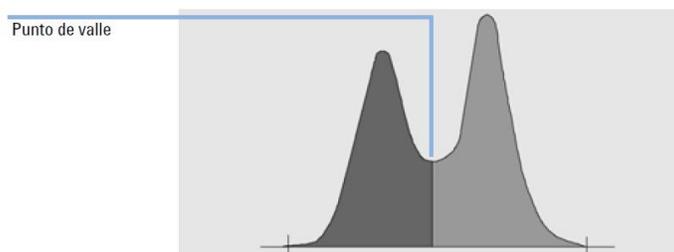


Ilustración 14. Integración en un cromatograma.

#### 4.7. CÁLCULOS

Con cada una de las curvas de calibración construidas, y según el área estimada en el procesamiento anteriores calcular la concentración con la siguiente fórmula.

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO CSVF</b>  <b>CODIGO PAF-36</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PQI</b> PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR DE TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 12 DE 118</b>	

$$\text{Concentrac CSVF} \frac{mg}{L} = \frac{AREA + \frac{1}{m} b}{m}$$

AREA: la leída por el método descrito anteriormente

B= intercepto de la curva de calibración

M= pendiente de la curva de calibración

Esto con cada uno de los compuestos de CSVF

#### **4.8. CONTROLES Y CRITERIOS DE ACEPTACIÓN**

- Procesar un blanco por cada lote de 20 muestras.
- Procesar un límite de cuantificación del método por cada lote de 20 muestras.
- Procesar un patrón de laboratorio con una concentración mayor a 3 veces el LMC de cada analito por cada lote de 20 muestras. Este patrón se procesa con el objetivo de verificar la idoneidad de la curva de calibración; si la recuperación de este patrón se encuentra entre el 70 a el 130% del valor esperado se acepta la estabilidad de la curva de calibración.
- Procesar una matriz de muestra enriquecida con una concentración mayor a 3 veces el LMC o la concentración esperada de la muestra de cada analito, realizar por duplicado por cada lote de 20 muestras.
- Verificar que los patrones procesados cumplan con los criterios establecidos en las cartas de control de precisión y exactitud.
- Verificar que la recuperación de la matriz fortificada se encuentre entre el 70 y el 130% del valor esperado

#### **4.9. PRECAUCIONES DE MANEJO Y EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL**

Utilizar guantes, gafas y bata de laboratorio.

### **5. DOCUMENTOS RELACIONADOS**

- ASTM D 6520-18 Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds
- ASTM D 3856-11 Standard Guide for Management Systems in Laboratories Engaged in Analysis of Water.
- PRT-05 Equipos
- IRT01 Control en el agua destinada para análisis

### **6. LISTADO DE DISTRIBUCIÓN**

## 7.2 ANEXO #2

### PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE CSVF CODIGO PVI-36

#### CONTROL DE CAMBIO A VERSION

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
01	2021-04-01	Versión inicial

FIRMA:	FIRMA:	FIRMA:
ELABORÓ: Pedro Andres Traslaviña	REVISÓ: David Ocampo Echeverri	APROBÓ:
FECHA: 2021-04-01	FECHA: 2021-04-01	FECHA:

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE CSVF CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 2 DE 118</b>	

## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO .....	
1. OBJETIVO.....	
2. ALCANCE .....	
3. REFERENCIA MÉTODO DE ANÁLISIS .....	
4. RESPONSABLES.....	
5. MATERIALES Y EQUIPOS .....	
6. DESARROLLO DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	
6.1. COLUMNA CROMATOGRÁFICA .....	
6.2. FIBRA TIEMPOS DE ADSORCIÓN O DESORCIÓN .....	
6.3. VIALES .....	
6.4. SURROGADO .....	
6.5. CONDICIONES DE LA COLUMNA.....	
6.6. TIEMPOS DE RETENCIÓN .....	
6.7. LINEALIDAD .....	
6.8. PRECISIÓN .....	
6.9. EXACTITUD .....	
6.10. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO .....	
6.11. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	
6.12. RANGO DE TRABAJO.....	
6.13. SELECTIVIDAD.....	
6.14. ROBUSTEZ .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
7. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE CSVF EN AGUA.....	
7.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO .....	
7.2. FUENTES DE INCERTIDUMBRE DEL PROCESO DE MEDICIÓN DE CSVF.....	
8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE CSVF EN AGUA. ....	
9. REGISTROS Y/O ANEXOS.....	
10. LISTADO DE DISTRIBUCIÓN .....	

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 3 DE</b> <b>118</b>	

## 1. OBJETIVO

Definir la metodología para la validación y la estimación de la incertidumbre de la determinación de CSVF por la técnica de SPME con Cromatografía en fase gaseosa con detector de masas en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales PQI para aguas crudas superficiales y residuales.

## 2. ALCANCE

Este documento aplica para la validación y la estimación de la incertidumbre de la determinación de CSVF en aguas utilizando la técnica de SPME con Cromatografía en fase gaseosa con detector de masas

## 3. REFERENCIA MÉTODO DE ANÁLISIS

Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol.

## 4. RESPONSABLES

Responsable de la elaboración y coordinación del proceso de validación: Director técnico

Responsable de la ejecución de la validación: Analista titular y suplentes para realizar la determinación de CSVF en aguas superficiales y residuales.

## 5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Soporte SPME
- Fibra de Polyacrylate 85  $\mu$ m
- Viales de 15 ml con septa para SPME
- Cromatógrafo de gases con detector de masas GC-MS
- Columna cromatográfica de 30 metros, 0.25mm y 0.5um HP-INNOWAX
- Los materiales estándar y Surrogado pueden ser grados ACS o mejor, cuando no se encuentre disponible esta calidad, se debe garantizar una concentración superior a 90%
- NaCl grado reactivo
- Patrón CSVF
- Acetona grado FID
- Balanza analítica
- Pipetas volumétricas

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 4 DE</b> <b>118</b>	

- Micro pipeteador
- Frasco lavador
- Agua desionizada

## 6. DESARROLLO DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para la validación de la determinación cuantitativa de CSVF en aguas crudas superficiales y residuales, se evalúan las siguientes características de fiabilidad: Caracterización de la Fibra, Tiempos de adsorción y desorción, límite de cuantificación, precisión, Linealidad, exactitud, selectividad y robustez para algunas posibles interferencias.

### 6.1. COLUMNA CROMATOGRÁFICA

Debido a que la norma de referencia no especifica ninguna columna cromatográfica en la determinación de CSVF, bajo una revisión de afinidad química, según la naturaleza de los compuestos, la compatibilidad con las columnas con las que cuenta el laboratorio y la experiencia adquirida en el montaje de determinaciones cromatográficas, se ensayaron las siguientes columnas cromatográficas: **DB5 de 30 metros, 0.53 mm y 1.50 um, la columna DB5HT y la Columna HP-INNOWAX de 30 metros. 0.25 mm y 0.5um**, con el fin de determinar qué características permite encontrar los picos deseados en diferentes tiempos con buena resolución.

### 6.2. FIBRA TIEMPOS DE ADSORCIÓN O DESORCIÓN

Cada fibra presenta características diferentes por lo que es posible que se requiere determinar los tiempos de adsorción y desorción óptimos que permitan refinar las señales deseadas, ya que el método no establece unos tiempos precisos para los CSVF es necesario evaluar a qué condiciones se obtiene la mejor calidad del método.

### 6.3. VIALES

Según el método se sugiere un vial de 2 ml y un volumen de muestra de 0.7 ml; según esto y según la experiencia es difícil el manejo de la técnica de SPME con volúmenes tan bajos, ya que es muy posible que se presenten interferencia y se moje la fibra; para esto se busca mantener las proporciones definidas en la norma, pero aumentar el volumen a viales de 15 ml. En este orden se realizará el montaje con viales de 15 ml, volumen de muestra de 5 ml y adición de NaCl de 2.5 gramos.

### 6.4. SURROGADO

No se planteará el uso de subrogado el este método ya que la norma de referencia establece otro tipo de controles de calidad.

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 5 DE</b> <b>118</b>	

## 6.5. CONDICIONES DE LA COLUMNA

En la norma de referencia no se sugieren unas características para la programación del método cromatográfico, por lo cual todas estas características (las condiciones de inyección, condiciones del horno y las condiciones del detector) se evaluarán en el proceso de estandarización y validación del método; buscando la mejor combinación de estas características y apoyándose de otras normas de referencia como la EPA 8041A.

Una vez se tenga estandarizado el método con todos los criterios anteriormente descritos se realizarán las siguientes pruebas descritas con el fin de determinar control sobre el método y estimar la incertidumbre del método en la determinación de CSVF.

## 6.6. TIEMPOS DE RETENCIÓN

Debido a que la determinación es por cromatografía de gases utilizando un detector de masas, se asociaran los tiempos de retención de cada uno de los compuestos, ya que este detector permite establecer con claridad a que compuesto pertenece cada señal.

## 6.7. LINEALIDAD

Con el fin de determinar el rango de trabajo se preparará unos patrones de 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7 y 1 ppm, luego se construirán tres curvas en diferentes días cada uno y se construirán las diferentes curvas de concentración vs áreas con los datos obtenidos con el fin de obtener el grado linealidad R.

**Criterio de aceptación:** Los resultados para la linealidad deben cumplir los siguientes parámetros:

- El R debe ser superior a 0.99 para cada uno de los compuestos de CSVF

## 6.8. PRECISIÓN

La precisión del método se expresa como el coeficiente de variación de la repetibilidad.

### 6.8.1. Determinación de la Repetibilidad

- Preparar 7 patrones de CSVF en una concentración de 0.05 ppm y determinarlos mediante el PAF 36 CSVF
- Preparar 7 patrones de CSVF en una concentración de 0.07 ppm y determinarlos mediante el PAF 36 CSVF
- Preparar 7 patrones de CSVF en una concentración de 0.1 ppm y determinarlos mediante el PAF 36 CSVF
- Preparar 7 patrones de CSVF en una concentración de 0.7 ppm y determinarlos mediante el PAF 36 CSVF

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 6 DE</b> <b>118</b>	

- Preparar 7 patrones de CSVF en una concentración de 0.5 ppm y determinarlos mediante el PAF 36 CSVF
- Realizar tratamiento estadístico para aceptación y rechazo de datos
- Calcular el coeficiente de variación para cada rango de concentración.

$$\% CV = (S/x) * 100$$

Donde:

%CV = Coeficiente de variación

S = Desviación estándar.

x = Valor promedio experimental de las muestras

**Criterio de aceptación:** Los resultados para la repetibilidad deben cumplir los siguientes parámetros:

- Para la concentración de 0.05 ppm, 0.07 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm y 0.7 ppm debe cumplir una recuperación de 70 – 130% y un CV < 20%

### 6.9. EXACTITUD

- Calcular el % de error de cada rango de concentración de CSVF utilizando los datos obtenidos en la tabla 2 del formato FVM-36.

**Criterio de aceptación:** Los % de error calculados no deben ser superiores al 30%.

### 6.10. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

#### 6.10.1. Límite de Detección Teórico

Para la determinación de los límites de los CSVF se realizarán corridas de blancos con el fin de establecer que picos puedan afectar la determinación de CSVF, para lo cual se realizará el proceso en el cromatógrafo

### 6.11. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

#### 6.11.1. Límite de Cuantificación Experimental

- Preparar 7 patrones de concentración igual a 0.05, analizarlos según el procedimiento establecido y registrar los datos obtenidos en la tabla 3 realizar el procedimiento el analista titular y suplente.
- Preparar 7 patrones de concentración igual a 0.07, analizarlos según el procedimiento establecido y registrar los datos obtenidos en la tabla 3 realizar el procedimiento el analista titular y suplente.

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 7 DE</b> <b>118</b>	

- Preparar 7 patrones de concentración igual a 0.1, analizarlos según el procedimiento establecido y registrar los datos obtenidos en la tabla 3 realizar el procedimiento el analista titular y suplente.
- Preparar 7 patrones de concentración que permita garantizar la confiabilidad de los datos basado en el límite de detección teórico para cada uno de los compuestos analizarlos según el procedimiento establecido y registrar los datos obtenidos en la tabla 3 realizar el procedimiento el analista titular y suplente.
- Calcular la concentración de CSVF de cada uno.
- Realizar tratamiento estadístico para aceptación y rechazo de datos
- Calcular el % de recuperación utilizando el promedio de los datos aceptados
- Calcular el % de RSD (Desviación estándar relativa).

$$\% RSD = \frac{\textit{desviación estándar}}{\textit{promedio}} \times 100\%$$

#### **Criterios de aceptación:**

- El % de recuperación calculado debe ser entre 70 y 130 %
- El % de RSD calculado debe ser menor o igual al 30%
- El % de error obtenido no debe superar el 30%

En caso de no cumplir los criterios de aceptación para el % de recuperación o el %RSD, ir aumentando la concentración del patrón sucesivamente hasta lograr el cumplimiento de los lineamientos de aceptación.

#### **6.12. RANGO DE TRABAJO**

El rango de trabajo se estima como el intervalo cerrado comprendido entre el límite de cuantificación experimental del método y el valor al cual el análisis es confiable.

#### **6.13. SELECTIVIDAD**

- Tomar una muestra de agua residual y analizarla 7 veces
- A esta muestra de agua residual realizar una adición conocida con el fin de determinar la recuperación
- Realizar tratamiento estadístico para aceptación y rechazo de datos
- Calcular el coeficiente de variación para cada rango de concentración.

$$\% CV = (S/x) * 100$$

Donde:

%CV = Coeficiente de variación

S = Desviación estándar.

x = Valor promedio experimental de las muestras

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 8 DE</b> <b>118</b>	

**Criterio de aceptación:** Los resultados para la repetibilidad deben cumplir los siguientes parámetros:

- Se debe obtener una recuperación de 70 – 130%
- Para las muestras reales y las muestras adicionadas (LMF) se debe obtener un CV<20%

#### **6.14. ROBUSTEZ**

El laboratorio de Procesos Químicos Industriales PQI busca como objetivo de negocio la caracterización de vertimientos bajo la resolución 0631 de 2015. En la cual se encuentran enmarcados los CSVF, dentro de esta normatividad el ministerio de medio ambiental encontró algunos potenciales VOCs que puedan estar con mayor frecuencia e impacto en los vertimientos tales como: BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xilenos); HAPs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos).

En nuestro caso se evaluará la interferencia de los BTEX y los HAPs en la de determinación de los CSVF, para lo cual se realizará una corrida con adición de estas interferencias para determinar si generan interferencia en los picos característicos de los CSVF, se espera que en caso de que se genere alguna interferencia en alguno de los compuestos de CSVF, este no se pueda determinar y tocaría informar al cliente de esta interferencia. Es claro resaltar que las interferencias por compuestos de VOCs son innumerables, sin embargo, tomamos como referencia el estudio realizado por el ministerio de medio ambiente en la resolución de vertimientos actual en Colombia.

### **7. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE CSVF EN AGUA**

#### **7.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO**

Este procedimiento incluye la determinación de compuesto orgánicos volátiles en aguas por la técnica SPME (headspace solid phase microextraction) en combinación con una cromatografía de gases con espectrometría de masas.

Los compuestos de interés poseen una gran afinidad por el polímero adsorbente de la técnica SPME es decir la fibra que son absorbidos en fase gaseosa.

No todos los VOCs pueden ser determinados por esta técnica. Depende del polímero adsorbente de la fibra, el adsorbente o combinación de compuestos a extraer, lo cual debe ser corroborado

Es responsabilidad del usuario la validación y aplicación de esta técnica en el laboratorio para los compuestos de interés.

El principio consiste en tomar una muestra, adicionar un subrogado para poder cuantificar con una concentración y volumen definido, agregar NaCl para aumentar la recuperación y

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 9 DE</b> <b>118</b>	

dejar bajo agitación con el fin de garantizar que todos los VOCs en este caso los CSVF se desorban en la fase gaseosa, una vez esto ocurra se inyecta la fibra en la fase gaseosa del vial y se adsorben todos los compuestos de interés, posterior a esto esta fibra se inyecta en el GC-MS con el fin de que generar los picos correspondientes a cada uno de los componentes de interés en este caso 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol.

Los límites de detección de este método dependen de la matriz, la fibra usada, la temperatura de la muestra, el volumen de muestra, la agitación, por lo que se requiere definir una configuración con el de garantizar un control y fiabilidad del método.

La micro extracción en fase solida es una técnica en la cual se alcanza un equilibrio, pero no se extrae completamente los analitos de interés, para muestras liquidas, la recuperación depende de la partición de los analitos en las tres fases presentes en el vial; las cuales son la muestra y la fase gaseosa, el recubrimiento de la fibra con la muestra liquida y por último la fase gaseosa y el recubrimiento de la fibra.

$$K_1 = C_l / C_g$$

$$K_2 = C_F / C_l$$

$$K_3 = C_F / C_g$$

Donde  $C_l$ ,  $C_g$  y  $C_F$  son las concentraciones del analito en estas fases

La distribución de la cantidad de los analitos en las tres fases corresponde a la siguiente:

$$C_0 V_l = C_G V_G + C_l V_l + C_F V_F$$

Y la concentración del analito en la fibra esta dado por:

$$C_F = C_0 V_L K_1 K_2 / V_G + K_1 V_l + K_1 K_2 V_F$$

Como en este caso se utiliza NaCl se desplaza el equilibrio a la concentración de fase gas y por ende se favorece la concentración en la fibra mejorando la cuantificación en el método.

### 7.1.1. Modelo matemático en la determinación de CSVF.

A continuación, se describe el modelo matemático empleado en la medición de CSVF.

Con cada una de las curvas de calibración construidas, y según el área estimada en el procesamiento anteriores calcular la concentración con la siguiente formula.

$$\text{Concentrac CSVF} \frac{mg}{L} = \frac{\text{AREA} + \frac{+}{-} b}{m}$$

AREA: la leída por el método descrito anteriormente

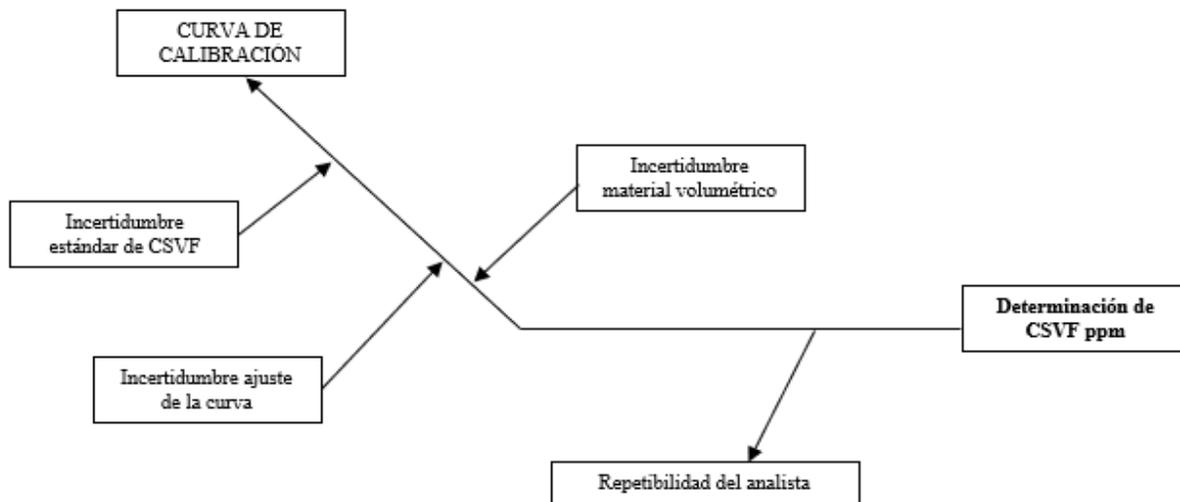
B= intercepto de la curva de calibración

M= pendiente de la curva de calibración

Esto con cada uno de los compuestos de CSVF

## 7.2. FUENTES DE INCERTIDUMBRE DEL PROCESO DE MEDICIÓN DE CSVF.

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre significativas, se parte del modelo matemático correspondiente al proceso de medición, así como de aquellas fuentes que no están descritas explícitamente en el modelo y provienen de otras fuentes como certificados, manuales, entre otras. Las fuentes más representativas de la incertidumbre se resumen en el diagrama causa efecto de la siguiente figura.



**Ilustración 15.** Fuentes de incertidumbre en la medición de CSVF en aguas. Laboratorio Procesos Químicos Industriales Universidad de Antioquia.

### 7.2.1. Estimación de la Incertidumbre correspondiente a la Curva de Calibración del método

#### a. Incertidumbre del estándar de CSVF

Se tendrá en cuenta la incertidumbre reportada por el estándar trazable de CSVF utilizado en la construcción de la curva de calibración

#### b. Material Volumétrico Preparación de patrones

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE</b> <b>CSVF</b> <b>CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 11</b> <b>DE 118</b>	

Para la preparación de las soluciones se utilizan instrumentos de medición de volumen como micropipetas y balones volumétricos para los cuales se tendrá en cuenta la incertidumbre reportada en la calibración

Tomar 10 pesos de la medición de 5 ml en el balón aforado de 5 ml durante 3 días consecutivos, determinar la desviación estándar y relativa incluir la mayor desviación encontrada en la incertidumbre global del método.

### c. Incertidumbre curva de calibración

Para la incertidumbre de la curva de calibración del equipo y su respectiva regresión se considerará la incertidumbre debida al ajuste por mínimos cuadrados del sistema, la cual se calculará de acuerdo a la expresión siguiente:

$$u_{r(\text{curva})} = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

Donde:

$u_{r(\text{curva})}$  = Incertidumbre del mesurando obtenida por el instrumento calibrado.

S = Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

m = La pendiente de la curva de calibración

p = El número de réplicas de la muestra en estudio.

n = número de puntos de la curva de calibración multiplicado por el número de réplicas de cada punto (total de datos)

x = La concentración de la muestra en estudio.

$\bar{x}$  = El promedio de las concentraciones de la muestra en estudio calculadas.

Sxx = Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

La desviación estándar de los residuales "S" está dada por la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 2}}$$

Y

$$S_{xx} = \sum (x - \bar{x})^2$$

Donde:

S = Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

y = Absorbancia de los puntos de la curva de calibración

$\bar{y}$  = Absorbancia calculada con la concentración utilizando la curva de calibración

n = Número de puntos de la curva

	<b>PLAN DE VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE CSVF CÓDIGO PVI-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 12 DE 118</b>	

$S_{xx}$  = Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

$x$  = Concentración del patrón de referencia empleado en la curva

$\bar{x}$  = Concentración calculada del patrón empleando la curva de calibración

### 7.2.2. Estimación de la incertidumbre correspondiente a la repetibilidad de analista

Para la estimación de la incertidumbre de las mediciones realizadas por el analista, se tendrá en cuenta la desviación estándar obtenida para los resultados recolectados en el numeral 6.2.1. del presente documento.

## 8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE CSVF EN AGUA.

Para cuantificar el valor de la incertidumbre estimada en la medición de CSVF en agua realizada en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales de la Universidad de Antioquia, se aplicará los lineamientos establecidos en el procedimiento PRT-03 Procedimiento para la estimación de la Incertidumbre.

## 9. REGISTROS Y/O ANEXOS

FVM-36 Formato de validación del método para la determinación de CSVF

## 10. LISTADO DE DISTRIBUCIÓN

### 7.3 ANEXO #3

## INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF CODIGO IFV-36

### CONTROL DE CAMBIO A VERSION

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
01	2021-04-15	Versión inicial

<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>
<b>ELABORÓ:</b> Pedro Andres Traslaviña	<b>REVISÓ:</b> David Ocampo Echeverri	<b>APROBÓ:</b>
<b>FECHA:</b> 2021-04-15	<b>FECHA:</b> 2021-04-15	<b>FECHA:</b>

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 2 DE</b> <b>118</b>	

## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO .....	
1. OBJETIVO.....	
2. ALCANCE .....	
3. MATERIALES .....	
4. INTRODUCCIÓN.....	
5. SOFTWARE UTILIZADO .....	
6. DESARROLLO DEL PLAN DE VALIDACIÓN.....	
6.1. COLUMNA CROMATOGRÁFICA .....	
6.2. FIBRA TIEMPOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN .....	
6.3. VIALES .....	
6.4. CONDICIONES DE COLUMNA.....	
6.5. TIEMPOS DE RETENCIÓN .....	
6.6. LINEALIDAD O RANGO DE TRABAJO .....	
6.7. PRECISIÓN .....	
6.8. EXACTITUD .....	
6.9. LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO .....	
6.10. RANGO DE TRABAJO.....	
6.11. SELECTIVIDAD.....	
6.12. ROBUSTEZ .....	
7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE CSVF EN AGUA.....	
7.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	
7.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE AL PROCESO DE ANÁLISIS REALIZADO POR EL ANALISTA .....	
8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE BTEX EN AGUA .....	
8.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA .....	
9. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA .....	
10. DECLARACIÓN DE IDONEIDAD DEL MÉTODO .....	
11. ANEXOS .....	

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 3 DE</b> <b>118</b>	

## 1. OBJETIVO

Presentar los resultados e informe final de la validación y estimación de la incertidumbre de la metodología para la determinación de CSVF en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales PQI Universidad de Antioquia.

## 2. ALCANCE

Este documento aplica a la determinación de CSVF en aguas crudas y residuales, utilizando el método Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol

## 3. MATERIALES

- Soporte SPME
- Fibra de Polyacrylate 85  $\mu\text{m}$
- Viales de 15 ml con septa para SPME
- Cromatógrafo de gases con detector de masas GC-MS
- Columna cromatográfica de 30 metros, 0.25mm y 0.5um HP-INNOWAX
- Los materiales estándar y Surrogado pueden ser grados ACS o mejor, cuando no se encuentre disponible esta calidad, se debe garantizar una concentración superior a 90%
- NaCl grado reactivo
- Patrón CSVF
- Acetona grado FID
- Balanza analítica
- Pipetas volumétricas
- Micro pipeteador
- Frasco lavador
- Agua desionizada

## 4. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de validar el método analítico PAF-36 “CSVF”. Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), se describe en este informe una serie de evaluaciones aplicadas a los parámetros de fiabilidad delineados en el plan de validación PVI-36.

## 5. SOFTWARE UTILIZADO

Microsoft Excel 2016

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 4 DE</b> <b>118</b>	

## 6. DESARROLLO DEL PLAN DE VALIDACIÓN

### 6.1. COLUMNA CROMATOGRÁFICA

Para la columna cromatográfica en primera instancia se utilizó una columna DB5 de 30 metros, 0.53 mm y 1.50  $\mu$ m la cual es la columna sugerida en la EPA 8041<sup>a</sup> para los VOC's, sin embargo, no separa muy bien los isómeros de los cresoles, se traslapan las señales impidiendo diferenciar el O-Cresol, M-Cresol y P-Cresol, y no separa el 4-Cloro-3-Metilfenol y el 2,4,5-triclorofenol.

También se utilizó la columna DB5HT la cual es no polar pero tampoco se obtuvo buenos resultados y no permitió separar los picos característicos de todos los compuestos de interés.

Por último, se utilizó Columna HP-INNOWAX de 30 metros. 0.25 mm y 0.5  $\mu$ m esta presenta una mayor longitud que las encontradas en la literatura lo cual permite una mayor separación de los compuestos entre cada señal, presenta el mismo espesor de columna de 0.25 mm y 0.5  $\mu$ m de fase estacionaria.

Con esta columna se permitió encontrar todos los picos característicos en diferentes tiempos garantizando que no hay interferencias entre cada señal.

### 6.2. FIBRA TIEMPOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

En la norma sugieren unos tiempos de adsorción que varían entre menos de 1 min para compuestos volátiles con altas velocidades de difusión como los disolventes orgánicos volátiles, hasta 30 min para compuestos de baja volatilidad como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). Por experiencia se sabe que si los tiempos son muy cortos no es fácil obtener repetibilidad y control sobre el método. Por lo anterior se caracterizó la fibra a diferentes tiempos de adsorción y desorción buscando las mejores señales para los compuestos de interés en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

tiempo absorción min	tiempo desorción min	Observaciones
10	1	los picos de los compuestos menos volátiles no se muestran muy bien, los compuestos menos volátiles siguen en la fibra al procesar un blanco
10	5	los picos de los compuestos menos volátiles no se muestran muy bien
10	10	los picos de los compuestos menos volátiles no se muestran muy bien, se empiezan a notar interferencias y picos con desorciones tan prolongadas
20	1	sí, se muestran bien los picos, y hay buena separación de las señales. Los compuestos menos volátiles no se desorben completamente de la fibra.

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 5 DE 118</b>	

20	5	sí, se muestran bien los picos, y hay buena separación de las señales
20	10	cuando hay desorciones muy largas se muestran interferencias en las señales
30	1	los picos de los compuestos más volátiles no se muestran bien como el 2,6-diclorofenol y el 2,4,5-triclorofenol
30	5	los picos de los compuestos más volátiles no se muestran bien como el 2,6-diclorofenol y el 2,4,5-triclorofenol
30	10	los picos de los compuestos más volátiles no se muestran bien como el 2,6-diclorofenol y el 2,4,5-triclorofenol, se empiezan a notar interferencias y picos con desorciones tan prolongadas

Por lo descrito anteriormente se estandarizan los tiempos de adsorción y desorción en 20 minutos y 5 minutos respectivamente.

Una vez optimizados los parámetros analíticos clave, se evaluaron varios otros factores, es decir, la temperatura de extracción. Se observó un aumento en la intensidad de los picos para fenoles volátiles cuando la temperatura de extracción se incrementó de 35 a 80 °C. Se deben tener en cuenta dos cosas al elegir la temperatura de extracción: sensibilidad experimental y la posibilidad de que los compuestos volátiles presentes en el espacio de cabeza se vuelvan a disolver en cualquiera de las fases líquidas (es decir, la muestra o la solución estándar interna). En la presente validación, por lo tanto, se eligió una temperatura de 45 °C como compensación.

La selectividad de la fibra se puede evidenciar desde este punto, esto debido a que el estándar con el que se realiza la validación cuenta con 21 analitos (dinoseb, 4-cloro-3-metilfenol, 2-Clorofenol, O-cresol, M-Cresol, P-Cresol, 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol, fenol, 2,3,4,5-tetraclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,3,5,6-tetraclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 2,4,5-triclorofenol), todos con una concentración nominal de 100 ppm, din embargo al realizar el proceso de extracción la fibra solo absorbe 8 de los 21 analitos, corroborando así la selectividad de la fibra utilizada.

### 6.3. VIALES

Como se expresó en el plan de validación, el manejo de un vial tan pequeño dificulta la técnica de SPME; por lo anterior, se realizaron las corridas con viales de 15 ml respetando las proporciones entre en volumen de muestra y el espacio de la fase gas, adicional a esto

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 6 DE</b> <b>118</b>	

se conservó la proporción de sal con respecto a la cantidad de sal adicionada para aumentar la recuperación del método.

#### **6.4. CONDICIONES DE COLUMNA**

Se encontró que bajo las siguientes condiciones se obtiene unos buenos resultados en cuanto a intensidad de la señal, separación y tiempos de retención.

Inyección:

- 250°C
- Presión de 19.493 psi
- Flujo total 107 ml/min
- Flujo de purga 5 ml/min

Horno

- Arranca en 80°C se mantiene 5 minutos, luego aumenta 5°C/min hasta alcanzar los 250°C donde se mantiene 2 minutos.

Columna

- Flujo de 2 ml/min
- Velocidad promedio de 52.278 cm/sec
- Presión de 19.493 psi

#### **6.5. TIEMPOS DE RETENCIÓN**

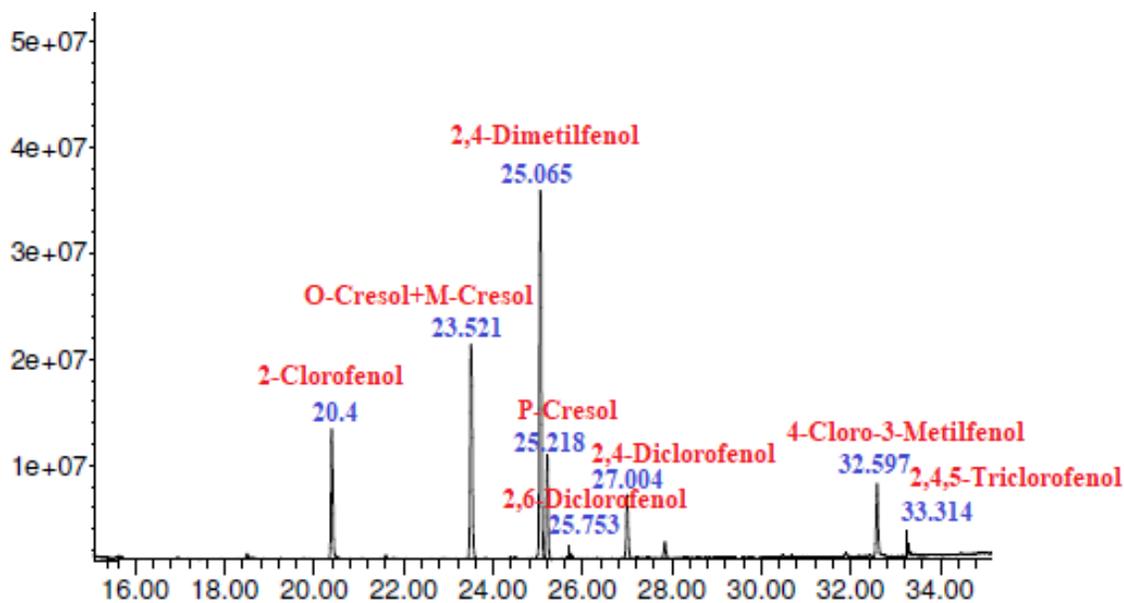
Con ayuda del cromatógrafo y el detector de masas se pudo identificar los tiempos a los cuales salían cada uno de los compuestos de interés.

<b>Compuesto</b>	<b>Tiempo de Retención min</b>
2-Clorofenol	20.411
O-Cresol + M-Cresol	23.521
2,4-dimetilfenol	25.065
P-Cresol	25.219
2,6-Diclorofenol	25.760
2,4-Diclorofenol	27.010
4-Cloro-3-Metilfenol	32.597
2,4,5-Triclorofenol	33.318

Bajo estas condiciones se garantiza que salen todos los compuestos y se toma un tiempo de 41 minutos por análisis.

Teniendo en cuenta todas estas variables descritas anteriormente se muestra un cromatograma donde se puede identificar de manera clara todos los compuestos de interés.

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 7 DE 118</b>	



Se muestra que todos están bien definidos en tiempos de retención diferentes, en cuanto al 2,4-Dimetilfenol y el P-Cresol son los que se encuentran más cerca, pero era de esperarse por su similitud en los puntos de ebullición y volatilidad.

Ya con el método caracterizado y definido las condiciones de proceso las cuales muestran que es posible obtener muy buenos resultados se procede con el proceso de verificación y validación.

### 6.6. LINEALIDAD O RANGO DE TRABAJO

Teniendo en cuenta lo descrito en el plan de validación del método se obtuvieron los siguientes resultados.

Concentración Teórica (mg /L) 2-Clorofenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	17110711	16927516	1%	1/4/2021	verificar linealidad
	16779883			2/4/2021	
	16891955			3/4/2021	
0.07	27172875	25716807	5%	1/4/2021	verificar linealidad
	24354952			2/4/2021	
	25622595			3/4/2021	
0.10	35678357	33844638	5%	1/4/2021	verificar linealidad
	32055910			2/4/2021	
	33799647			3/4/2021	

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>		

0.20	80522193	81994572	2%	1/4/2021	verificar linealidad
	84279678			2/4/2021	
	81181846			3/4/2021	
0.50	179019093	174586442	2%	1/4/2021	verificar linealidad
	170886014			2/4/2021	
	173854220			3/4/2021	
0.70	241489969	241037760	0.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	240245621			2/4/2021	
	241377691			3/4/2021	
1.00	318159101	336280631	6%	1/4/2021	verificar linealidad
	357628296			2/4/2021	
	333054495			3/4/2021	

Concentración Teórica (mg /L) 2-Metilfenol + 3-Metilfenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	53137719	51338256	3%	1/4/2021	verificar linealidad
	50188176			2/4/2021	
	50688874			3/4/2021	
0.07	83584281	80018971	4%	1/4/2021	verificar linealidad
	76683773			2/4/2021	
	79788858			3/4/2021	
0.10	90202195	89567010	1%	1/4/2021	verificar linealidad
	88965184			2/4/2021	
	89533650			3/4/2021	
0.20	186459025	185505778	0.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	184751873			2/4/2021	
	185306436			3/4/2021	
0.50	326506131	325529454	0.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	324480029			2/4/2021	
	325602201			3/4/2021	
0.70	526204968	522188168	0.7%	1/4/2021	verificar linealidad
	518836600			2/4/2021	
	521522936			3/4/2021	
1.00	688692042	677405471	1.8%	1/4/2021	verificar linealidad

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 9 DE</b> <b>118</b>	

	678962045		2/4/2021	
	664562325		3/4/2021	

Concentración Teórica (mg /L) 2,4-Dimetilfenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	129072334	122690375	5%	1/4/2021	verificar linealidad
	119086452			2/4/2021	
	119912340			3/4/2021	
0.07	187989032	187373916	0.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	186356330			2/4/2021	
	187776387			3/4/2021	
0.10	194571216	193721031	0.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	192798663			2/4/2021	
	193793215			3/4/2021	
0.20	343144027	343754385	0.2%	1/4/2021	verificar linealidad
	344456317			2/4/2021	
	343662810			3/4/2021	
0.50	547668171	538042524	1.9%	1/4/2021	verificar linealidad
	527603292			2/4/2021	
	538856110			3/4/2021	
0.70	817493229	771508609	5.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	734562773			2/4/2021	
	762469826			3/4/2021	
1.00	1155445083	1059238416	8.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	1045335083			2/4/2021	
	976935083			3/4/2021	

Concentración Teórica (mg /L) 4-metilfenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	23299052	23322557	0.1%	1/4/2021	verificar linealidad
	23345515			2/4/2021	
	23323104			3/4/2021	
0.07	34396021	34190545	0.6%	1/4/2021	verificar linealidad
	33979595			2/4/2021	

 Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> 1803 Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 10 DE 118</b>	

	34196018			3/4/2021	
0.10	39965494	39660105	0.7%	1/4/2021	verificar linealidad
	39460835			2/4/2021	
	39553987			3/4/2021	
0.20	80217754	80147156	0.1%	1/4/2021	verificar linealidad
	80008705			2/4/2021	
	80215008			3/4/2021	
0.50	130984760	130439590	0.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	129867487			2/4/2021	
	130466524			3/4/2021	
0.70	191792665	184100707	3.6%	1/4/2021	verificar linealidad
	179912422			2/4/2021	
	180597035			3/4/2021	
1.00	267408628	258666988	3.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	250277001			2/4/2021	
	258315334			3/4/2021	

Concentración Teórica (mg /L) 2,6-Diclorofenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	4534866	4947676	10.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	4782596			2/4/2021	
	5525567			3/4/2021	
0.07	5158467	5537116	8.1%	1/4/2021	verificar linealidad
	5421829			2/4/2021	
	6031051			3/4/2021	
0.10	6787698	6455914	5.7%	1/4/2021	verificar linealidad
	6056667			2/4/2021	
	6523378			3/4/2021	
0.20	8035702	8002039	1.9%	1/4/2021	verificar linealidad
	7835702			2/4/2021	
	8134712			3/4/2021	
0.50	12283706	12861283	4.0%	1/4/2021	verificar linealidad
	13054385			2/4/2021	

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		

	13245757			3/4/2021	
0.70	15964631	15509549	4.1%	1/4/2021	verificar linealidad
	14774685			2/4/2021	
	15789331			3/4/2021	
1.00	20535112	20655015	4.0%	1/4/2021	verificar linealidad
	19897112			2/4/2021	
	21532821			3/4/2021	

Concentración Teórica (mg /L) 2,4-Diclorofenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	46993522	46196771	2.1%	1/4/2021	verificar linealidad
	45093066			2/4/2021	
	46503726			3/4/2021	
0.07	44634870	46223380	3.0%	1/4/2021	verificar linealidad
	47183569			2/4/2021	
	46851700			3/4/2021	
0.10	52369468	52230774	0.2%	1/4/2021	verificar linealidad
	52137626			2/4/2021	
	52185229			3/4/2021	
0.20	81980896	80617542	1.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	80297230			2/4/2021	
	79574499			3/4/2021	
0.50	132303498	132115281	0.2%	1/4/2021	verificar linealidad
	131898813			2/4/2021	
	132143533			3/4/2021	
0.70	165372975	161858358	1.9%	1/4/2021	verificar linealidad
	159987163			2/4/2021	
	160214935			3/4/2021	

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 12 DE</b> <b>118</b>	

1.00	161803306	162645139	0.5%	1/4/2021	verificar linealidad
	163180807			2/4/2021	
	162951305			3/4/2021	

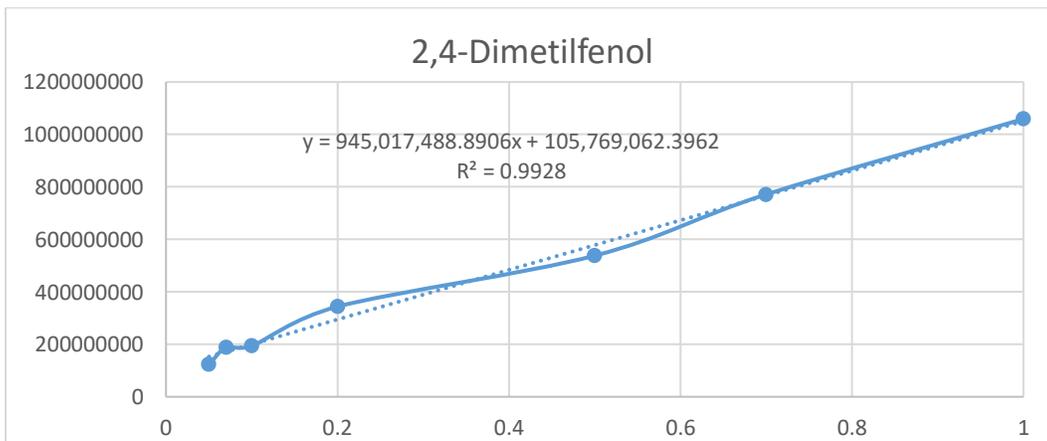
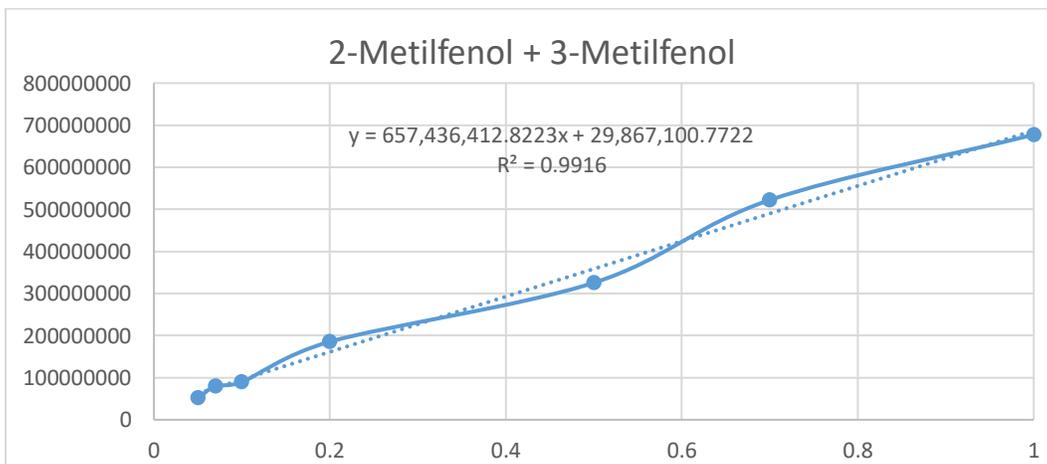
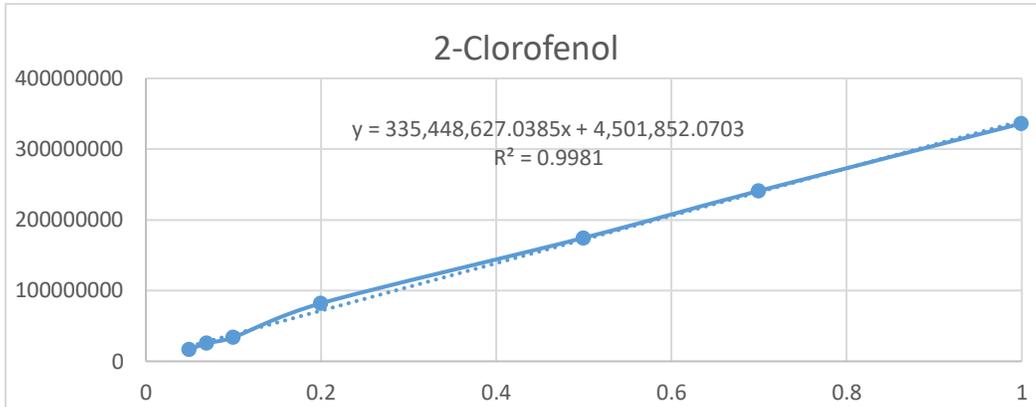
Concentración Teórica (mg /L) 4-Cloro-3- Metilfenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	74924735	74843201	4.2%	1/4/2021	verificar linealidad
	71664922			2/4/2021	
	77939945			3/4/2021	
0.07	76720388	76834224	2.2%	1/4/2021	verificar linealidad
	75224411			2/4/2021	
	78557872			3/4/2021	
0.10	86171014	85836790	0.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	85813237			2/4/2021	
	85526119			3/4/2021	
0.20	109620839	105642183	3.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	103569112			2/4/2021	
	103736599			3/4/2021	
0.50	147997256	148752707	0.6%	1/4/2021	verificar linealidad
	148603812			2/4/2021	
	149657052			3/4/2021	
0.70	165458384	169581360	3.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	176168316			2/4/2021	
	167117381			3/4/2021	
1.00	207098679	209765346	2.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	206698679			2/4/2021	
	215498679			3/4/2021	

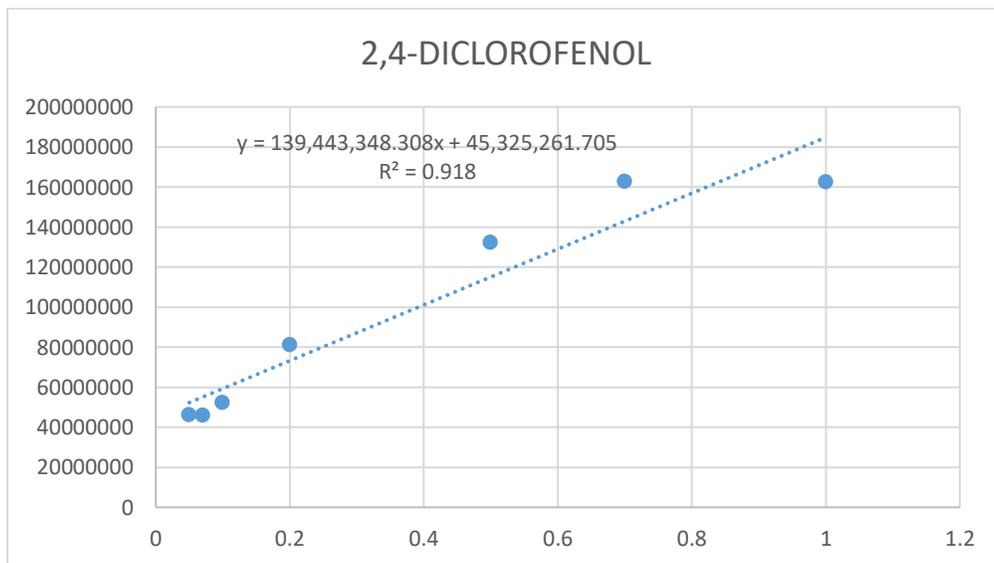
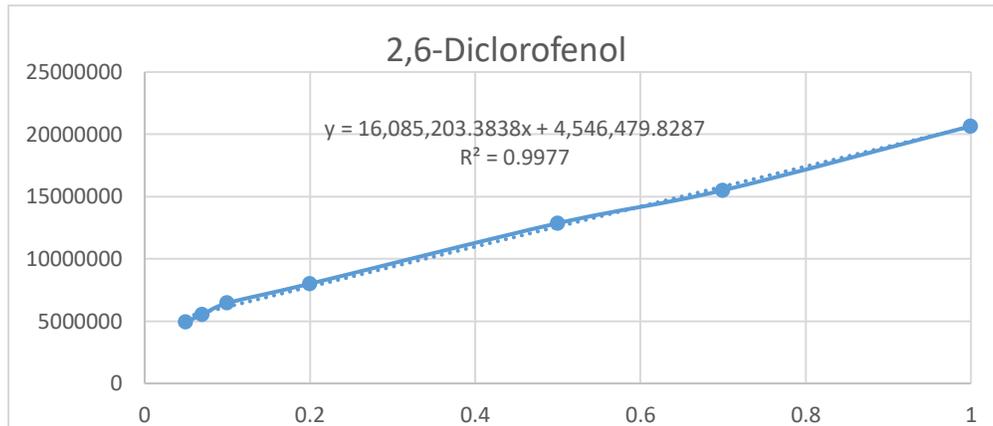
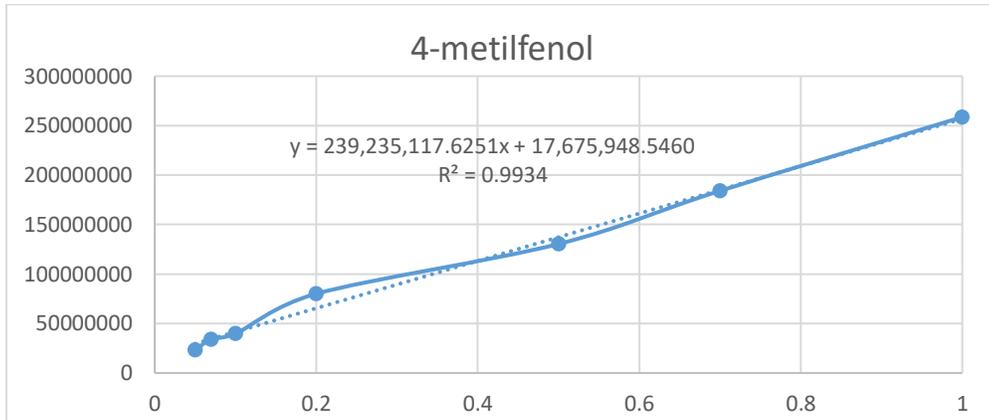
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 13 DE</b> <b>118</b>	

Concentración Teórica (mg /L) 2,4,5-Triclorofenol	Área	Promedio	% CV	Fecha	Observaciones
0.05	9504983	9189631	3.0%	1/4/2021	verificar linealidad
	9049643			2/4/2021	
	9014267			3/4/2021	
0.07	10647525	10760369	1.6%	1/4/2021	verificar linealidad
	10958525			2/4/2021	
	10675057			3/4/2021	
0.10	11543467	11546637	0.0%	1/4/2021	verificar linealidad
	11552437			2/4/2021	
	11544008			3/4/2021	
0.20	12219459	12753204	4.8%	1/4/2021	verificar linealidad
	13419469			2/4/2021	
	12620684			3/4/2021	
0.50	15995451	16420382	2.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	16695451			2/4/2021	
	16570243			3/4/2021	
0.70	19284494	19682051	2.3%	1/4/2021	verificar linealidad
	20164394			2/4/2021	
	19597265			3/4/2021	
1.00	21965643	22051762	0.4%	1/4/2021	verificar linealidad
	22134290			2/4/2021	
	22055352			3/4/2021	

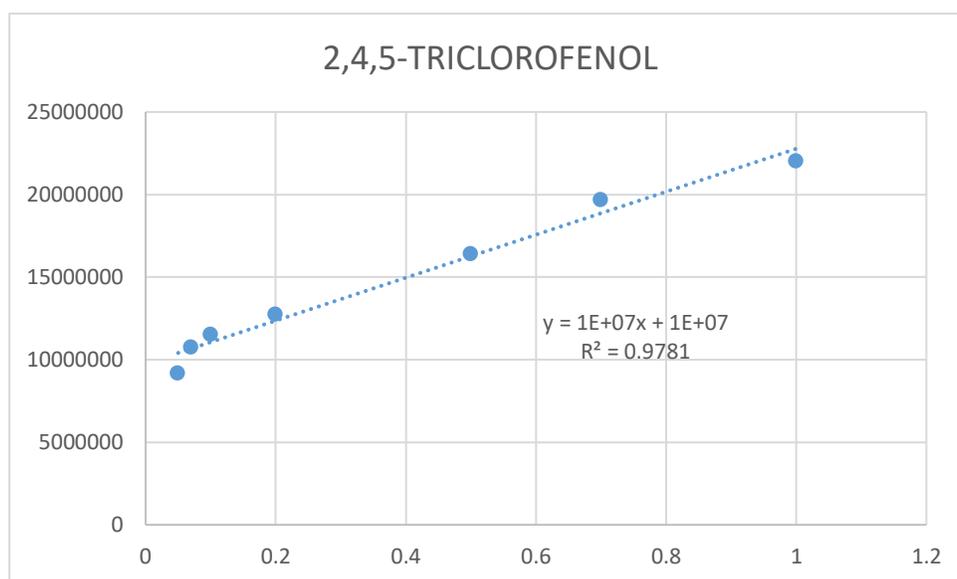
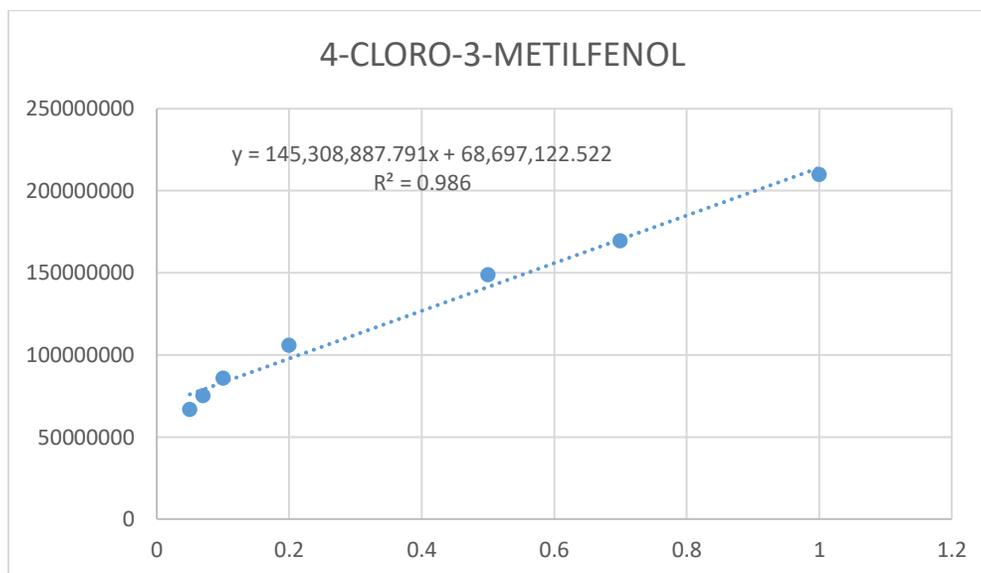
Se observa que el %CV es menor al 20% entre los 3 puntos para cada compuesto lo cual muestra que se obtiene una precisión aceptada por el método

Al graficar estas áreas vs concentraciones definidas tenemos lo siguiente

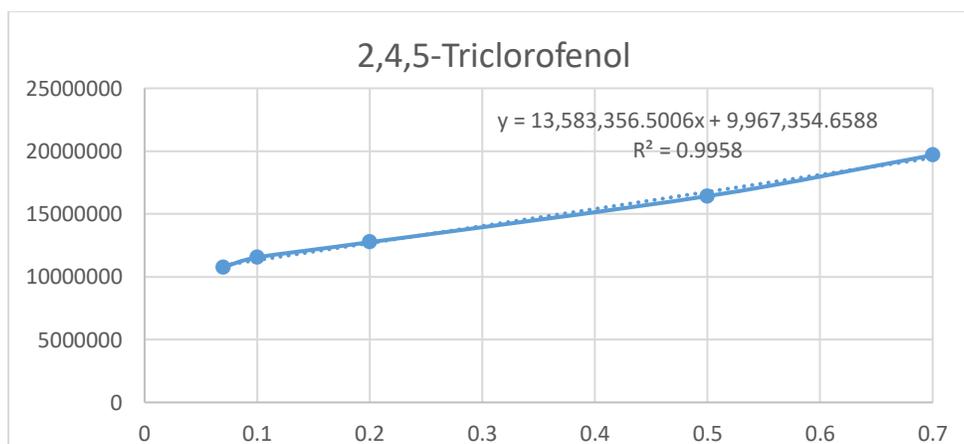
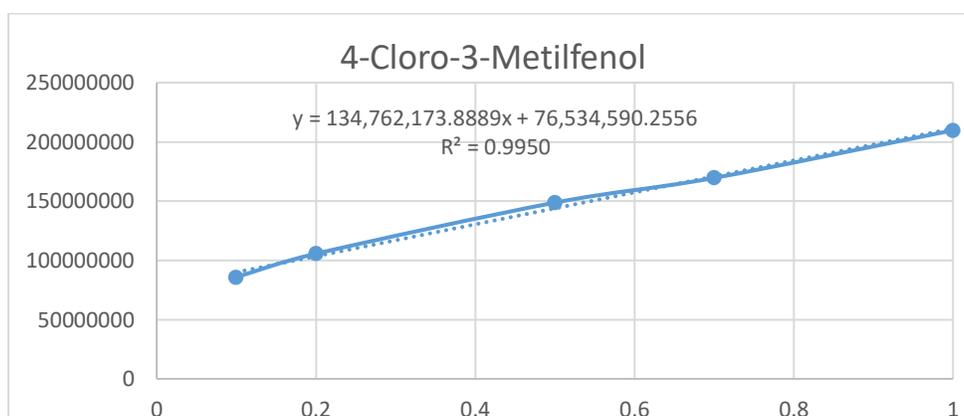
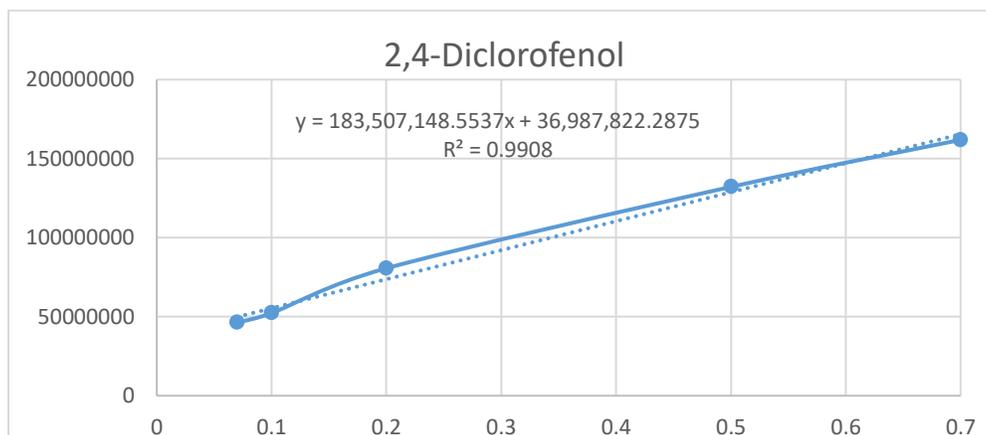




 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 16 DE 118</b>	



Sin embargo, como se puede observar las curvas de calibración para el 2,4-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol no cumplen con el valor máximo permitido para el coeficiente de variación. Esto se debe principalmente a la resolución del cromatógrafo ya que a unas concentraciones muy bajas la intensidad de la señal se confunde con el ruido del equipo y a concentraciones muy altas la fibra se satura del analito disminuyendo la concentración absorbida en esta es por esto que se redefine la linealidad de la curva dentro de estos puntos realizados, obteniendo las siguientes graficas:



La línea de tendencia muestra una adecuada relación lineal entre las variables medidas al realizarse su ajuste por el método de regresión.

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 18 DE 118</b>	

La ecuación de la recta se evidencia en la gráfica y de sus valores se resalta que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) está muy cercano a 1, indicando que si hay una buena relación lineal entre las variables.

se muestra que los R obtenidos son mayores a 0.99 lo cual es el criterio de cumplimiento establecido en el laboratorio; es claro resaltar que según el método de referencia la técnica de SPME debido a su sensibilidad puede presentar altas o bajas recuperaciones y establece como criterio un 30%

## 6.7. PRECISIÓN

Para determinar la precisión del método, se efectuaron una serie de mediciones para calcular los coeficientes de variación que representan los criterios de aceptación para la validación.

### 6.7.1. Repetibilidad

Con los datos relacionados en la tabla 2 del formato FVM-36, se calculó el % del coeficiente de variación para el patrón de 0.05 PPM para los compuestos 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol y 2,6-Diclorofenol, un patrón de 0.07 PPM para los compuestos 2,4-Diclorofenol y 2,4,5-Triclorofenol y un patrón de 0.1 PPM para el 4-Cloro-3-Metilfenol. Estas pruebas fueron realizadas por el analista titular del método.

LMC	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.0447	0.0506	0.0445	0.0472	0.0587	0.0563	0.0453	0.0496	0.00582	12%
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.0511	0.0583	0.0565	0.0569	0.0564	0.0415	0.0586	0.0542	0.00610	11%
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.0546	0.0500	0.0517	0.0416	0.0507	0.0436	0.0442	0.0481	0.00490	10%
<b>4-METILFENOL</b>	0.0460	0.0547	0.0411	0.0510	0.0508	0.0548	0.0588	0.0511	0.00594	12%
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.0422	0.0406	0.0414	0.0460	0.0450	0.0460	0.0595	0.0458	0.00643	14%
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.0693	0.0748	0.0815	0.0801	0.0572	0.0597	0.0638	0.0695	0.00969	14%
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1192	0.1026	0.0812	0.0885	0.1009	0.0998	0.1056	0.0997	0.01218	12%
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.0750	0.0712	0.0750	0.0824	0.0601	0.0783	0.0629	0.0721	0.00806	11%

Tal como se puede evidenciar se obtiene un % CV menor a 20 mostrando precisión y cumple con recuperaciones entre 70 y 130%.

Con los datos relacionados en la tabla 2 del formato FVM-36, se calculó el % del coeficiente de variación para el patrón de 0.7 PPM para los compuestos 2-Clorofenol, O-Cresol, M-

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 19 DE 118</b>	

Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol y 4-Cloro-3-Metilfenol y un patrón de 0.5 PPM para los compuestos 2,4-Diclorofenol y 2,4,5-Triclorofenol. Estas pruebas fueron realizadas por el analista titular del método.

Patrón 0,5 ppm Y 0.7 ppm según corresponda	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.7500	0.6418	0.7782	0.5838	0.5930	0.7193	0.7917	0.6940	0.08707	13%
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.6211	0.6558	0.6289	0.7838	0.6824	0.7000	0.6856	0.6797	0.05460	8%
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.6916	0.8306	0.6700	0.5709	0.6705	0.6613	0.7149	0.6871	0.07759	11%
<b>4-METILFENOL</b>	0.5843	0.7159	0.8173	0.6981	0.5810	0.8077	0.6579	0.6946	0.09552	14%
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.5626	0.7307	0.6186	0.6090	0.6896	0.6889	0.7498	0.6642	0.06887	10%
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.5607	0.4255	0.5337	0.4848	0.5029	0.4676	0.4188	0.4848	0.05267	11%
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.7754	0.7208	0.6296	0.6744	0.7257	0.6343	0.7202	0.6972	0.05332	8%
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.4807	0.4269	0.5557	0.4632	0.5324	0.5351	0.4040	0.4855	0.05800	12%

Los valores obtenidos que muestran la relación entre el tamaño y la variabilidad de la variable son bajos y están dentro de los límites establecidos, por lo tanto, se demuestra que la repetibilidad es adecuada a los rangos medidos, donde los patrones de menor concentración por rango son los que tienen mayor tendencia a la generación de dificultad analítica. Es claro resaltar que debido a la técnica de SPME se presenta una gran variabilidad en los resultados motivo por el cual la norma acepta recuperaciones de más o menos el 30%

## 6.8. EXACTITUD

### 6.8.1. % de Error

Con los datos obtenidos en la tabla 2 del formato FVM-36, se verificó que el método cumpliera el criterio de aceptación establecido para el % de error como forma de determinación de la exactitud del método, estos valores se ven representados en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de error.

Rango	Valor teórico (PPM)	% Error experimental	Criterio de aceptación (% error)

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 20 DE</b> <b>118</b>	

2-CLOROFENOL	0.05	0.8	<30
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.05	8.4	<30
2,4 DIMETILFENOL	0.05	3.9	<30
4-METILFENOL	0.05	2.1	<30
2,6- DICLOROFENOL	0.05	8.4	<30
2,4- DICLOROFENOL	0.07	0.7	<30
4-CLORO-3- METILFENOL	0.1	0.3	<30
2,4,5- TRICLOROFENOL	0.07	3	<30
2-CLOROFENOL	0.7	0.9	<30
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.7	2.9	<30
2,4 DIMETILFENOL	0.7	1.8	<30
4-METILFENOL	0.7	0.8	<30
2,6- DICLOROFENOL	0.7	5.1	<30
2,4- DICLOROFENOL	0.5	3.0	<30
4-CLORO-3- METILFENOL	0.7	0.4	<30
2,4,5- TRICLOROFENOL	0.5	2.9	<30

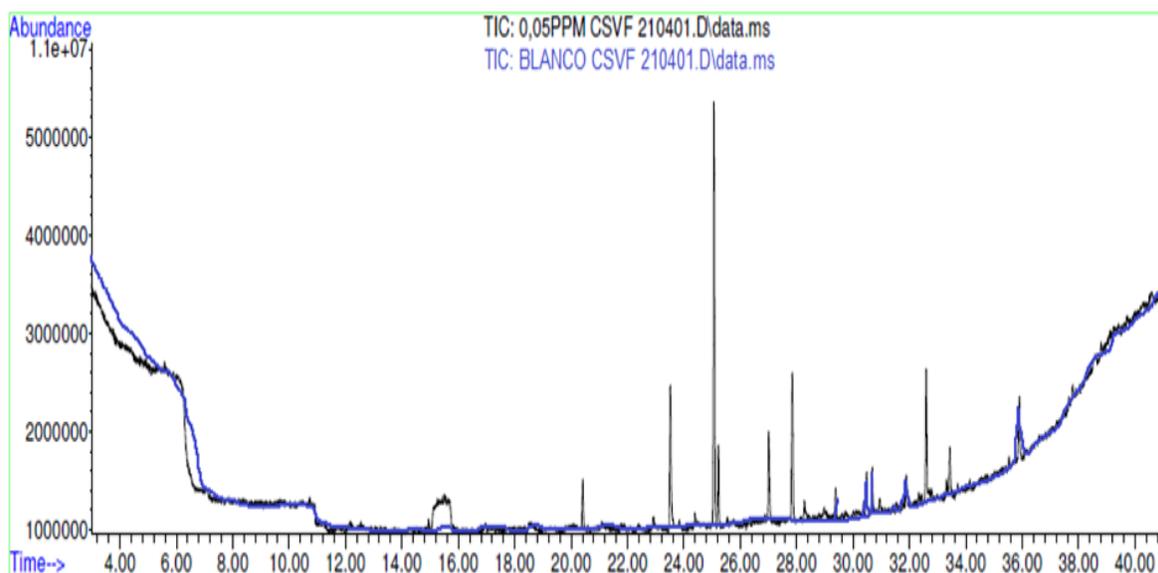
 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 21 DE 118</b>	

Los valores calculados para la exactitud demuestran que el método para la determinación de CSVF utilizado en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales PQI de la Universidad de Antioquia es exacto, ya que cumple los criterios de aceptación establecidos. Es claro resaltar que el método indica una baja recuperación de los analitos +- 30% por lo cual el criterio de 20% es acorde a la técnica empleada de SPME

## 6.9. LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

### 6.9.1. Límites de detección del método

Con el fin de establecer si existen picos que puedan afectar el método se corrió un blanco y se sobrepuso una muestra de concentración conocida de 0.05 ppm de CSVF obteniendo el siguiente cromatograma; cabe aclarar que si a concentraciones tan bajas como las del límite de cuantificación del método las señales no se solapan con las de un blanco, a concentraciones mayores es evidente que tampoco.



Se muestra que ninguno de los compuestos presenta alguna señal en el blanco; sin embargo, para eliminar cualquier rastro de interferencias durante los corridos, se debe asegurar que la fibra se encuentre totalmente limpia.

Como se puede observar la resolución de un cromatógrafo es muy alta por lo cual se establecerá como límite de cuantificación los siguientes valores:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 ppm

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 22 DE 118</b>	

- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 ppm
- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 ppm

Se tiene presente que, aunque los CSVF hacen parte de la familia de los pesticidas, los compuestos analizados presentan un DL50 mayor a 300 mg/Kg con lo cual la norma exige que la concentración de estos compuestos no sea mayor a 0.1 mg/L en cuyo caso con los límites de cuantificación planteados se cumple tanto con la normativa como con los criterios de calidad del laboratorio.

#### 6.9.2. Límites de cuantificación del método

Con los datos tomados en el ítem de precisión se obtuvieron los siguientes resultados

Analista Titular LCM												
LCM	ppm	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV	% Error
2-CLOROFENOL	0.05	0.0447	0.0506	0.0445	0.0472	0.0587	0.0563	0.0453	<b>0.0496</b>	<b>0.00582</b>	<b>12%</b>	0.8%
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.05	0.0511	0.0583	0.0565	0.0569	0.0564	0.0415	0.0586	<b>0.0542</b>	<b>0.00610</b>	<b>11%</b>	8.4%
2,4-DIMETILFENOL	0.05	0.0546	0.0500	0.0517	0.0416	0.0507	0.0436	0.0442	<b>0.0481</b>	<b>0.00490</b>	<b>10%</b>	3.9%
4-METILFENOL	0.05	0.0460	0.0547	0.0411	0.0510	0.0508	0.0548	0.0588	<b>0.0511</b>	<b>0.00594</b>	<b>12%</b>	2.1%
2,6-DICLOROFENOL	0.05	0.0422	0.0406	0.0414	0.0460	0.0450	0.0460	0.0595	<b>0.0458</b>	<b>0.00643</b>	<b>14%</b>	8.4%
2,4-DICLOROFENOL	0.07	0.0693	0.0748	0.0815	0.0801	0.0572	0.0597	0.0638	<b>0.0695</b>	<b>0.00969</b>	<b>14%</b>	0.7%
4-CLORO-3-METILFENOL	0.1	0.1192	0.1026	0.0812	0.0885	0.1009	0.0998	0.1056	<b>0.0997</b>	<b>0.01218</b>	<b>12%</b>	0.3%
2,4,5-TRICLOROFENOL	0.07	0.0750	0.0712	0.0750	0.0824	0.0601	0.0783	0.0629	<b>0.0721</b>	<b>0.00806</b>	<b>11%</b>	3.0%

Analista suplente LCM

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		

LMC	ppm	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV	% Error
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.05	0.0504	0.0522	0.0573	0.0577	0.0535	0.0583	0.0468	<b>0.0537</b>	<b>0.00431</b>	<b>8%</b>	7.5%
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.05	0.0511	0.0498	0.0439	0.0463	0.0503	0.0459	0.0431	<b>0.0472</b>	<b>0.00320</b>	<b>7%</b>	5.6%
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.05	0.0470	0.0489	0.0417	0.0448	0.0446	0.0543	0.0459	<b>0.0467</b>	<b>0.00401</b>	<b>9%</b>	6.5%
<b>4-METILFENOL</b>	0.05	0.0444	0.0497	0.0411	0.0483	0.0459	0.0419	0.0509	<b>0.0460</b>	<b>0.00377</b>	<b>8%</b>	7.9%
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.05	0.0581	0.0416	0.0505	0.0567	0.0530	0.0576	0.0484	<b>0.0523</b>	<b>0.00599</b>	<b>11%</b>	4.5%
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.07	0.0612	0.0791	0.0646	0.0588	0.0804	0.0619	0.0617	<b>0.0668</b>	<b>0.00902</b>	<b>14%</b>	4.6%
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1	0.1050	0.0948	0.0866	0.0914	0.0930	0.1131	0.0844	<b>0.0955</b>	<b>0.01021</b>	<b>11%</b>	4.5%
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.07	0.0639	0.0569	0.0711	0.0695	0.0808	0.0783	0.0832	<b>0.0720</b>	<b>0.00953</b>	<b>13%</b>	2.8%

Se muestra que tanto la recuperación como el % de error y el coeficiente de variación o RSD para el analista suplente como para el titular cumplen con los criterios establecidos para el límite de cuantificación del método, por lo anterior se definen los límites de cuantificación para los CSVF tal y como se mencionaron anteriormente.

#### **6.10. RANGO DE TRABAJO**

Se establece como rango de trabajo la linealidad encontrada en la curva de calibración y verificada mediante las determinaciones de repetibilidad, reproducibilidad y límite de cuantificación, la cual será la siguiente:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 a 1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm

#### **6.11. SELECTIVIDAD**

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF CÓDIGO IFV-36</b>		<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		<b>PÁGINA 24 DE 118</b>	

En la tabla 4 del formato FVM 36 se muestran los resultados obtenidos para una muestra de aguas residuales y su adición para evaluar la recuperación

Como es conocido estos compuestos no son muy comunes en aguas residuales sin embargo buscando en alguna empresa que trabaje con solventes y este tipo de compuestos se procesó la muestra (muestra con código 210301-06) obteniendo los siguientes resultados.

Muestra Agua Residual										
Muestra Agua Residual	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.4722	0.4294	0.4464	0.4533	0.4681	0.4694	0.4494	<b>0.4555</b>	<b>0.01548</b>	<b>3%</b>
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.5863	0.5497	0.5336	0.5719	0.5175	0.5047	0.5629	<b>0.5467</b>	<b>0.02964</b>	<b>5%</b>
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.5478	0.5298	0.5616	0.6034	0.5626	0.5849	0.5901	<b>0.5686</b>	<b>0.02571</b>	<b>5%</b>
<b>4-METILFENOL</b>	0.3243	0.3173	0.3209	0.3146	0.3214	0.3169	0.3208	<b>0.3195</b>	<b>0.00332</b>	<b>1%</b>
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.4580	0.4644	0.4147	0.4209	0.4458	0.4403	0.4145	<b>0.4369</b>	<b>0.02059</b>	<b>5%</b>
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.6872	0.6208	0.6361	0.6591	0.6420	0.6434	0.6732	<b>0.6517</b>	<b>0.02287</b>	<b>4%</b>
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.3137	0.2700	0.2811	0.3077	0.2601	0.2593	0.2563	<b>0.2783</b>	<b>0.02371</b>	<b>9%</b>
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.5359	0.4550	0.4682	0.5198	0.4843	0.5153	0.5275	<b>0.5009</b>	<b>0.03150</b>	<b>6%</b>

Con esta muestra se realizó una adición conocida y se repitió el proceso con el fin de cuantificar la recuperación en el método.

Agua Residual Fortificada 0,2 ppm										
Agua Residual Fortificada 0,2 ppm	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	% Recuperación	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.6727	0.7029	0.6593	0.6394	0.6623	0.6416	0.6519	<b>0.6614</b>	<b>103%</b>	<b>3%</b>
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.7856	0.7013	0.7531	0.7804	0.7263	0.7514	0.7183	<b>0.7452</b>	<b>99%</b>	<b>4%</b>
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.8046	0.7267	0.7900	0.7953	0.7801	0.8178	0.7164	<b>0.7758</b>	<b>104%</b>	<b>5%</b>
<b>4-METILFENOL</b>	0.4689	0.4791	0.5014	0.5181	0.5209	0.4692	0.4763	<b>0.4906</b>	<b>86%</b>	<b>5%</b>
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.6445	0.6543	0.7135	0.6859	0.6450	0.6478	0.7028	<b>0.6706</b>	<b>117%</b>	<b>4%</b>
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.7936	0.8097	0.8361	0.8135	0.8088	0.8306	0.8171	<b>0.8156</b>	<b>82%</b>	<b>2%</b>
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.4432	0.4374	0.4397	0.4735	0.4697	0.4663	0.4583	<b>0.4554</b>	<b>89%</b>	<b>3%</b>

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF CÓDIGO IFV-36</b>				<b>VERSIÓN: 01</b>		
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>				<b>PÁGINA 25 DE 118</b>		

<b>2,4,5- TRICLOROFENO L</b>	0.6676	0.6748	0.6917	0.6795	0.6684	0.6791	0.6866	<b>0.6783</b>	<b>89%</b>	<b>1%</b>
--------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------------	------------	-----------

Se muestra que para todos los compuestos se cumple una recuperación entre el 70% y el 130% con lo cual se aprueba el proceso de extracción.

El mismo procedimiento descrito anteriormente se siguió para una muestra de matriz cruda.

Muestra Agua cruda										
Muestra Agua Cruda	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar	%CV
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.1080	0.1020	0.1126	0.1265	0.1129	0.1203	0.1221	<b>0.1149</b>	<b>0.00857</b>	<b>7%</b>
<b>4-METILFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	<b>0.0000</b>	<b>0.00000</b>	<b>#¡DIV/0!</b>

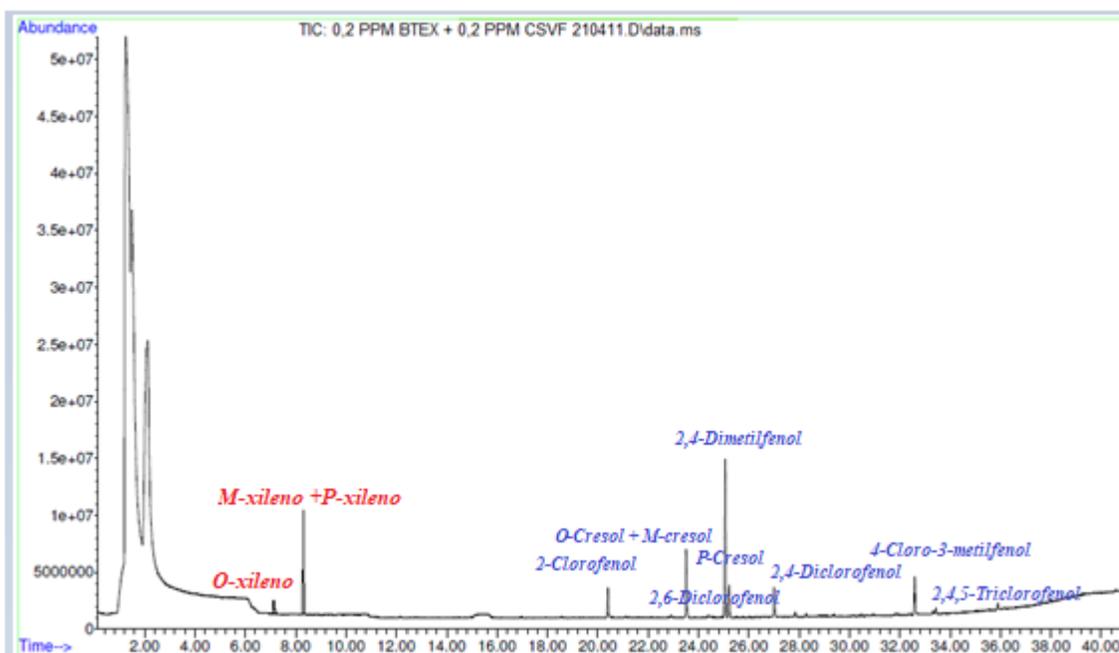
Agua Cruda Fortificada 0,2 ppm											
Agua Residual Fortificada 0,2 ppm	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	% Recuperación	%CV	
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.2001	0.2039	0.2260	0.2145	0.2231	0.1890	0.2078	<b>0.2092</b>	<b>105%</b>	<b>6%</b>	
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.1520	0.1767	0.1735	0.2203	0.1820	0.2143	0.2007	<b>0.1885</b>	<b>94%</b>	<b>13%</b>	
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.3690	0.3602	0.3389	0.3429	0.3051	0.3706	0.2555	<b>0.3346</b>	<b>110%</b>	<b>12%</b>	
<b>4-METILFENOL</b>	0.2039	0.1780	0.2353	0.1615	0.1414	0.2468	0.1484	<b>0.1879</b>	<b>94%</b>	<b>22%</b>	
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.1636	0.2194	0.1876	0.2153	0.1802	0.1697	0.1498	<b>0.1837</b>	<b>92%</b>	<b>14%</b>	
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.1647	0.2325	0.1913	0.1790	0.1650	0.2079	0.1955	<b>0.1908</b>	<b>95%</b>	<b>13%</b>	
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1648	0.2412	0.2008	0.2325	0.2303	0.2547	0.2122	<b>0.2195</b>	<b>110%</b>	<b>14%</b>	
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.2559	0.2215	0.2583	0.2483	0.2549	0.2593	0.2320	<b>0.2472</b>	<b>124%</b>	<b>6%</b>	

 Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> 1803 Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 26 DE 118</b>	

Se muestra que para todos los compuestos se cumple una recuperación entre el 70% y el 130% con lo cual se aprueba el proceso de extracción.

## 6.12. ROBUSTEZ

Se realizaron las corridas para los CSVF contaminados con BTEX y los CSVF contaminados con HAPs, para esto se manejó la misma concentración de CSVF que de BTEX con el fin de ser proporcionales en las señales que se puedan presentar, en la siguiente figura se muestra los CSVF contaminado con BTEX.



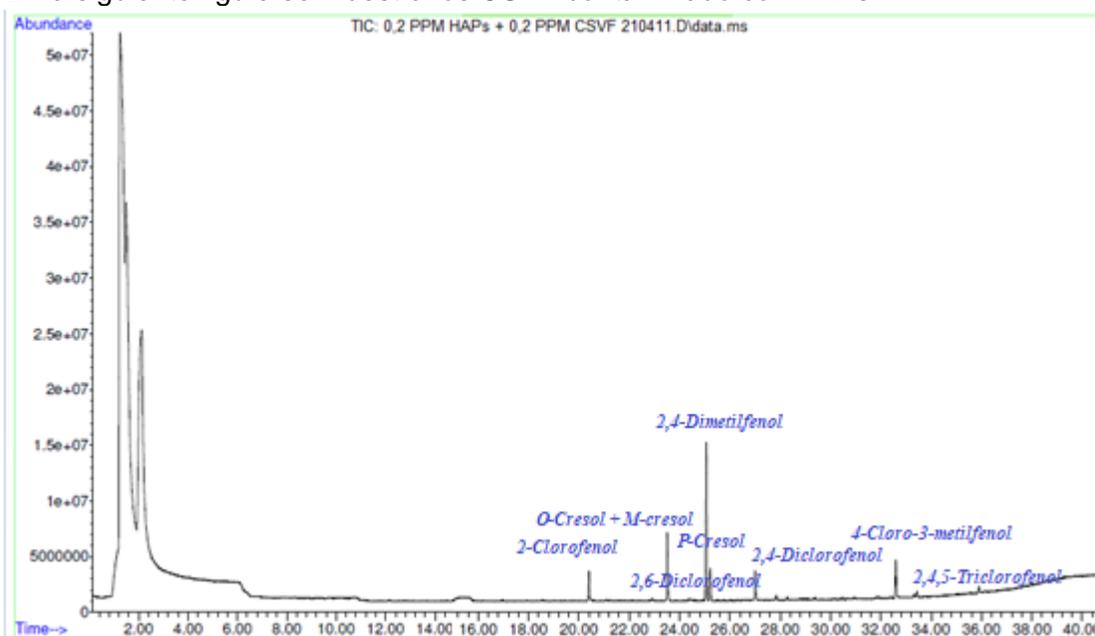
Como se observa no aparecen señales que interfieran en las señales de interés, por lo cual es posible cuantificar los CSVF en presencia de BTEX. Los picos que se observan entre los 7 y los 9 minutos de corrido del método corresponden a los xilenos que se encontraban en el patron de BTEX, ya que estos son los mas afines a la fase de la fibra y comparados con los CSVF presentan una temperatura de ebullición mucho mas baja.

Robustez	BTEX	Recuperación	Interferencia
2-CLOROFENOL	0.1943	97%	no
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	0.1846	92%	no

 Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> 1803 Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 27 DE 118</b>	

<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.2034	102%	no
<b>4-METILFENOL</b>	0.1915	96%	no
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.1953	98%	no
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.1950	98%	no
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1937	97%	no
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.1937	97%	no

En la siguiente figura se muestra los CSVF contaminado con HAPs.



Como se observa no aparecen señales que interfieran en las señales de interés, por lo cual es posible cuantificar los CSVF en presencia de HAPs. Se puede evidenciar que a diferencia del caso de la muestra contaminada con BTEX, el cromatograma de la muestra contaminada con HAPs no presenta señales diferentes a las correspondientes a los CSVF lo cual es coherente con lo esperado ya que la fase estacionaria de la fibra no es afín a esta familia de compuestos y por lo tanto no son absorbidos en la fibra.

Robustez	HAPs	Recuperación	Interferencia
<b>2-CLOROFENOL</b>	0.1976	99%	no
<b>2-METILFENOL + 3-METILFENOL</b>	0.1900	95%	no
<b>2,4-DIMETILFENOL</b>	0.1844	92%	no

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		

<b>4-METILFENOL</b>	0.1924	96%	no
<b>2,6-DICLOROFENOL</b>	0.1938	97%	no
<b>2,4-DICLOROFENOL</b>	0.1976	99%	no
<b>4-CLORO-3-METILFENOL</b>	0.1863	93%	no
<b>2,4,5-TRICLOROFENOL</b>	0.1888	94%	no

Si bien pueden existir innumerables compuestos que puedan interferir tal como se explicó en el PVI según el mercado objetivo del laboratorio estas podrían ser las principales, sin embargo, a medida que pase el tiempo y se encuentre la necesidad de evaluar el efecto de otros compuestos se incluirá en la validación y verificación del método.

## 7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE CSVF EN AGUA

### 7.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA CURVA DE CALIBRACIÓN

#### 7.1.1. Incertidumbre estándar trazable de CSVF

Según el certificado del estándar trazable de CSVF se reportan las siguientes incertidumbres

Compuesto	Concentración ppm	Incertidumbre ppm
2-CLOROFENOL	100.1	0.5
2-METILFENOL + 3-METILFENOL	100.2	0.5
2,4-DIMETILFENOL	100.1	0.5
4-METILFENOL	100.2	0.5
2,6-DICLOROFENOL	100.0	0.5
2,4-DICLOROFENOL	100.2	0.5
4-CLORO-3-METILFENOL	100.2	0.5
2,4,5-TRICLOROFENOL	100.2	0.5

Teniendo en cuenta esta incertidumbre para cada compuesto teniendo una  $k = 2$  y una confianza de 95.54% se tendrán en cuenta en la incertidumbre total del método.

#### 7.1.2. Material Volumétrico preparación de patrones

Para la preparación de las muestras se realizan los siguientes procedimientos

#### Estándares

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 29 DE 118</b>	

Para los estándares se toma 500ul y se lleva a balón de 5 ml y se prepara la curva como la mayor incertidumbre la aportara la muestra de menor concentración se toma la de 0.05 en la cual se toman 100ul. Para esto se tiene en cuenta la incertidumbre de la calibración de la micropipeta y la desviación encontrada para un balón volumétrico de 5 ml.

Para le balón volumétrico de 5 ml se tiene lo siguiente

DATOS OBTENIDOS POR EL ANALISTA TITULAR Y SUPLENTE - PROBETA DE 5 ML						
	Titular DIA 1	Titular DIA 2	Titular DIA 3	Suplente DIA 1	Suplente DIA 2	Suplente DIA 3
<b>Promedio (mL)</b>	5,00	5,02	4,97	4,97	4,96	4,97
<b>Desv. Est (mL)</b>	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
<b>Incertidumbre Estándar (mL)</b>	8,22E-03	9,96E-03	1,06E-02	8,24E-05	3,17E-04	3,91E-04
<b>Incertidumbre Relativa</b>	1,65E-03	1,98E-03	2,14E-03	1,66E-05	6,39E-05	7,86E-05

Se toma la incertidumbre relativa mayor

Para la micropipeta se cuenta con certificado de calibración el laboratorio de la Universidad de Antioquia acreditado por ONAC con una incertidumbre de 0.18ul para el valor nominal de 100ul; con un factor de cobertura K=2 y un nivel confianza de 95.54%.

Con los valores mostrados anteriormente se incluyen estas incertidumbres en la incertidumbre global del método.

### 7.1.3. Curva de Calibración

Como se preparan 8 curvas diferentes para los 8 compuestos de interés se encuentran diferentes incertidumbres

#### A. 2-Clorofenol

Para la incertidumbre de la curva de calibración del equipo y su respectiva regresión se considerará la incertidumbre debida al ajuste por mínimos cuadrados del sistema, la cual se calculará de acuerdo a la expresión siguiente:

$$u_{r(curva)} = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

Donde:

$u_{r(curva)}$  = Incertidumbre del mesurando obtenida por el instrumento calibrado.

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 30 DE 118</b>	

S = Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

m = La pendiente de la curva de calibración

p = El número de réplicas de la muestra en estudio.

n = número de puntos de la curva de calibración multiplicado por el número de réplicas de cada punto (total de datos)

$x$  = La concentración de la muestra en estudio.

$\bar{x}$  = El promedio de las concentraciones de la muestra en estudio calculadas.

$S_{xx}$  = Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

La desviación estándar de los residuales "S" está dada por la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 2}}$$

Y

$$S_{xx} = \sum (x - \bar{x})^2$$

Donde:

S = Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$y$  = Absorbancia de los puntos de la curva de calibración

$\bar{y}$  = Absorbancia calculada con la concentración utilizando la curva de calibración

$n$  = Número de puntos de la curva

$S_{xx}$  = Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

$x$  = Concentración del patrón de referencia empleado en la curva

$\bar{x}$  = Concentración calculada del patrón empleando la curva de calibración

Aplicando la ecuación y usando los datos obtenidos en la tabla 1 del registro de datos primarios tenemos

$$1.05 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 2-clorofenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### B. 2-Metilfenol + 3-Metilfenol

De igual forma que con el 2-Clorofeno se obtiene

$$2.20 \times 10^{-2}$$

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 31 DE 118</b>	

En este caso, la medición de 2-Metilfeno + 3-Metilfenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### C. 2,4-Dimetilfenol

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$2.05 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 2,4-dimetilfenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### D. 4-Metilfenol

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$1.99 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 4-Metilfenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### E. 2,6-Diclorofenol

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$1.15 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 2,6-Diclorofenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### F. 2,4-Diclorofenol

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$1.86 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 2,4-Diclorofenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### G. 4-Cloro-3-Metilfenol

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 32 DE 118</b>	

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$1.82 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 4-Cloro-3-Metilfenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

#### H. 2,4,5-Triclorofenol

De igual forma que con el 2-Clorofenol se obtiene

$$1.25 \times 10^{-2}$$

En este caso, la medición de 2,4,5-Triclorofenol es una lectura directa con el área obtenida por lo tanto no hay función de relación, entonces el valor de la incertidumbre estándar es igual al valor de la incertidumbre relativa.

### 7.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE AL PROCESO DE ANÁLISIS REALIZADO POR EL ANALISTA

#### A. 2-Clorofenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 2-Clorofenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 2-Clorofenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.05	0.006	0.050	0.0022	4.43E-02
0.7	0.087	0.694	0.0329	4.74E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango alto

$$U_{rel(A)} = 4.74 \times 10^{-2}$$

#### B. 2-Metilfenol + 3-Metilfenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		

CONCENTRACIÓN TEÓRICA O-Cresol+M-Cresol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO O-Cresol + M-Cresol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.05	0.006	0.054	0.0023	4.26E-02
0.7	0.055	0.680	0.0206	3.04E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$u_{rel(A)} = 4.26 \times 10^{-2}$$

### C. 2,4-Dimetilfenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 2,4-Dimetilfenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 2,4-Dimetilfenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.05	0.005	0.048	0.0019	3.86E-02
0.7	0.078	0.687	0.0293	4.27E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango alto

$$u_{rel(A)} = 4.27 \times 10^{-2}$$

### D. 4-Metilfenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 4-metilfenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 4-metilfenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.05	0.006	0.051	0.0022	4.40E-02

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>		

0.7	0.096	0.695	0.0361	5.20E-02
-----	-------	-------	--------	----------

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango alto

$$u_{rel(A)} = 5.20 \times 10^{-2}$$

### E. 2,6-Diclorofenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 2,6-Diclorofenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 2,6-Diclorofenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.05	0.006	0.046	0.0024	5.31E-02
0.7	0.069	0.664	0.0260	3.92E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$u_{rel(A)} = 5.31 \times 10^{-2}$$

### F. 2,4-Diclorofenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 2,4-Diclorofenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 2,4-Diclorofenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.07	0.010	0.069	0.0037	5.27E-02
0.5	0.053	0.485	0.0199	4.11E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$u_{rel(A)} = 5.27 \times 10^{-2}$$

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>		

### G. 4-Cloro-3-Metilfenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 4-Cloro-3-Metilfenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 4-Cloro-3-Metilfenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.1	0.012	0.100	0.0046	4.62E-02
0.7	0.053	0.697	0.0202	2.89E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$U_{rel(A)} = 4.62 \times 10^{-2}$$

### H. 2,4,5-Triclorofenol

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad,

CONCENTRACIÓN TEÓRICA 2,4,5-Triclorofenol (mg/L)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL PROMEDIO 2,4,5-Triclorofenol (mg/L)	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	INCERTIDUMBRE RELATIVA
0.07	0.008	0.072	0.0030	4.23E-02
0.5	0.058	0.485	0.0219	4.52E-02

La incertidumbre relativa que se empleará para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$U_{rel(A)} = 4.52 \times 10^{-2}$$

## 8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE BTEX EN AGUA

### 8.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 36 DE</b> <b>118</b>	

La incertidumbre relativa combinada correspondiente a la medición de CSVF se obtiene al combinar las incertidumbres relativas individuales de cada una de las contribuciones, para esto se aplica los lineamientos establecidos en el numeral 6.6. del procedimiento PRT-03 “Cálculo de incertidumbre”

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2-CLOROFENOL) = 0,0488**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2-METILFENOL + 3-METILFENOL) = 0,0481**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4-DIMETILFENOL) = 0,0476**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (4-METILFENOL) = 0,0558**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,6-DICLOROFENOL) = 0,0545**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4-DICLOROFENOL) = 0,0561**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (4-CLORO-3-METILFENOL) = 0,0498**

**Valor estimado de la incertidumbre relativa combinada para el método de medición de CSVF (2,4,5-TRICLOROFENOL) = 0,0471**

## **9. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA**

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de  $k=2$  se tiene que la incertidumbre expandida para la medición de CSVF utilizando el método Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol; para concentraciones entre 0.05 ppm y 1 ppm en el Laboratorio de Procesos Químicos Industriales PQI de la Universidad de Antioquia es:

### **A. 2-CLOROFENOL**

$$U_{2\text{-CLOROFENOL}} = 0,0488 * 2 = 0,0976 = 9,8\%$$

 <small>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</small>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>		<b>VERSIÓN: 01</b>		 <b>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA</b> <small>1803</small> Facultad de Ingeniería
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>				

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2-CLOROFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 2-Clorofenol	100.1	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.24E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.05E-02	ppm	B,normal K=2	1.05E-02	ppm	1.05E-02	1.11E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.694	mg/L	Mediciones	8.71E-02	mg/L	A,normal K=raiz(10)	3.29E-02	mg/L	4.74E-02	2.25E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0488
	Incertidumbre expandida K=2	0,0976

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2-CLOROFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,098 \* C**

**C= Concentración de 2-CLOROFENOL en PPM medida para la muestra**

### B. 2-METILFENOL + 3-METILFENOL

$$U_{2\text{-METILFENOL}+3\text{-METILFENOL}} = 0,0481 * 2 = 0,0962 = 9,6\%$$

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2-METILFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar O-Cresol+M-Cresol	100.2	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.23E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	2.20E-02	ppm	B,normal K=2	2.20E-02	ppm	2.20E-02	4.85E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.054	mg/L	Mediciones	6.10E-03	mg/L	A,normal K=raiz(10)	2.31E-03	mg/L	4.26E-02	1.81E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0481
--	----------------------------------	--------

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 38 DE</b> <b>118</b>	

	Incertidumbre expandida K=2	0,0962
--	-----------------------------	--------

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2-METILFENOL +3-METILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,096 \* C**  
**C= Concentración de 2-METILFENOL + 3-METILFENOL en PPM medida para la muestra**

### C. 2,4-DIMETILFENOL

$$U_{2,4-DIMETILFENOL} = 0,0476 * 2 = 0,0951 = 9,5\%$$

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2,4-DIMETILFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 2,4-dimetilfenol	100.1	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.24E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	2.05E-02	ppm	B,normal K=2	2.05E-02	ppm	2.05E-02	4.22E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.687	mg/L	Mediciones	7.76E-02	mg/L	A,normal K=raiz(10)	2.93E-02	mg/L	4.27E-02	1.82E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = k * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0476
	Incertidumbre expandida K=2	0,0951

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2,4-DIMETILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,095 \* C**  
**C= Concentración de 2,4-DIMETILFENOL en PPM medida para la muestra**

### D. 4-METILFENOL

$$U_{4-METILFENOL} = 0,0558 * 2 = 0,1116 = 11,16\%$$

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 4-METILFENOL EN AGUA

	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 39 DE</b> <b>118</b>	

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 4-metilfenol	100.2	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.23E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.99E-02	ppm	B,normal K=2	1.99E-02	ppm	1.99E-02	3.95E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.695	mg/L	Mediciones	9.55E-02	mg/L	$A_{normal}$ $K=\text{raiz}(10)$	3.61E-02	mg/L	5.20E-02	2.70E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0558
	Incertidumbre expandida K=2	0,1116

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 4-METILFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,1116 \* C**

**C= Concentración de 4-METILFENOL en PPM medida para la muestra**

**E. 2,6-DICLOROFENOL**

$$U_{2,6-DICLOROFENOL} = 0,0545 * 2 = 0,1089 = 10,89\%$$

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2,6-DICLOROFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 2,6-Diclorofenol	100	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.25E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.15E-02	ppm	$B_{normal}$ K=2	1.15E-02	ppm	1.15E-02	1.32E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.046	mg/L	Mediciones	6.43E-03	mg/L	$A_{normal}$ $K=\text{raiz}(10)$	2.43E-03	mg/L	5.31E-02	2.81E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0545
	Incertidumbre expandida K=2	0,1089

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2,6-DICLOROFENOL en un rango entre 0.05 y 1 ppm es = 0,1089 \* C**

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 40 DE 118</b>	

**C= Concentración de 2,6-DICLOROFENOL en PPM medida para la muestra**

### F. 2,4-DICLOROFENOL

$$U_{2,4\text{-DICLOROFENOL}} = 0,0561 * 2 = 0,1121 = 11,21\%$$

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2,4-DICLOROFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 2,4-Diclorofenol	100.2	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.23E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.86E-02	ppm	B,normal K=2	1.86E-02	ppm	1.86E-02	3.45E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.069	mg/L	Mediciones	9.69E-03	mg/L	A,normal K=raiz(10)	3.66E-03	mg/L	5.27E-02	2.78E-03

<b>u (mg/L) = k * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0561
	Incertidumbre expandida K=2	0,1121

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2,4-DICLOROFENOL en un rango entre 0.07 y 0.7 ppm es = 0,1121 \* C**

**C= Concentración de 2,4-DICLOROFENOL en PPM medida para la muestra**

### G. 4-CLORO-3-METILFENOL

$$U_{4\text{-CLORO-3-METILFENOL}} = 0,0498 * 2 = 0,0996 = 9,96\%$$

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 4-CLORO-3-METILFENOL EN AGUA

 <p>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</p> <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</p> <p>1803</p> <p>Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>		

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 4-Cloro-3-Metilfenol	100.2	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.23E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.82E-02	ppm	B,normal K=2	1.82E-02	ppm	1.82E-02	3.31E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.100	mg/L	Mediciones	1.22E-02	mg/L	A,normal K=raiz(10)	4.60E-03	mg/L	4.62E-02	2.13E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0498
	Incertidumbre expandida K=2	0,0996

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 4-CLORO-3-METILFENOL en un rango entre 0.1 y 1 ppm es = 0,0996 \* C**  
**C= Concentración de 4-CLORO-3-METILFENOL en PPM medida para la muestra**

## H. 2,4,5-TRICLOROFENOL

$$U_{2,4,5-TRICLOROFENOL} = 0,0471 * 2 = 0,0941 = 9,41\%$$

## ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE 2,4,5-TRICLOROFENOL EN AGUA

Fuente de Incertidumbre Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Unidades	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Unidades	Incertidumbre relativa $u(x_i)/x_i$	$\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$
<b>1. Curva de Calibración</b>										
Estandar 2,4,5-Triclorofenol	100.1	ppm	Certificado	5.00E-01	ppm	B, Normal K=2	2.50E-01	ppm	2.50E-03	6.24E-06
Balón volumétrico de 5 mL	5	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	1.70E-03	2.89E-06
Micropipeta 500ul	500	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	1.80E-04	3.24E-08
Micropipeta 100 ul	100	ul	Certificado	1.80E-01	ul	B, Normal K=2	9.00E-02	ul	9.00E-04	8.10E-07
Balón volumétrico de 20 mL	20	mL	Certificado	1.70E-02	mL	B, Normal K=2	8.50E-03	mL	4.25E-04	1.81E-07
Pipeta 5 mL	5	mL	Certificado	3.00E-02	mL	B, Normal K=2	1.50E-02	ul	3.00E-03	9.00E-06
Curva de Calibración		ppm	Calculado	1.25E-02	ppm	B,normal K=2	1.25E-02	ppm	1.25E-02	1.56E-04
<b>2. Repetibilidad de las mediciones realizadas por el analista</b>										
Repetibilidad de las mediciones	0.485	mg/L	Mediciones	5.80E-02	mg/L	A,normal K=raiz(10)	2.19E-02	mg/L	4.52E-02	2.04E-03

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0471
	Incertidumbre expandida K=2	0,0941

**La incertidumbre a reportar para una concentración dada de 2,4,5-TRICLOROFENOL en un rango entre 0.07 y 0.7 ppm es = 0,0941 \* C**  
**C= Concentración de 2,4,5-TRICLOROFENOL en PPM medida para la muestra**

 <p>Tecnología, Ciencia e innovación para el desarrollo Industrial y Social</p>	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN CSVF</b> <b>CÓDIGO IFV-36</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803 Facultad de Ingeniería</p>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 42 DE 118</b>	

## 10. DECLARACIÓN DE IDONEIDAD DEL MÉTODO

Luego de evaluar los resultados obtenidos en la validación del método PAF-36 en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales PQI de la Universidad de Antioquia, “CSVF” método Standard Practice for the Solid Phase Micro Extraction (SPME) of water and its Headspace for the Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds ASTM D 6520 – 18 (2020), acoplado a cromatografía de gases con detector de masas para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol; se aprueba y se libera el uso de este método en el Laboratorio Procesos Químicos Industriales de la Universidad de Antioquia para la determinación de 2-Clorofenol, O-Cresol, M-Cresol, 2,4-dimetilfenol, P-Cresol, 2,6-Diclorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol y 2,4,5-Triclorofenol, para un rango de trabajo de:

- Para el 2-Clorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para la suma de 2-metilfenol + 3-metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-dimetilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 4-Metilfenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,6-Diclorofenol de 0.05 a 1 ppm
- Para el 2,4-Diclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm
- Para el 4-Cloro-3-Metilfenol de 0.1 a 1 ppm
- Para el 2,4,5-Triclorofenol de 0.07 a 0.7 ppm

Fecha: abril 15 2021

Analista Titular: Pedro Andres Traslaviña Rey

Elaboró: Pedro Andres Traslaviña rey – Analista

## 11. ANEXOS

- **Anexo 1.** FVM 36-01 Cálculos de validaciones e incertidumbres de la técnica para la determinación de CSVF - 2021.

**PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE  
CODIGO PRT-03**

**CONTROL DE CAMBIO A VERSION**

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
01	2021-02-20	Versión inicial

<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>
<b>ELABORÓ:</b> Pedro Andres Traslaviña	<b>REVISÓ:</b> David Ocampo Echeverri	<b>APROBÓ:</b>
<b>FECHA:</b> 2021-02-20	<b>FECHA:</b> 2021-02-20	<b>FECHA:</b>

	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>2 DE 118</b>	

## TABLA DE CONTENIDO

1.	OBJETIVO .....	3
2.	ALCANCE .....	3
3.	RESPONSABLE .....	3
4.	DEFINICIONES .....	3
5.	GENERALIDADES .....	6
5.1.	EL MENSURANDO .....	6
5.2.	MODELO FÍSICO .....	7
5.3.	MODELO MATEMÁTICO .....	8
6.	DESARROLLO DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE .....	8
6.1.	IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE	8
6.2.	IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE INCERTIDUMBRE DE CADA FUENTE .....	10
6.3.	IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DISTRIBUCIÓN DE CADA UNA DE LAS	
	INCERTIDUMBRES .....	10
6.4.	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR .....	11
6.5.	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA.....	14
6.6.	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA .....	14
6.7.	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA .....	15
7.	EXPRESION DE LA INCERTIDUMBRE.....	15
8.	DIAGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	
	16	
9.	DOCUMENTOS RELACIONADOS.....	17
10.	REGISTROS Y/O ANEXOS .....	17
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	17
12.	LISTADO DE DISTRIBUCIÓN .....	17

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>3 DE 118</b>	

## 1. OBJETIVO

Establecer una guía para la identificación y estimación de las fuentes de incertidumbre de las calibraciones y métodos analíticos en el Laboratorio.

## 2. ALCANCE

Este procedimiento aplica para la identificación y estimación de las fuentes de incertidumbre más representativas de las calibraciones y métodos analíticos realizados en el Laboratorio.

## 3. RESPONSABLE

El Director Técnico será el responsable del cumplimiento del presente procedimiento.

## 4. DEFINICIONES

### 4.1. MEDIA ARITMÉTICA

Suma de valores dividido por el número de valores.

### 4.2. CAPACIDAD ÓPTIMA DE MEDIDA

Incertidumbre de medición más pequeña que puede conseguir un laboratorio para una determinada magnitud en condiciones ideales de medición, dentro del alcance de su acreditación.

### 4.3. CORRELACIÓN

Relación entre dos o más variables aleatorias dentro de una distribución de dos o más variables aleatorias.

### 4.4. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN

Medida de la dependencia relativa mutua de dos variables aleatorias, igual a su covarianza dividida por la raíz cuadrada positiva del producto de sus varianzas.

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>4 DE 118</b>	

#### **4.5. COVARIANZA**

Medida de la dependencia mutua de dos variables aleatorias, igual al valor esperado del producto de las desviaciones de las dos variables aleatorias con respecto a sus respectivos valores esperados.

#### **4.6. FACTOR DE COBERTURA**

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre típica de medida para obtener una incertidumbre expandida de medición.

#### **4.7. PROBABILIDAD DE COBERTURA**

Fracción, generalmente grande, de la distribución de valores que como resultado de una medición, pueden atribuirse razonablemente al mensurando.

#### **4.8. DESVIACIÓN TÍPICA EXPERIMENTAL**

Raíz cuadrada positiva de la varianza experimental.

#### **4.9. INCERTIDUMBRE EXPANDIDA**

Magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición que puede esperarse que incluya una fracción grande de la distribución de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando.

#### **4.10. VARIANZA EXPERIMENTAL**

Magnitud que caracteriza la dispersión de los resultados de una serie de n observaciones del mismo mensurando.

#### **4.11. ESTIMACIÓN DE ENTRADA**

Valor estimado de una magnitud de entrada utilizado en la evaluación del resultado de una medición (xi).

#### **4.12. MAGNITUD DE ENTRADA**

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> 1803	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 5 DE 118</b>	

Magnitud de la que depende el mensurando y que se tiene en cuenta en el proceso de evaluar el resultado de una medición,  $X_i$  ( $i= 1,2,\dots,N$ ).

#### **4.13. MENSURANDO**

Magnitud concreta objeto de la medición.

#### **4.14. MAGNITUD DE SALIDA**

Magnitud que representa al mensurando en la evaluación de una medición,  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ .

#### **4.15. ESTIMACIÓN DE SALIDA**

Resultado de una medición calculado por la función modelo a partir de las estimaciones de entrada,  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ .

#### **4.16. ESTIMACIÓN COMBINADA DE LA VARIANZA**

Valor estimado de la varianza experimental obtenido de una larga serie de observaciones del mismo mensurando en mediciones bien caracterizadas y bajo control estadístico.

#### **4.17. DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD**

Función que da la probabilidad de que una variable aleatoria adopte cualquier valor o pertenezca a un determinado conjunto de valores.

#### **4.18. VARIABLE ALEATORIA**

Variable que puede adoptar cualquier valor de un determinado conjunto de valores y que está asociada a una distribución de probabilidad.

#### **4.19. INCERTIDUMBRE TÍPICA RELATIVA DE MEDICIÓN**

Incetidumbre típica de una magnitud dividida por el valor estimado de dicha magnitud.

#### **4.20. COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD ASOCIADO A UNA ESTIMACIÓN DE ENTRADA**

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 6 DE 118</b>	

Variación diferencial en la estimación de salida generada por una variación diferencial en una estimación de entrada dividida por la variación en la estimación de entrada.

#### **4.21. DESVIACIÓN TÍPICA**

Raíz cuadrada positiva de la varianza de una variable aleatoria.

#### **4.22. INCERTIDUMBRE TÍPICA**

Incertidumbre de medida expresada como desviación típica.

#### **4.23. MÉTODO DE EVALUACIÓN TIPO A**

Método de evaluación de la incertidumbre de medida por análisis estadístico de una serie de observaciones.

#### **4.24. MÉTODO DE EVALUACIÓN TIPO B**

Método de evaluación de la incertidumbre de medida por otro medio diferente al análisis estadístico de una serie de observaciones.

#### **4.25. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA**

Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando. El anexo II contiene una lista de las fuentes típicas de incertidumbre de medición.

#### **4.26. VARIANZA**

Valor esperado del cuadrado de la desviación de una variable aleatoria con respecto al valor esperado.

### **5. GENERALIDADES**

#### **5.1. EL MENSURANDO**

El propósito de una medición es determinar el valor de una magnitud, llamada el mensurando, que de acuerdo al VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>7 DE 118</b>	

cualitativamente y determinado cuantitativamente. La definición del mensurando es vital para obtener buenos resultados de la medición. En no pocas ocasiones se mide algo distinto al propósito original.

La imperfección natural de la realización de las mediciones, hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud. Toda medición lleva implícita una incertidumbre, que de acuerdo al VIM, es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando.

Una definición completa del mensurando incluye especificaciones sobre las magnitudes de entrada relevantes.

En este procedimiento el término “magnitud de entrada” se usa para denotar también magnitudes de influencia.

El resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor. La incertidumbre se compone de contribuciones de diversas fuentes, algunas de ellas descritas por las magnitudes de entrada respectivas. Algunas contribuciones son inevitables por la definición del propio mensurando, mientras otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionados para la medición.

También pueden influir en el resultado de la medición, y por lo tanto en la incertidumbre, algunos atributos no cuantificables en cuyo caso es siempre recomendable reducir en lo posible sus efectos, preferentemente haciendo uso de criterios de aceptación en las actividades tendientes a reducir tales efectos.

El principio, el método y el procedimiento de medición son determinantes en el valor de la incertidumbre de la medición. Un conocimiento insuficiente de ellos muy probablemente conducirá a una estimación equivocada, o incompleta en el mejor de los casos, de la incertidumbre de la medición. Para la aplicación de este documento se supondrá que el principio, el método y el procedimiento han sido previamente determinados.

## **5.2. MODELO FÍSICO**

Un modelo físico de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición.

Estas suposiciones usualmente incluyen:

- relaciones fenomenológicas entre variables;
- consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías;
- consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>8 DE 118</b>	

Una medición física, por simple que sea, tiene asociado un modelo que sólo aproxima el proceso real.

### 5.3. MODELO MATEMÁTICO

El modelo físico se representa por un modelo descrito con lenguaje matemático. El modelo matemático supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Considerando a la medición como un proceso, se identifican magnitudes de entrada denotadas por el conjunto  $\{X_i\}$  expresión en la cual el índice  $i$  toma valores entre 1 y el número de magnitudes de entrada  $n$ .

La relación entre las magnitudes de entrada y el mensurando “Y” como la magnitud de salida se representa como una función

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (5.3.1)$$

Representada por una tabla de valores correspondientes, una gráfica o una ecuación, en cuyo caso y para los fines de este documento se hará referencia a una relación funcional.

Aunque para el propósito de este procedimiento se considerará Y como un escalar, puede aplicarse el mismo formalismo para elementos matemáticos más complejos como vectores o matrices.

En este procedimiento se denota con  $x_i$  al mejor estimado de las magnitudes de entrada  $X_i$ .

Los valores de las magnitudes de entrada pueden ser resultados de mediciones recientes realizadas por el usuario o tomados de fuentes como certificados, literatura, manuales, etc. El mejor estimado y del valor del mensurando es el resultado de calcular el valor de la función  $f$  evaluada en el mejor estimado de cada magnitud de entrada  $x_i$ ,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5.3.2)$$

En algunas ocasiones se toma el mejor estimado de Y como el promedio de varios valores  $y_j$  del mensurando obtenidos a partir de diversos conjuntos de valores  $\{X_i\}_j$  de las magnitudes de entrada.

## 6. DESARROLLO DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

### 6.1. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>9 DE 118</b>	

Una vez determinados el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre.

A continuación se mencionan algunos diversos factores involucrados en la medición, los cuales pueden implicar fuentes de incertidumbre en las metodologías analíticas:

- Los resultados de la calibración del instrumento (la incertidumbre se cuantifica según lo indicado en el certificado de calibración de cada equipo);
- La incertidumbre de los patrones de referencia y reactivos (la incertidumbre corresponde a la diferencia entre 100 y el % de pureza del reactivo ó patrón, a menos que este provea el dato)
- La incertidumbre del material de vidrio (la incertidumbre corresponde a la tolerancia reportada por el fabricante)
- La incertidumbre de las mediciones de volumen (la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de las mediciones de volumen)
- La repetibilidad de las lecturas (la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de las lecturas)
- La repetibilidad de las mediciones de concentración del analito por parte del analista (la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de las mediciones realizadas por el analista);
- Características del propio instrumento, como la resolución (la incertidumbre corresponde a la resolución del equipo)
- Variaciones de las condiciones ambientales (la incertidumbre se cuantifica teniendo en cuenta la temperatura de trabajo en el laboratorio y la temperatura indicada por el fabricante en el material de trabajo)

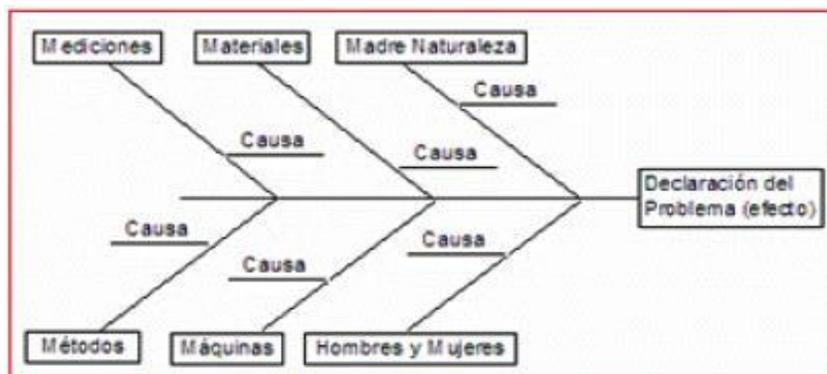
No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante. No obstante, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica que permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones.

Por lo anterior cuando debido a experiencia, actitud crítica o conocimientos, se decida calificar como irrelevante(s) una o varias fuentes de incertidumbre, se deberá dejar por escrito en el PLAN DE VALIDACIÓN del respectivo método de análisis las consideraciones con sus respectivos respaldos.

Dependiendo de la naturaleza del método de ensayo serán las fuentes de incertidumbre.

Para la identificación en forma didáctica o resumida de las principales fuentes de incertidumbre se emplea un diagrama de causa y efecto o espina de pescado (figura 1). Las espinas principales representan los factores causales de incertidumbre, siendo las más comunes: equipos, materiales, métodos, personas, medio ambiente. Y en dirección a cada espina principal irán las fuentes de contribución de incertidumbre que las afecten.

	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>10 DE 118</b>	



**Figura 1. Diagrama de causa y efecto**

## **6.2. IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE INCERTIDUMBRE DE CADA FUENTE**

Luego de reconocer las diferentes fuentes de incertidumbre, se determina si es Tipo A ó Tipo B.

El Método de Evaluación Tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones (repetibilidad), mientras el Método de Evaluación Tipo B comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre (certificados, cálculos, información del fabricante, resolución de los equipos, etc.).

Cabe mencionar que esta clasificación no significa que exista alguna diferencia en la naturaleza de los componentes que resultan de cada uno de los dos tipos de evaluación, puesto que ambos tipos están basados en distribuciones de probabilidad. La única diferencia es que en una evaluación tipo A se estima esta distribución basándose en mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición mientras en el caso de tipo B se supone una distribución con base en experiencia o información externa. En la práctica esta clasificación no tiene consecuencia alguna en las etapas siguientes para estimar la incertidumbre combinada.

## **6.3. IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DISTRIBUCIÓN DE CADA UNA DE LAS INCERTIDUMBRES**

Luego de identificar si la incertidumbre de cada fuente es Tipo A ó Tipo B, determinar la distribución a la que pertenece cada una de las contribuciones:

### **6.3.1. Distribución normal**

Los resultados de una medición repetida afectada por magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación una distribución normal. En

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>11 DE 118</b>	

particular, la distribución de la media de una serie de mediciones repetidas se aproxima a una normal independientemente de la distribución de las lecturas individuales. También la incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal.

### 6.3.2. Distribución rectangular

En una distribución rectangular cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, o sea la función de densidad de probabilidad es constante en este intervalo. Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital o la información técnica sobre tolerancias de un instrumento. En general, cuando exclusivamente hay conocimiento de los límites superior e inferior del intervalo de variabilidad de la magnitud de entrada, lo más conservador es suponer una distribución rectangular.

### 6.3.3. Distribución triangular

Si además del conocimiento de los límites superiores e inferiores hay evidencia de que la probabilidad es más alta para valores en el centro del intervalo y se reduce hacia los límites, puede ser más adecuado basar la estimación de la incertidumbre en una distribución triangular.

### 6.3.4. Otras distribuciones

Pueden encontrarse también distribuciones como la U, en la cual los extremos del intervalo presentan los valores con probabilidad máxima, típicamente cuando hay comportamientos oscilatorios subyacentes.

## 6.4. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR

Con el fin de combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen distribuciones diferentes, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar.

Para ello, se aplican las siguientes fórmulas para cada contribución de incertidumbre, dependiendo del tipo de incertidumbre (Tipo A ó Tipo B) y del tipo de distribución identificado según los numerales 6.2 y 6.3 del presente documento.

### 6.4.1. Incertidumbre estándar para una Distribución normal- Incertidumbre tipo A

	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>12 DE 118</b>	

La incertidumbre de una magnitud de entrada  $X_i$  obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Si  $X_i$  se determina por  $n$  mediciones independientes, resultando en valores  $q_1, q_2, \dots, q_n$ , la mejor estimada  $\bar{x}_i$  para el valor de  $X_i$  es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \quad (6.4.1.1)$$

La dispersión de los resultados de la medición  $q_1, q_2, \dots, q_n$  para la magnitud de entrada  $X_i$  se expresa por su desviación estándar experimental:

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (6.4.1.2)$$

La incertidumbre estándar  $u(x_i)$  de  $X_i$  se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

$$u(x_i) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}} \quad (6.4.1.3)$$

Así que resulta para la incertidumbre estándar de  $X_i$ :

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2} \quad (6.4.1.4)$$

Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) de los que no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para mediciones realizadas en diferentes días, por distintos analistas, etc. (esto es, la medición está bajo control estadístico). En este caso esta componente de la incertidumbre puede ser más confiablemente estimada con la desviación estándar  $s_p$  obtenida de un solo experimento anterior, que con la desviación estándar experimental  $s(q)$  obtenida por un número  $n$  de mediciones, casi siempre pequeño.

La incertidumbre estándar de la media se estima en este caso por:

$$u_{est}(x_i) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \quad (6.4.1.5)$$

 UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES  Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 13 DE 118</b>	

Cabe mencionar que  $n$  es el número de mediciones repetidas para evaluar  $x_i = \bar{q}$ , mientras  $s_p$  se determinó por un número distinto (y grande) de mediciones.

No se puede dar una recomendación general para el número ideal de las repeticiones  $n$ , ya que éste depende de las condiciones y exigencias (meta para la incertidumbre) de cada medición específica. Hay que considerar que:

- Aumentar el número de repeticiones resulta en una reducción de la incertidumbre por repetibilidad, la cual es proporcional a  $1/\sqrt{n}$ .
- Un número grande de repeticiones aumenta el tiempo de medición, que puede ser contraproducente, si las condiciones ambientales u otras magnitudes de entrada no se mantienen constantes en este tiempo.

#### 6.4.2. Incertidumbre estándar para una Distribución normal- Incertidumbre tipo B

Cuando se dispone de valores de una incertidumbre expandida  $U$  y la distribución del mesurando es o se supone normal, como los presentados por ejemplo en certificados de calibración, se divide  $U$  (la incertidumbre expandida) entre el factor de cobertura  $k$ , obtenido ya sea directamente del certificado o a partir de un nivel de confianza dado

$$u_{est}(x_i) = \frac{U}{k} \quad (6.4.2.)$$

#### 6.4.3. Incertidumbre estándar para una Distribución rectangular- Incertidumbre tipo B

Si la magnitud de entrada  $X_i$  tiene una distribución rectangular, la incertidumbre estándar se calcula por:

$$u_{est}(x_i) = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \quad (6.4.3)$$

Siendo  $\lambda$  a incertidumbre original.

#### 6.4.4. Incertidumbre estándar para una Distribución triangular- Incertidumbre tipo B

Si la magnitud de entrada  $X_i$  tiene una distribución triangular, la incertidumbre estándar se calcula por:

	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>14 DE 118</b>	

$$u_{est}(x_i) = \frac{\lambda}{\sqrt{6}} \quad (6.4.4)$$

#### 6.4.5. Incertidumbre estándar para una Distribución triangular asimétrica- Incertidumbre tipo B

Incertidumbre por resolución, donde d es la división de escala del equipo.

$$U_{B2} = \frac{d/2}{\sqrt{3}} \quad (6.4.5)$$

### 6.5. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA

Para determinar la incertidumbre relativa de cada una de las contribuciones, se aplica la siguiente fórmula:

$$u_{relativa}(xi) = \frac{u_{est}(xi)}{Xi} \quad (6.5)$$

Donde  $u_{est}(x_i)$  es la incertidumbre estándar, y  $X_i$  es la magnitud de entrada.

### 6.6. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA

Luego de cuantificar la incertidumbre relativa para cada contribución, elevar al cuadrado cada una de ellas y combinarlas utilizando la siguiente fórmula:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u_{relativa}^2(y) \quad (6.6)$$

Calcular la raíz cuadrada de la suma anterior, y allí se obtiene la incertidumbre relativa combinada de la medición  $u_c(y)$

 UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1803	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN: 01</b>	 PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA 15 DE 118</b>	

### 6.7. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

La incertidumbre expandida se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$U = k \cdot u_c, \quad (6.7)$$

Donde K es igual a 2 (dos) con 95.45% de confianza.

### 7. EXPRESION DE LA INCERTIDUMBRE

La expresión de la incertidumbre expandida U incluye su indicación como un intervalo centrado en el mejor estimado y del mensurando. La manera de expresar el resultado de la medición incluyendo la incertidumbre es:

$$Y = y \pm U \quad (6.8)$$

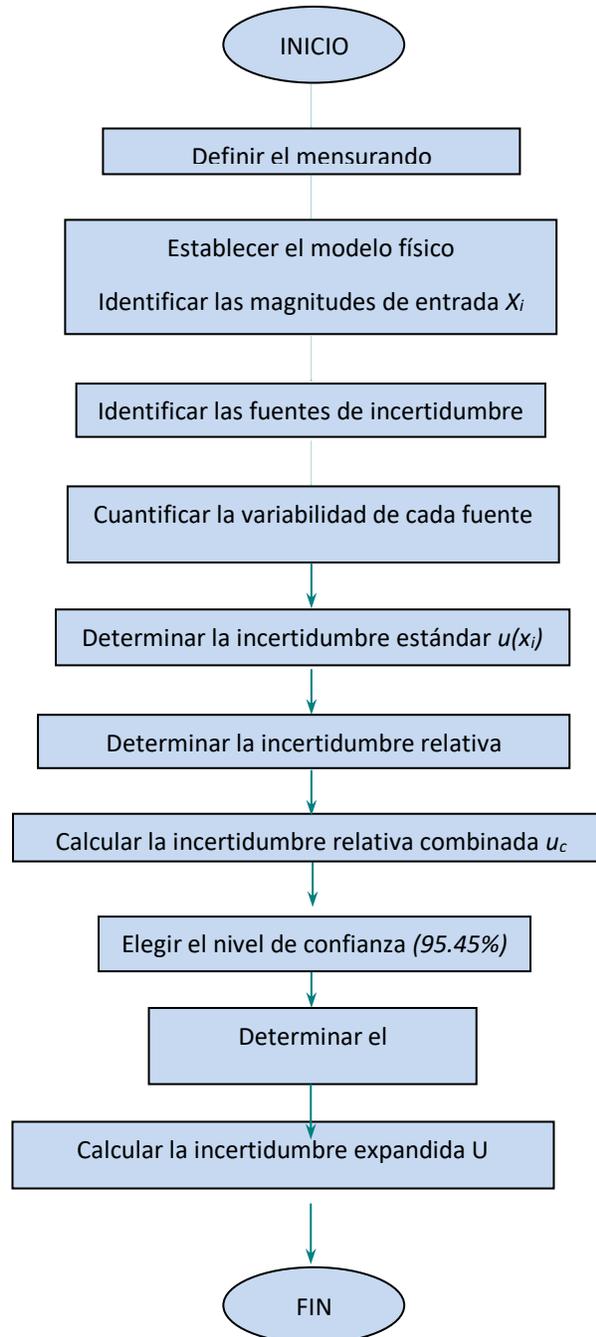
Siendo  $y$  la concentración del analito cuantificada para la muestra,

$U$  la incertidumbre expandida calculada para el método analítico.

**Nota:** La incertidumbre expandida podrá expresarse como un valor numérico o como un porcentaje de la concentración del analito.

 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE</b> <b>DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>16 DE 118</b>	

## 8. DIAGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN



 <b>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA</b> <small>1803</small>	<b>PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b> <b>CÓDIGO PRT-03</b>	<b>VERSIÓN:</b> <b>01</b>	 <b>PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES</b> <small>Tecnología, Ciencia e Innovación para el Desarrollo Industrial y Social</small>
	<b>RESPONSABLE DIRECTOR TÉCNICO</b>	<b>PÁGINA</b> <b>17 DE 118</b>	

## 9. DOCUMENTOS RELACIONADOS

- NTC-ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- GTC-51 Expresión de la Incertidumbre de las Mediciones
- Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Eurachem
- Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones OAA
- NTC 2194 Vocabulario de Términos Básicos y Generales en Metrología
- Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales, generalidades y términos asociados.
- Tabla de Valores Test de Grubb's

## 10. REGISTROS Y/O ANEXOS

Todos los registros que se generen a partir del cálculo de las incertidumbres de los métodos de ensayo.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- MILLER, James N., MILLER Jane C., Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Edición. España. Prentice Hall. 2000.
- ORTEGA, Leticia A. el at. Validación de Métodos Analíticos, Asociación Española de Farmacéuticos de la Industriales, AEFI, 2001.
- RILEY, Chistopher & ROSANSKE, Thomas. Development and Validation of Analytical Methods. 1ed 1996.
- EURACHEM, Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados, CENAM, 1998.

## 12. LISTADO DE DISTRIBUCIÓN