
 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)  
CODIGO IFV-02**

**CONTROL DE CAMBIO A VERSION**


VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
01	21/09/2020	Versión inicial

<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>	<b>FIRMA:</b>
<b>ELABORÓ:</b> Mauricio Londoño Figueroa	<b>REVISÓ:</b> Jhon Fredy Cardona	<b>APROBÓ:</b>
<b>FECHA:</b> 21/09/2020	<b>FECHA:</b>	<b>FECHA:</b>


 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

## CONTENIDO

1. OBJETIVO .....	4
2. ALCANCE .....	4
3. MATERIALES .....	4
3.1. EQUIPOS Y VIDRIERÍA .....	4
3.2. REACTIVOS .....	4
4. INTRODUCCIÓN .....	4
5. SOFTWARE UTILIZADO .....	5
6. DESARROLLO DEL PLAN DE VALIDACIÓN .....	5
6.1. LINEALIDAD .....	5
6.4.1. Linealidad Rango Bajo.....	5
6.4.2. Linealidad Rango Alto.....	6
6.2. PRECISIÓN .....	7
6.4.3. Repetibilidad.....	7
6.4.4. Precisión Intermedia.....	7
6.3. EXACTITUD.....	8
6.4.5. % de Error .....	8
6.5. SELECTIVIDAD .....	9
6.6. LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO .....	9
6.6.1. Límites de detección y cuantificación teóricos .....	9
6.6.2. Límites de cuantificación Experimental.....	11
6.7. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD INICIAL DEL ANALISTA .....	14
6.8. RANGO DE TRABAJO.....	14
7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE DQO EN AGUA .....	14
7.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA PREPARACIÓN DEL ESTÁNDAR DE FTALATO ÁCIDO DE POTASIO .....	14
7.1.1. Pureza del ftalato acido de potasio (Pftalato ac.) .....	14
7.1.2. Estimación de la incertidumbre por linealidad de la balanza (m ftalato ac) .....	15
7.1.3. Estimación de la incertidumbre del balón volumétrico de 1000 mL en el cual se realizó la preparación del estándar (V balón). .....	15
7.1.4. Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del balón volumétrico de 1000 mL y la de trabajo (ut). .....	16
7.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	16
7.2.1. Estimación de la incertidumbre correspondiente a la curva de calibración ( $C_{cal}$ ) .....	16
7.3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA DILUCIÓN QUE SE REALIZA A LA MUESTRA ANTES DE REALIZAR EL REFLUJO .....	17
7.3.1. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de muestra para realizar dilución previa tomado con pipeta de 10 mL boca ancha ( $V_p$ ).....	17

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

7.3.2.	Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del balón volumétrico de 100 mL en el cual se realiza la dilución de la muestra. ....	18
7.3.3.	Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del balón volumétrico de 100 mL y la de trabajo ( $t_{tt}$ ) .....	19
7.4.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA PREPARACIÓN DEL TUBO DE DIGESTIÓN .....	19
7.4.1.	Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la solución de digestión (1,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{1,5 \text{ mL}}$ ).....	19
7.4.2.	Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la muestra (2,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{2,5 \text{ mL}}$ ) .....	20
7.4.3.	Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la solución de ácido sulfúrico/sulfato de plata (3,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{3,5 \text{ mL}}$ ) .....	20
7.4.4.	Pureza del ácido Sulfúrico ( $P_{ac \text{ sulfúrico}}$ ) .....	21
7.4.5.	Pureza del Sulfato de Mercurio ( $P_{sulfatomercurio}$ ) .....	21
7.4.6.	Pureza del Dicromato de Potasio ( $P_{dicromato k}$ ) .....	22
7.4.7.	Pureza del Sulfato de Plata ( $P_{sulfatoplatina}$ ) .....	22
7.4.8.	Linealidad de la balanza en la pesada del dicromato de potasio ( $m_{dicromato k}$ ) .....	22
7.5.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL TERMOREACTOR .....	23
7.5.1.	Estimación de la incertidumbre de la variación de temperatura del termoreactor .....	23
7.6.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA VARIACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO .....	23
7.5.2.	Estimación de la incertidumbre de la variación de la medición en el espectrofotómetro .....	24
7.6.1.	Repetibilidad de las mediciones de DQO realizadas por el analista (A) .....	25
8.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE DQO EN AGUA .....	26
8.1.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA .....	26
8.2.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA .....	26
9.	DECLARACIÓN DE IDONEIDAD DEL MÉTODO .....	28
10.	ANEXOS .....	28

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

## 1. OBJETIVO

Presentar los resultados e informe final de la validación y estimación de la incertidumbre de la metodología para la determinación de Demanda Química de Oxígeno en el Laboratorio de Calidad de Aguas – ECOCHEMICAL S.A.S.

## 2. ALCANCE

Este documento aplica a la determinación de Demanda Química de Oxígeno en aguas crudas y residuales, utilizando el método Micro-DQO – Reflujo Cerrado, 5220 D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 rd Edition. Pág. 5-21.

## 3. MATERIALES

### 3.1. EQUIPOS Y VIDRIERÍA

- Termoreactor (MERCK) 150 +/- 2 °C (EL-02)
- Balanza analítica (EL-17)
- Espectrofotometro HACH DR 4000 (EL-16)
- Micropipeta
- Balones volumétricos 100, 1000 mL
- Tubos de digestión de 16 x 100 mm
- Gradilla para tubos de ensayo
- Frasco lavador


### 3.2. REACTIVOS

- Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 95% grado comercial
- Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 97% grado analítico
- Sulfato de Plata ( $Ag_2SO_4$ )
- Sulfato de Mercurio ( $HgSO_4$ )
- Ftalato Ácido de Potasio ( $KHC_8H_4O_4$ )
- Agua Desionizada

Ajuste la balanza de acuerdo a lo establecido en las instrucciones de uso del equipo.

## 4. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de validar el método analítico PT7-02 “Demanda Química de Oxígeno”. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22 st Edition 5220 D se describe en este informe

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

una serie de evaluaciones aplicadas a los parámetros de fiabilidad delineados en el plan de validación PVI-02.

## 5. SOFTWARE UTILIZADO

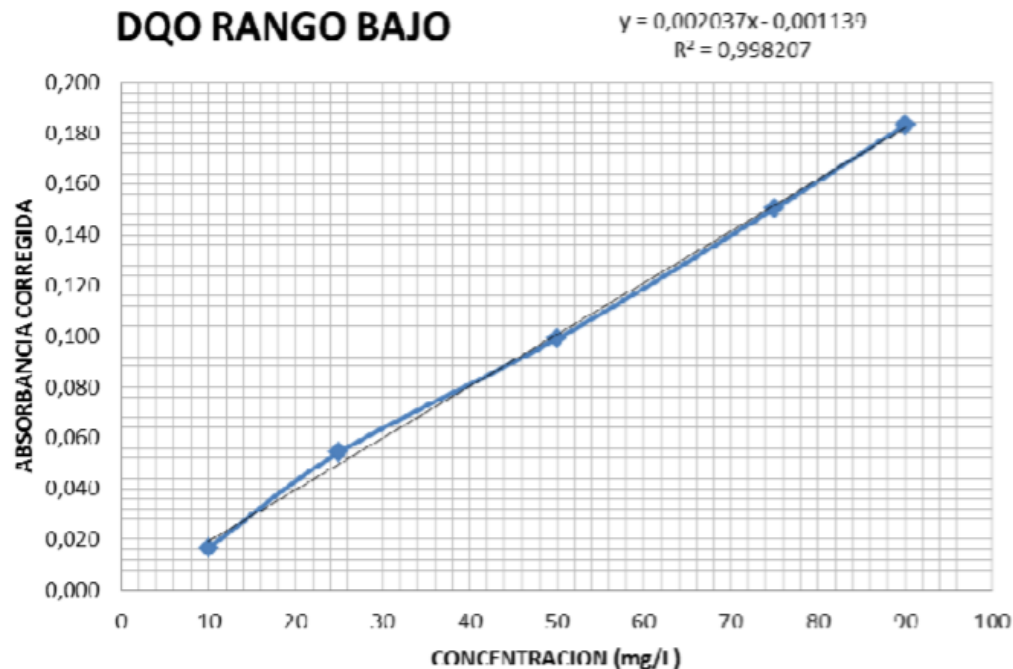
Microsoft Excel 2016

## 6. DESARROLLO DEL PLAN DE VALIDACIÓN

### 6.1. LINEALIDAD


#### 6.4.1. Linealidad Rango Bajo

La grafica 1, es la representación lineal de los datos obtenidos al evaluar la DQO en el rango bajo según el plan de validación.



**Grafica 1.** Curva linealidad DQO rango bajo.

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

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

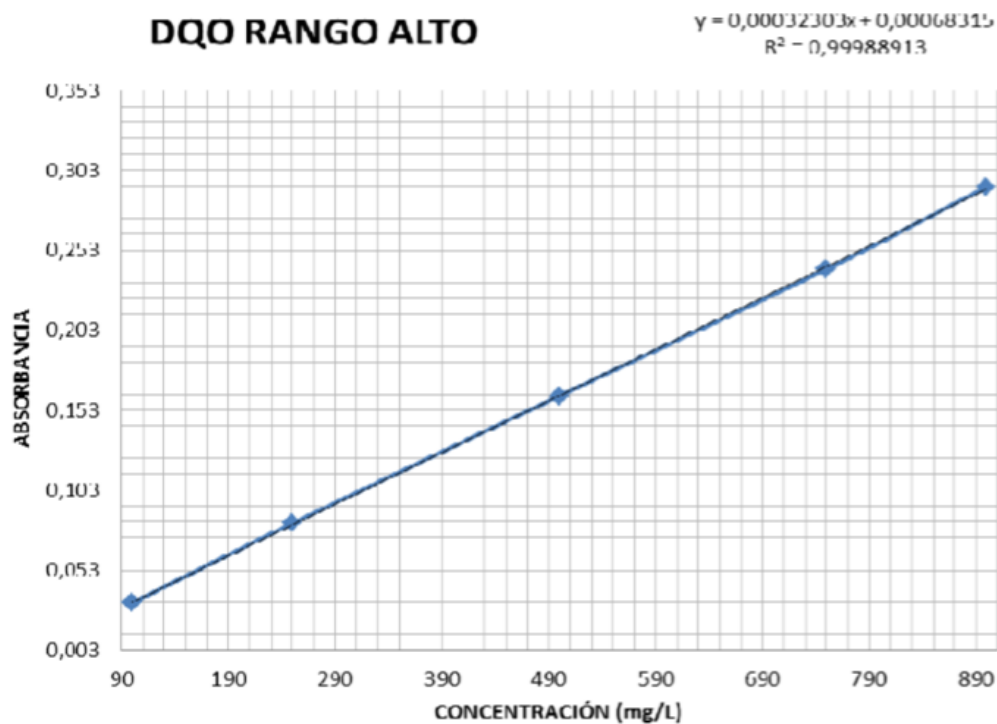
La ecuación de la recta se evidencia en la gráfica y de sus valores se resalta que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) está muy cercano a 1, indicando que si hay una buena relación lineal entre las variables.

Así mismo, el coeficiente de correlación ( $r$ ) que es igual a 0.998207, cumple satisfactoriamente con el criterio de aceptación establecido para la validez de la prueba.

Los anteriores datos permiten concluir que el método es lineal en el rango de la curva de 10 – 90 mgO<sub>2</sub>/L.


#### 6.4.2. Linealidad Rango Alto

A continuación, se representa la curva obtenida (grafica 2), a partir de las mediciones de los triplicados propuestos en el plan de validación.



**Grafico 2.** Curva de linealidad DQO rango alto.

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

 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

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

Así mismo, el coeficiente de correlación ( $r$ ) que es igual a 0.99988, cumple satisfactoriamente con el criterio de aceptación establecido para la validez de la prueba.

Los anteriores datos permiten concluir que el método es lineal en el rango de la curva de 100 – 900 mgO<sub>2</sub>/L.

## 6.2. PRECISIÓN

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

### 6.4.3. Repetibilidad

Con los datos relacionados en la Tabla 2 del formato FVM-02, se calculó el % del coeficiente de variación en los dos rangos de determinación. Estas pruebas fueron realizadas por el analista titular del método.


**Tabla 1.** Pruebas de Repetibilidad.

Rango	Concentración teórica del patrón (mg O <sub>2</sub> /L)	% CV obtenido	Criterio de aceptación (% CV)
Bajo	20	5,1	< 7
	85	1,6	< 5
Alto	100	3,4	< 5
	750	0,3	< 2

%CV= Coeficiente de variación

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.

### 6.4.4. Precisión Intermedia

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Con los datos obtenidos en la Tabla 3 del formato FVM-02, se calculó los % de los coeficientes de variación en los dos rangos de medición. Estas pruebas fueron realizadas por el analista titular del método.

**Tabla 2.** Pruebas de precisión intermedia.

Rango	Concentración teórica del patrón (mg O <sub>2</sub> /L)	% CV obtenido Analista titular	Criterio de aceptación (% CV)	% RPD obtenido Analista titular	Criterio de aceptación (% RPD)
Bajo	20	4,5	< 14	4,0	< 10
	85	1,3	< 10	0,8	< 10
Alto	100	3,9	< 10	3,1	< 10
	750	0,7	< 4	0,6	< 10

% CV= Coeficiente de variación, % RPD= Porcentaje de diferencia relativa de duplicados

Se define que el método para Demanda Química de Oxígeno utilizado en el Laboratorio de Calidad de Aguas – ECOCHEMICAL S.A.S. es preciso, ya que los resultados obtenidos para la repetibilidad y para la precisión intermedia cumplen los criterios de aceptación establecidos.

### 6.3. EXACTITUD

#### 6.4.5. % de Error

Con los datos obtenidos en la Tabla 2 del formato FVM-02, 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	Concentración teórica del patrón (mg O <sub>2</sub> /L)	% CV obtenido	Criterio de aceptación (% CV)
Bajo	20	1,96	≤ 10
	85	2,77	≤ 10
Alto	100	0,27	≤ 10
	750	0,02	≤ 10

%CV: coeficiente de variación

Los valores calculados para la exactitud demuestran que el método para la determinación de Demanda Química de Oxígeno utilizado en el Laboratorio de calidad de Aguas – ECOCHEMICAL S.A.S. es exacto, ya que cumple los criterios de aceptación establecidos.



 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

### 6.5. **SELECTIVIDAD**

Las pruebas de recuperación para *rango bajo* se llevaron a cabo con una muestra de agua superficial y para rango alto se usó una muestra de tipo residual domestica tal y como estaba planteado en el plan de validación (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Porcentajes de recuperación.


Tipo de Muestra	% Recuperación calculado	Criterio de aceptación (% recuperación)
Cruda	96,8	90 - 105
Residual	94,0	

Se demuestra la selectividad del método y el manejo de interferencias, ya que se reconoce y además se permite cuantificar adiciones de estándar en concentraciones conocidas con un muy buen porcentaje de recuperación, que satisface los requisitos de validación (criterios de aceptación).

### 6.6. **LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO**

#### 6.6.1. Límites de detección y cuantificación teóricos


Para la determinación del límite de detección teórico (LDM) del método, se calculó el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos en las Tablas 5 y 6 para los blancos analizados, a partir del límite de detección se calculó el límite de cuantificación (LQM) teórico. Se presentan los resultados para ambos rangos de concentración.

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**Tabla 5.** Límites de detección y cuantificación teóricos para rango bajo.

LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN TEÓRICO, RANGO BAJO					
Prueba	ABSORBANCIA	BLANCO-ABS	Temperatura (°C)	%H.R.	mg O2/L
1	0,21	0	22,2	64	0,56
2	0,207	0,003	22,7	65	2,03
3	0,21	0	22,4	61	0,56
4	0,207	0,003	22,5	68	2,03
5	0,208	0,002	22,2	68	1,54
6	0,208	0,002	21,5	66	1,54
7	0,206	0,004	21,4	64	2,52
8	0,205	0,005	20,9	62	3,01
9	0,206	0,004	20,7	59	2,52
10	0,208	0,002	20,4	57	1,54
				<b>X</b>	1,785
				<b>S</b>	0,80845875
				<b>LDM</b>	4,22
				<b>LQM</b>	12,6

% H. R.: Porcentaje de humedad relativa

 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020


**Tabla 6.** Límites de detección y cuantificación teóricos para rango alto.

LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN TEÓRICO, RANGO BAJO				
Prueba	ABSORBANCIA	Temperatura (°C)	%H.R.	mg O2/L
1	0,008	20,4	41	22,7
2	0,007	20,3	41	19,6
3	0,006	20,3	40	16,5
4	0,008	20,4	40	22,7
5	0,008	20,4	40	22,7
6	0,009	20,4	40	25,7
7	0,01	20,3	40	28,8
8	0,011	20,2	39	31,9
9	0,01	20,2	39	28,8
10	0,008	20,2	39	22,7
			<b>X</b>	24,21
			<b>S</b>	4,63452023
			<b>LDM</b>	38,2
			<b>LQM</b>	114,2

% H. R.: Porcentaje de humedad relativa.

### 6.6.2. Límites de cuantificación Experimental

Para la determinación del límite de cuantificación experimental, se analizó una serie de patrones por debajo del límite de cuantificación teórico (Tabla 7).


 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**Tabla 7.** Límite de cuantificación experimental rango bajo.

<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN EXPERIMENTAL, RANGO BAJO (10 ppm)</b>					
<b>Prueba</b>	<b>ABSORBANCIA</b>	<b>BLANCO-ABS</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>%H.R.</b>	<b>mg O2/L</b>
1	0,188	0,021	17,6	48	10,87
2	0,191	0,018	17,6	47	9,4
3	0,188	0,021	17,5	47	10,87
4	0,19	0,019	17,3	46	9,89
5	0,188	0,021	17,2	46	10,87
6	0,188	0,021	17	45	10,87
7	0,185	0,024	17,1	45	12,34
8	0,192	0,017	17,2	45	8,91
9	0,192	0,017	17,1	44	8,91
10	0,191	0,018	17	43	9,4
				<b>X</b>	10,233
				<b>S</b>	1,10898402
				<b>% Recuperación</b>	102,3
				<b>% Error</b>	2,3
				<b>% RSD</b>	10,8

% H. R.: Porcentaje de humedad relativa.

El mismo ejercicio práctico para el cálculo del límite de cuantificación experimental (Tabla 8) se efectuó con patrones de rango alto.

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**Tabla 8.** Límite de cuantificación experimental rango alto.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN EXPERIMENTAL, RANGO ALTO (100 ppm)				
Prueba	ABSORBANCIA	Temperatura (°C)	%H.R.	mg O2/L
1	0,033	19,3	40	100
2	0,033	19,3	40	100
3	0,033	19,3	40	100
4	0,032	19,3	40	96,9
5	0,033	19,3	40	100
6	0,031	19,3	40	93,9
7	0,032	19,3	40	96,9
8	0,034	19,3	40	103,1
9	0,035	19,3	40	106,2
10	0,033	19,3	40	100
			X	99,7
			S	3,39247533
			% Recuperación	99,7
			LDM	0,27
			LQM	3,42


% H. R.: Porcentaje de humedad relativa.

El análisis de los criterios de aceptación respecto a los datos obtenidos se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Resumen de criterios de aceptación.

Rango	Recuperación (%)		Error (%)		Desviación estándar Relativa (%)	
	Valor	Criterio de Aceptación	Valor	Criterio de Aceptación	Valor	Criterio de Aceptación
Bajo	102,3	90 - 120	2,3	≤ 10	10,8	≤ 10
Alto	99,7		0,27		3,42	

Se define como límite de cuantificación de DQO, utilizando la curva de rango bajo 10 ppm y utilizando la curva de rango alto, el límite de cuantificación de 100 ppm.

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

### 6.7. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD INICIAL DEL ANALISTA

Luego de realizar las actividades indicadas en el numeral 6.7 del Plan de validación del método, se obtuvo los siguientes resultados (Tabla 10):

**Tabla 10.** Capacidad de analista titular y suplente.

Concentración	Atributo	Analista Titular	Analista Suplente	Criterio de Aceptación
Blanco	Concentración promedio (mg/L) Rango bajo	2,09	2,13	$\leq (LCE/2) = 5,1$
	Concentración promedio (mg/L) Rango alto	23,3	27	$\leq (LCE/2) = 49,9$
20 ppm	Recuperación (%)	107,8	102,2	80 - 120
	RSD (%)	6,62	8,79	$\leq 20$
750 ppm	Recuperación (%)	100,2	101,8	80 - 120
	RSD (%)	0,77	1,24	$\leq 20$

Dado el cumplimiento de los criterios de aceptación establecidos, se define que los analistas titular y suplente para el método de Demanda Química de Oxígeno poseen la capacidad requerida para la realización de dicho análisis.


### 6.8. RANGO DE TRABAJO

Se establece como rango de trabajo para la determinación cuantitativa de DQO el comprendido entre los valores 10 mg O<sub>2</sub>/L hasta 9000 mg O<sub>2</sub>/L.

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

### 7.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA PREPARACIÓN DEL ESTÁNDAR DE FTALATO ÁCIDO DE POTASIO

#### 7.1.1. Pureza del ftalato ácido de potasio ( $P_{\text{ftalato ac.}}$ )

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Para la estimación de la incertidumbre de la pureza del estándar se asume una distribución rectangular. La pureza del reactivo es de 101,5%. Como la pureza del reactivo es de 101,5% se desprecia la incertidumbre que pueda aportar el reactivo.

### 7.1.2. Estimación de la incertidumbre por linealidad de la balanza (m ftalato ac)

La incertidumbre de la linealidad de la balanza en el intervalo del peso del ftalato ácido de potasio está dada por:

$$U = 1,5 \times 10^{-4} + 1,0 \times 10^{-6} m, \text{ m = masa medida en gramos}$$

Donde m ftalato ac corresponde a la cantidad de ftalato ácido de potasio pesado para la preparación del patrón.

La cantidad de ftalato pesada para preparar la solución madre fue de: 2,125g

$$U_{EXP} (balanza) = 1,5 \times 10^{-4} + 1,0 \times 10^{-6} (2,125g) = 1,521 \times 10^{-4} g$$

Como la incertidumbre de la balanza es expandida con un factor de cobertura de K=2, entonces:

$$u_{est} (m_{ftalato\ ac}) = 1,521 \times 10^{-4} g / 2 = 7,605 \times 10^{-5} g$$

La incertidumbre relativa para la linealidad está dada por:


$$u_{rel} (m_{ftalato\ ac}) = 7,605 \times 10^{-5} g / 2,125 g = 3,579 \times 10^{-5} \quad (7.1.2.)$$

### 7.1.3. Estimación de la incertidumbre del balón volumétrico de 1000 mL en el cual se realizó la preparación del estándar (V balón).

Para la estimación de la incertidumbre del volumen del balón se tiene en cuenta la tolerancia reportada por el fabricante (en este caso es de 0,4 mL) y se asume una distribución rectangular, para el cálculo de la incertidumbre estándar.

$$u_{est} (V_{balón}) = 0,4 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,231 \text{ mL}$$

La incertidumbre relativa se estima utilizando el volumen nominal del balón:

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

$$u_{rel} (V_{balón}) = 0,231 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} = 2,31 \times 10^{-4} \quad (7.1.3.)$$

#### 7.1.4. Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del balón volumétrico de 1000 mL y la de trabajo ( $u_T$ ).

Para estimar la incertidumbre por éste efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen.

La temperatura reportada en la especificación del material de vidrio es de 20°C y la temperatura en el laboratorio en promedio es de 24°C.

El coeficiente de volumen de expansión del agua es  $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Por lo tanto, la incertidumbre estándar debida a la diferencia de temperatura  $u_T$  es:

$$u_T = \frac{20 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 9,70 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

La incertidumbre relativa para la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del material de vidrio y la de trabajo, es:

$$u_{rel} (t) = 9,70 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} / 24 \text{ } ^\circ\text{C} = 4,04 \times 10^{-4} \quad (7.1.4.)$$

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


### 7.2.1. Estimación de la incertidumbre correspondiente a la curva de calibración ( $C_{cal}$ )

Para estimar la incertidumbre correspondiente a la curva de calibración, se asume  $X=0$  y el valor correspondiente a  $Y$  en este punto es el error de la curva, se aplica distribución rectangular. Se calcula la incertidumbre relativa para las curvas tanto a rango alto como a rango bajo, y se determina como contribución la incertidumbre mayor.

#### a. Curva de calibración rango bajo

La ecuación para este rango fue:  $Y = 0,002037 X + 0,001139$



 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Si  $X = 0$ , entonces  $Y$  será igual al intercepto (0,001139). Y si se asume una distribución rectangular se tiene como incertidumbre:

$$u_{est}(C_{cal}) = 0,001139 / \sqrt{3} = 6,576 \times 10^{-4}$$

La incertidumbre relativa se obtiene de dividir por el patrón de menor valor, lo cual permitirá obtener una mayor incertidumbre:

$$u_{rel}(C_{cal}) = 6,576 \times 10^{-4} / 20 = 3,288 \times 10^{-5}$$

#### **b. Curva de calibración rango alto**

La ecuación para este rango fue:  $Y = 0,00032303 X + 0,00068315$

Si  $X = 0$ , entonces  $Y$  será igual al intercepto (0,00068315). Y si se asume una distribución rectangular se tiene como incertidumbre:

$$u_{est}(C_{cal}) = 0,00068315 / \sqrt{3} = 3,944 \times 10^{-4}$$

La incertidumbre relativa se obtiene de dividir por el patrón de menor valor, lo cual permitirá obtener una mayor incertidumbre:

$$u_{rel}(C_{cal}) = 3,944 \times 10^{-4} / 100 = 3,944 \times 10^{-6}$$


Se selecciona la incertidumbre mayor para la estimación de la combinada, que en este caso corresponde a la de rango bajo.

$$u_{rel}(C_{cal}) = 3,288 \times 10^{-5} \quad (7.2.1.)$$

### **7.3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA DILUCIÓN QUE SE REALIZA A LA MUESTRA ANTES DE REALIZAR EL REFLUJO**

#### **7.3.1. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de muestra para realizar dilución previa tomado con pipeta de 10 mL boca ancha ( $V_p$ )**

Para estimar la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la muestra para realizar la dilución previa antes del reflujo, la cual es medida con una pipeta graduada de 10 mL se realizaron 10 mediciones. Luego de realizar la verificación del volumen de las pipetas de 10 mL, se obtuvo los siguientes resultados:

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**Tabla 11.** Datos incertidumbre pipetas de 10 mL boca ancha.

	Promedio (mL)	Desviación estándar (mL)	Incertidumbre Estándar (mL)	Incertidumbre Relativa
<b>PIPETA 1- DIA 1</b>	9,8026	0,0294	9,30E-03	9,49E-04
<b>PIPETA 1- DIA 2</b>	9,8430	0,0257	8,13E-03	8,26E-04
<b>PIPETA 1- DIA 3</b>	9,8380	0,0221	7,00E-03	7,12E-04
<b>PIPETA 2- DIA 1</b>	9,9668	0,0353	1,12E-02	1,12E-03
<b>PIPETA 2- DIA 2</b>	9,9430	0,0357	1,13E-02	1,14E-03
<b>PIPETA 2- DIA 2</b>	9,9371	0,0320	1,01E-02	1,02E-03

Para la estimación de la incertidumbre de la medición del volumen de la pipeta de 10 mL, se tendrá en cuenta la mayor incertidumbre relativa obtenida durante todas las mediciones realizadas por el analista titular y el analista suplente.


$$u_{(u/v)} = 1,135 \times 10^{-3} \quad (7.3.1.)$$

### 7.3.2. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del balón volumétrico de 100 mL en el cual se realiza la dilución de la muestra.

Para estimar la incertidumbre de la repetibilidad del volumen del balón volumétrico de 100 mL en el cual se realizaron las diluciones previas de las muestras; se hicieron varias mediciones de 100 mL con diferentes balones. Luego de realizar la verificación del volumen de los balones de 100 mL, se obtuvo los siguientes resultados:

**Tabla 12.** Datos incertidumbre balones 100 mL.

	Promedio (mL)	Desviación estándar (mL)	Incertidumbre Estándar (mL)	Incertidumbre Relativa
<b>BALÓN 1- DIA 1</b>	99,3847	0,0102	3,23E-03	3,25E-05
<b>BALÓN 1- DIA 2</b>	99,4192	0,0501	1,58E-02	1,59E-04
<b>BALÓN 1- DIA 3</b>	99,4428	0,1075	3,40E-02	3,42E-04
<b>BALÓN 2- DIA 1</b>	99,7320	0,0089	2,81E-03	2,82E-05
<b>BALÓN 2- DIA 2</b>	99,7327	0,0140	4,43E-03	4,44E-05
<b>BALÓN 2- DIA 3</b>	99,8221	0,2846	9,00E-02	9,02E-04

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Para la estimación de la incertidumbre de la medición del volumen del balón de 100 mL, se tendrá en cuenta la mayor incertidumbre relativa obtenida durante todas las mediciones realizadas por el analista titular y el analista suplente.

$$u_{(u/v)} = 9,02 \times 10^{-4} \quad (7.3.2.)$$

### 7.3.3. Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del balón volumétrico de 100 mL y la de trabajo ( $t_{tt}$ )

Para estimar la incertidumbre por éste efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y la temperatura de especificación del fabricante del material de vidrio.

La temperatura reportada en la especificación del material de vidrio es de 20°C y la temperatura en el laboratorio en promedio es de 24°C. El coeficiente de volumen de expansión del agua es  $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Por lo tanto, la incertidumbre estándar debida a la diferencia de temperatura  $u_T$  es:

$$u_T = \frac{20 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 9,70 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$


La incertidumbre relativa para la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante del material de vidrio y la de trabajo, es:

$$u_{rel (t)} = 9,70 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} / 24 \text{ } ^\circ\text{C} = 4,04 \times 10^{-4} \quad (7.3.3.)$$

## 7.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA PREPARACIÓN DEL TUBO DE DIGESTIÓN

### 7.4.1. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la solución de digestión (1,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{1,5 \text{ mL}}$ )

Se efectuaron una serie de mediciones para estimar la incertidumbre generada por el volumen adicionado de 1,5 mL. La incertidumbre es de tipo A y se usaron los resultados de la medición que mayor incertidumbre relativa presentó:

 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

**Tabla 13.** Datos incertidumbre pipetas de 1,5 ML.

	Promedio (mL)	Desviación estándar (mL)	Incertidumbre Estándar (mL)	Incertidumbre Relativa
PIPETA 1- DIA 1	1,4944	0,0041	1,29E-03	8,65E-04
PIPETA 1- DIA 2	1,5185	0,0075	2,37E-03	1,56E-03
PIPETA 1- DIA 3	1,4939	0,0092	2,92E-03	1,95E-03
PIPETA 1- DIA 1	1,4968	0,0081	2,57E-03	1,72E-03
PIPETA 1- DIA 2	1,4983	0,0078	2,48E-03	1,66E-03
PIPETA 1- DIA 3	1,4956	0,0079	2,51E-03	1,68E-03

$$u_{rel}(V_{1.5\text{ mL}}) = 1,95 \times 10^{-3} \quad (7.4.1.)$$

#### 7.4.2. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la muestra (2,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{2,5\text{ mL}}$ )


Se efectuaron una serie de mediciones para estimar la incertidumbre generada por el volumen adicionado de 2,5 mL. La incertidumbre es de tipo A y se usaron los resultados de la medición que mayor incertidumbre relativa presentó:

**Tabla 14.** Datos incertidumbre pipetas de 2,5 mL.

	Promedio (mL)	Desviación estándar (mL)	Incertidumbre Estándar (mL)	Incertidumbre Relativa
PIPETA 1- DIA 1	2,5028	0,0070	2,21E-03	8,81E-04
PIPETA 1- DIA 2	2,4953	0,0092	2,91E-03	1,17E-03
PIPETA 1- DIA 3	2,4464	0,0135	4,28E-03	1,75E-03
PIPETA 1- DIA 1	2,5003	0,0146	4,62E-03	1,85E-03
PIPETA 1- DIA 2	2,4965	0,0159	5,03E-03	2,02E-03
PIPETA 1- DIA 3	2,4386	0,0140	4,42E-03	1,81E-03

$$u_{rel}(V_{2.5\text{ mL}}) = 2,02 \times 10^{-3} \quad (7.4.2.)$$

#### 7.4.3. Estimación de la incertidumbre de la repetibilidad del volumen de la solución de ácido sulfúrico/sulfato de plata (3,5 mL) tomada con pipeta ( $V_{3,5\text{ mL}}$ )

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Se efectuaron una serie de mediciones para estimar la incertidumbre generada por el volumen adicionado de 3,5 mL. La incertidumbre es de tipo A y se usaron los resultados de la medición que mayor incertidumbre relativa presentó:

**Tabla 15.** Datos incertidumbre pipetas de 3,5 mL.

	Promedio (mL)	Desviación estándar (mL)	Incertidumbre Estándar (mL)	Incertidumbre Relativa
PIPETA 1- DIA 1	3,4232	0,0116	3,67E-03	1,07E-03
PIPETA 1- DIA 2	3,4344	0,0121	3,81E-03	1,11E-03
PIPETA 1- DIA 3	3,4466	0,0063	1,98E-03	5,74E-04
PIPETA 1- DIA 1	3,4241	0,0046	1,45E-03	4,25E-04
PIPETA 1- DIA 2	3,4303	0,0058	1,83E-03	5,32E-04
PIPETA 1- DIA 3	3,4501	0,0059	1,86E-03	5,38E-04

$$u_{rel}(V_{3.5\text{ mL}}) = 1,11 \times 10^{-3} \quad (7.4.3.)$$

#### 7.4.4. Pureza del ácido Sulfúrico ( $P_{ac\text{ sulfúrico}}$ )

Para la estimación de la incertidumbre de la pureza del estándar se asume una distribución rectangular. La pureza del reactivo es de 96,6%.

$$U_{est}(p_{ac.\text{ sulfurico}}) = 3,4\% / \sqrt{3} = 1,963\%$$


La incertidumbre relativa de la pureza del ácido sulfúrico es:

$$U_{rel}(p_{ac.\text{ sulfurico}}) = 1,963\% / 100\% = 1,963 \times 10^{-2} \quad (7.4.4.)$$

#### 7.4.5. Pureza del Sulfato de Mercurio ( $P_{sulfatomercurio}$ )

Para la estimación de la incertidumbre de la pureza del estándar se asume una distribución rectangular. La pureza del reactivo es de 99,2%.

$$U_{est}(p_{sulfato\text{ mercurio}}) = 0,8\% / \sqrt{3} = 0,4619\%$$

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

La incertidumbre relativa de la pureza del sulfato de mercurio es:

$$U_{rel} (p_{\text{sulfato mercurio}}) = 0,4619 \% / 100 \% = 4,619 \times 10^{-3} \quad (7.4.5.)$$

#### 7.4.6. Pureza del Dicromato de Potasio ( $P_{\text{dicromato k}}$ )

Para la estimación de la incertidumbre de la pureza del estándar se asume una distribución rectangular. La pureza del reactivo es de 99%.

$$U_{est} (p_{\text{dicromato k}}) = 1 \% / \sqrt{3} = 0,5774 \%$$

La incertidumbre relativa de la pureza del Dicromato de potasio es:

$$U_{rel} (p_{\text{Dicromato k}}) = 0,5774 \% / 100 \% = 5,774 \times 10^{-3} \quad (7.4.6.)$$

#### 7.4.7. Pureza del Sulfato de Plata ( $P_{\text{sulfatoplatas}}$ )

Para la estimación de la incertidumbre de la pureza del estándar se asume una distribución rectangular. La pureza del reactivo es de 100,6%.


La incertidumbre de pureza de reactivo mayor al 100% es despreciable.

#### 7.4.8. Linealidad de la balanza en la pesada del dicromato de potasio ( $m_{\text{dicromato k}}$ )

La incertidumbre de la linealidad de la balanza en el intervalo del peso del Dicromato de potasio está dada por:

$$U = 1,5 \times 10^{-4} + 1,0 \times 10^{-6} m \quad m = \text{masa medida en gramos}$$

Donde  $m_{\text{Dicromatopotasio}}$  corresponde a la cantidad de Dicromato de potasio pesado para la preparación de la solución.

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

La cantidad de Dicromato pesada para preparar la solución madre fue de: 10,216 g

$$U_{EXP} (balanza) = 1,5 \times 10^{-4} + 1,0 \times 10^{-6} (10,216g) = 1,6022 \times 10^{-4} g$$

Como la incertidumbre de la balanza es expandida con un factor de cobertura de K=2, entonces:

$$u_{est} (m_{dicromatopotasio}) = 1,60227,841 \times 10^{-4} g / 2 = 8,011 \times 10^{-5} g$$

La incertidumbre relativa para la linealidad está dada por:

$$u_{rel} (m_{dicromatopotasio}) = 8,011 \times 10^{-5} g / 10,216 g = 7,842 \times 10^{-6} \quad (7.4.8.)$$

## 7.5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL TERMOREACTOR

### 7.5.1. Estimación de la incertidumbre de la variación de temperatura del termoreactor

La incertidumbre expandida con K=2 del termoreactor a la temperatura del reflujo (148 °C) está dada por:

$$U(t) = 0,59 \text{ °C}$$


Esta incertidumbre es determinada según el certificado del equipo. La incertidumbre estándar está dada como:

$$U_{est} (termoreactor) = 0,59 \text{ °C} / 2 = 0,295 \text{ °C}$$

La incertidumbre relativa se estima como:

$$u_{rel} (termoreactor) = 0,295 \text{ °C} / 148 \text{ °C} = 1,9932 \times 10^{-3} \quad (7.5.1.)$$

## 7.6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE CORRESPONDIENTE A LA VARIACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO

 <b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

### 7.5.2. Estimación de la incertidumbre de la variación de la medición en el espectrofotómetro

De acuerdo al certificado de calibración número LQE – 011, emitido por Equipos y Laboratorio de Colombia, la incertidumbre para calibración del espectrofotómetro a 400 nm de longitud de onda es de  $9,9 \times 10^{-2}$  como % de transmitancia. Esta misma incertidumbre fue la obtenida para una longitud de onda de 635 nm.

Estas incertidumbres son expandidas y calculadas con un factor de cobertura  $K = 2$ , por lo tanto, para determinar la incertidumbre relativa de la variación de la longitud de onda del espectrofotómetro como contribución a la incertidumbre total, se calculó para cada filtro óptico la incertidumbre relativa y se definió la mayor.

#### 7.5.2.1. Incertidumbre Rango Bajo (400 nm)

**Tabla 16.** Incertidumbres filtros espectrofotómetro rango bajo.

LONGITUD DE ONDA 400 nm					
Longitud de onda (nm)	Filtro óptico	Valor nominal del patrón (%T)	Incertidumbre expandida (%T)	Incertidumbre estándar (%T)	Incertidumbre relativa
400	0,1 OD	76,16	9,90E-02	0,050	6,50E-04
400	0,5 OD	33,5	9,90E-02	0,050	1,48E-03
400	1,0 OD	9,7	9,90E-02	0,050	5,09E-03

La incertidumbre relativa mayor corresponde al filtro de 1,0 OD, es:


$$U_{rel (Abs)} = 0,050 / 9,7 = 5,15 \times 10^{-3}$$

#### 7.5.2.2. Incertidumbre Rango alto (635 nm)

**Tabla 17.** Incertidumbres filtros espectrofotómetro rango alto.

LONGITUD DE ONDA 635 nm					
Longitud de onda (nm)	Filtro óptico	Valor nominal del patrón (%T)	Incertidumbre expandida (%T)	Incertidumbre estándar (%T)	Incertidumbre relativa
635	0,1 OD	79,43	9,90E-02	0,050	6,23E-04
635	0,5 OD	32,63	9,90E-02	0,050	1,52E-03
635	1,0 OD	9,67	9,90E-02	0,050	5,12E-03



	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

La incertidumbre relativa mayor corresponde al filtro de 1,0 OD, es: es:

$$u_{rel (Abs)} = 0,050 / 9,67 = 5,17 \times 10^{-3}$$

La incertidumbre a usarse es la de mayor valor por lo tanto será la estimada a 635 nm.

$$u_{rel (Abs)} = 5,17 \times 10^{-3} \quad (7.6.1.)$$

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

### 7.6.1. Repetibilidad de las mediciones de DQO realizadas por el analista (A)

Esta incertidumbre de tipo A, se estima a partir de los datos obtenidos por pruebas de repetibilidad para las dos concentraciones más bajas en cada rango, que son las que generalmente presentan mayor variación.

**Tabla 18.** Repetibilidad de mediciones para estimar incertidumbre de analista.


Rango	Concentración Promedio (mg/L)	Desviación Estándar (S)
Bajo	20,392	1,040
Alto	99,733	3,407

Incertidumbre estándar para rango bajo:

$$u_{est (rango\ bajo)} = 1,040 \text{ mg/L} / \sqrt{10} = 0,3289 \text{ mg/L}$$

La incertidumbre relativa se estima a partir de la concentración promedio:

$$u_{rel (rango\ bajo)} = 0,3289 \text{ mg/L} / 20,392 \text{ mg/L} = 0,01613$$

	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

Incertidumbre estándar para rango alto:

$$u_{est (rango alto)} = 3,407 \text{ mg/L} / \sqrt{10} = 1,077388 \text{ mg/L}$$

La incertidumbre relativa se estima a partir de la concentración promedio:

$$u_{est (rango bajo)} = 1,077388 \text{ mg/L} / 99,733 \text{ mg/L} = 0,0108027$$

La incertidumbre relativa a emplearse para el cálculo de la combinada será la de rango bajo

$$u_{rel (A)} = 1,613 \times 10^{-2} (7.7.1.)$$

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

### 8.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE RELATIVA COMBINADA


La incertidumbre relativa combinada correspondiente a la medición de DQO 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 Demanda Química de Oxígeno = 0,0272**

### 8.2. 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 Demanda Química de Oxígeno utilizando el método de reflujos cerrados 5510 D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition (2012); para concentraciones entre 10 mgO<sub>2</sub>/L y 9000 mgO<sub>2</sub>/L en el Laboratorio de Calidad de Aguas – ECOCHEMICAL S.A.S.:

$$U_{Demanda química de oxígeno} = 0,0272 * 2 = 0,054 = 5,4$$


	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO TOTAL 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. Preparación del estándar de Ftalato Ácido de Potasio</b>										
Pureza del ftalato Ácido de potasio	100	%	Certificado	0	%	B,rect K=raiz(3)	0	%	0,00E+00	0,00E+00
Linealidad de la balanza en la pesada del ftalato ácido de potasio	2,125	g	Certificado	1,52E-04	g	B,normal K=2	7,61E-05	g	3,58E-05	1,28E-09
Balón volumétrico de 1000 mL	1000	mL	Certificado	0,4	mL	B,rect K=raiz(3)	0,231	mL	2,31E-04	5,33E-08
Diferencia de temperatura	24	°C	Calculada	0,0168	°C	A,rect K=raiz(3)	9,70E-03	°C	4,04E-04	1,63E-07
<b>2. Curva de calibración</b>										
Curva de calibración	20	mg/L	Calculada	0,001139	mg/L	A,rect K=raiz(3)	6,58E-04	mg/L	3,29E-05	1,08E-09
<b>3. Dilución de muestra antes del reflujó</b>										
Repetibilidad de pipeta de 10 mL	9,943	mL	Mediciones	0,0357	mL	A,normal K=10	1,13E-02	mL	1,14E-03	1,29E-06
Repetibilidad del balón de 100 mL	99,8221	mL	Mediciones	0,2846	mL	A,normal K=10	9,00E-02	mL	9,02E-04	8,13E-07
Diferencia de temperatura	24	°C	Calculada	0,0168	°C	A,rect K=raiz(3)	9,70E-03	°C	4,04E-04	1,63E-07
<b>4. Preparación del tubo de digestión</b>										
Pipeta de 1,5 mL	1,4939	mL	Mediciones	0,0092	mL	A,normal K=10	2,91E-03	mL	1,95E-03	3,79E-06
Pipeta de 2,5 mL	2,4965	mL	Mediciones	0,0159	mL	A,normal K=10	5,03E-03	mL	2,02E-03	4,08E-06
Pipeta de 3,5 mL	3,4344	mL	Mediciones	0,0121	mL	A,normal K=10	3,81E-03	mL	1,11E-03	1,23E-06
Pureza del ácido sulfúrico	100	%	Certificado	3,4	%	B,rect K=raiz(3)	1,963	%	1,96E-02	3,85E-04
Pureza del sulfato de mercurio	100	%	Certificado	0,8	%	B,rect K=raiz(3)	0,462	%	4,62E-03	2,13E-05
Pureza de Dicromato de Potasio	100	%	Certificado	1	%	B,rect K=raiz(3)	0,577	%	5,77E-03	3,33E-05
Pureza de Sulfato de plata	100	%	Certificado	0	%	B,rect K=raiz(3)	0	%	0,00E+00	0,00E+00
Linealidad de la balanza en la pesada del dicromato de potasio	10,216	g	Certificado	1,60E-04	g	B,normal K=2	8,01E-05	g	7,84E-06	6,15E-11
<b>5. Temperatura de digestión</b>										
Incertidumbre del termoreactor	148	°C	Certificado	0,59	°C	B,normal K=2	0,295	°C	1,99E-03	3,97E-06
<b>6. Lectura en el espectrofotómetro</b>										
Incertidumbre del espectrofotómetro	9,67	nm	Fabricante	9,90E-02	nm	B,normal K=2	0,05	nm	5,17E-03	2,67E-05
<b>7. Medición de concentración de DQO por parte del analista</b>										
Repetibilidad de mediciones	20,392	mg/L	Mediciones	1,04	mg/L	A,normal K=10	0,3289	mg/L	1,61E-02	2,60E-04

<b><math>u</math> (mg/L) = <math>k</math> * Incertidumbre relativa combinada</b>	Incertidumbre relativa combinada	0,0272
	Incertidumbre expandida $K=2$	0,054

*La incertidumbre a reportar para una concentración dada de DQO en un rango entre 10 y 9000 mg O<sub>2</sub>/L es = 0,054 \* C*

 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020

*C= Concentración de DQO en mg O<sub>2</sub>/L medida para la muestra*

## 9. DECLARACIÓN DE IDONEIDAD DEL MÉTODO

Luego de evaluar los resultados obtenidos en la validación del método PT7-02 en el Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa ECOCHEMICAL S.A.S., "Demanda Química de Oxígeno" método Titulométrico (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22rd Edition 5220 D); se aprueba y se libera el uso de este método en el Laboratorio de calidad de aguas ECOCHEMICAL S.A.S. para la determinación de Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, para un rango de trabajo entre **10 mg O<sub>2</sub> /L y 9000 mg O<sub>2</sub> /L.**

Fecha: Septiembre 21 de 2020.


Analista Titular: Mauricio Londoño Figueroa

Analista Suplente: Jaime Gallego

Elaboró: Mauricio Londoño – Practicante U.de.A.

## 10. ANEXOS

**Anexo 1.** FVM 01-02 Cálculo de validaciones e incertidumbres de la técnica para la determinación de la DQO

 <b>ECOCHEMICAL</b> S.A.S	<b>ECOCHEMICAL S.A.S</b>	<b>CÓDIGO</b> IFV - 02
	<b>INFORME FINAL DE VALIDACIÓN DQO</b>	<b>VERSIÓN</b> 01
		<b>FECHA</b> 21/09/2020