

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

ESCUELA DE FORMACIÓN DE TECNÓLOGOS

PROYECTO INTEGRADOR

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO PARA LA
DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN
AGUAS DE RÍOS Y DE INDUSTRIAS DEL DISTRITO
METROPOLITANO DE QUITO**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
TECNÓLOGA EN AGUA Y SANEAMIENTO AMBIENTAL**

MARÍA NOEMÍ CAIZA GUALE

nohe.caiza@gmail.com

Director: Ing. Santiago Stalin Guerra Salcedo, MSc.

santiago.guerra@epn.edu.ec

Codirector: Ing. Luis Ángel Jaramillo Sánchez, MSc.

luis.jaramillo@epn.edu.ec

Quito, Marzo 2018

CERTIFICACIÓN

Como responsables del trabajo de titulación “Validación del método gravimétrico para la determinación de sólidos suspendidos totales en aguas de ríos y de industrias del Distrito Metropolitano de Quito” desarrollado por María Noemí Caiza Guale, estudiante de la Carrera en Agua y Saneamiento Ambiental, habiendo supervisado la realización de este trabajo y realizado las correcciones correspondientes, damos por aprobada la redacción final del documento escrito para que prosiga con los trámites correspondientes a la sustentación de la Defensa oral.

Ing. Santiago Stalin Guerra Salcedo MSc.

DIRECTOR

Ing. Luis Ángel Jaramillo Sánchez MSc.

CODIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, María Noemí Caiza Guale, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

María Noemí Caiza Guale

ÍNDICE DE CONTENIDO

1.	Introducción	1
	Objetivos	2
1.1.1.	Objetivo general	2
1.1.2.	Objetivos específicos	2
1.2.	Planteamiento del problema	2
1.3.	Gravimetría	3
1.4.	Sólidos suspendidos totales (SST)	3
1.5.	Normativa vigente aplicable a sólidos	3
1.6.	Validación	4
1.6.1.	Límite de detección	4
1.6.2.	Límite de cuantificación	4
1.6.3.	Rango de trabajo	4
1.6.4.	Repetibilidad	4
1.6.5.	Reproducibilidad	5
1.6.6.	Veracidad	5
1.6.7.	Linealidad	5
1.6.8.	Selectividad	5
1.6.9.	Robustez	5
1.6.10.	Prueba de Fisher (F)	5
1.6.11.	Prueba de T de Student (t)	6
1.6.12.	Análisis de varianza (ANOVA)	6
1.6.13.	Incertidumbre	6
2.	Metodología	7
2.1.	Equipos, materiales y reactivos	7
2.1.1.	Equipos	7
2.1.2.	Materiales	7
2.1.3.	Reactivos	8
2.2.	Realización de ensayo de análisis de SST	8

2.3.	Puesta a punto del método	9
2.3.1.	Pruebas de porcentajes de recuperación.....	9
2.3.2.	Pruebas de porcentajes de recuperación con los respectivos ajustes	10
2.3.3.	Repetibilidad de la muestra en diferentes botellas	10
2.3.4.	Repetibilidad de la misma muestra en una sola botella	10
2.3.5.	Efecto matriz con fortificación de muestras.....	10
2.3.6.	Efecto matriz con fortificación de muestras aplicando homogenización continua	11
2.3.7.	Efecto Matriz en el ANOVA.....	11
2.4.	Validación	11
2.4.1.	Preparación de las fortificaciones para el ANOVA	12
2.4.2.	Límite de detección y límite de cuantificación	12
2.4.3.	Precisión.....	12
2.4.4.	Veracidad	12
2.4.5.	Rango de trabajo	13
2.4.6.	Repetibilidad.....	13
2.4.7.	Reproducibilidad	13
2.4.8.	Incertidumbre.....	13
2.4.9.	Criterios de aceptación	14
3.	Resultados y discusión	15
3.1.	Pruebas de porcentajes de recuperación.....	15
3.1.1.	Caso 1	15
3.1.2.	Caso 2.....	16
3.2.	Pruebas de porcentajes de recuperación con los respectivos ajustes	17
3.3.	Repetibilidad de la muestra en diferentes botellas	18
3.4.	Repetibilidad de la misma muestra en una sola botella	19
3.5.	Efecto matriz con fortificación de muestras.....	20
3.6.	Efecto matriz con fortificación de muestras aplicando homogenización continua	21

3.7.	Efecto matriz en el ANOVA.....	22
3.7.1.	Análisis de la muestra con pipetas volumétricas de diferente volumen.....	22
3.7.2.	Análisis de la muestra con probetas aplicando análisis de varianza 4*4.....	23
3.8.	Análisis de varianza (ANOVA).....	24
3.8.1.	Análisis de varianza en la concentración de 15 mg/l.....	24
3.8.2.	Análisis de varianza en la concentración de 30 mg/l.....	26
3.8.3.	Análisis de varianza en la concentración de 50 mg/l.....	27
3.8.4.	Análisis de varianza en la concentración de 90 mg/l.....	29
3.8.5.	Análisis de varianza en la concentración de 200 mg/L.....	30
3.8.6.	Análisis de varianza en la concentración de 500 mg/L.....	31
3.9.	Porcentajes de recuperación del ANOVA.....	33
3.9.1.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 15 mg/L.....	33
3.9.2.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 30 mg/L.....	34
3.9.3.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 50 mg/L.....	35
3.9.4.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 90 mg/L.....	36
3.9.5.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 200 mg/L.....	37
3.9.6.	Porcentaje de recuperación en la concentración de 500 mg/L.....	38
3.10.	Incertidumbre de la medida.....	38
3.11.	Criterios de aceptación o rechazo.....	39
3.11.1.	Veracidad.....	40
3.11.2.	Precisión.....	40
4.	Conclusiones y recomendaciones.....	41
4.1.	Conclusiones.....	41
4.2.	Recomendaciones.....	43
	Referencias bibliográficas.....	44
	Anexos.....	46

Índice de Tablas

Tabla 1. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l	15
Tabla 2. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l	15
Tabla 3. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l	16
Tabla 4. Pruebas con concentraciones de 30 mg/	16
Tabla 5. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l filtrando todo el contenido	17
Tabla 6. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l filtrando todo el contenido	17
Tabla 7. Pruebas con concentraciones de 20 mg/L filtrando 100 ml	17
Tabla 8. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l filtrando 100 ml	18
Tabla 9. Análisis de la muestra IAMQ-056-17	18
Tabla 10. Análisis de la muestra IAMQ-057-17	18
Tabla 11. Repetibilidad de la muestra IAMQ-056-17	19
Tabla 12. Repetibilidad de la muestra IAMQ-057-17	19
Tabla 13. Repetibilidad por triplicado.....	19
Tabla 14. Efecto matriz con la muestra IAMQ-056-17, fortificación de 50 mg/l	20
Tabla 15. Efecto matriz con la muestra IAMQ-057-17, fortificación de 500 mg/l	20
Tabla 16. Efecto matriz con la muestra IAMQ-073-17, fortificación de 150 mg/l	21
Tabla 17. Efecto matriz con la muestra IAMQ-073-17, fortificación de 200 mg/l	21
Tabla 18. Análisis de la muestra IAMQ-098-17 con pipetas de 50 y 25 ml	22
Tabla 19. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	22
Tabla 20. Prueba de Fisher	22
Tabla 21. Prueba T de Student.....	23
Tabla 22. Resultados del análisis por 4 días	23
Tabla 23. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	23
Tabla 24. Prueba de Fisher	24
Tabla 25. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	24
Tabla 26. Resultados de las fortificaciones de 15 mg/l	25
Tabla 27. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	25
Tabla 28. Prueba de Fisher	25
Tabla 29. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	25
Tabla 30. Resultados de las fortificaciones de 30 mg/l	26
Tabla 31. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	26
Tabla 32. Prueba de Fisher	27
Tabla 33. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	27
Tabla 34. Análisis de las fortificaciones de 50 mg/l.....	27
Tabla 35. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	28

Tabla 36. Prueba de Fisher	28
Tabla 37. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	28
Tabla 38. Análisis de las fortificaciones de 90 mg/l.....	29
Tabla 39. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	29
Tabla 40. Prueba de Fisher	29
Tabla 41. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	30
Tabla 42. Análisis de las fortificaciones de 200 mg/L.....	30
Tabla 43. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	30
Tabla 44. Prueba de Fisher	31
Tabla 45. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	31
Tabla 46. Resultados de los análisis en la concentración de 500 mg/L	31
Tabla 47. Cálculo de media, desviación estándar y varianza.....	32
Tabla 48. Prueba de Fisher	32
Tabla 49. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA	32
Tabla 50. Porcentaje de recuperación parcial y total de 15mg/l.....	33
Tabla 51. Porcentaje de recuperación parcial y total de 30 mg/L.....	34
Tabla 52. Porcentaje de recuperación parcial y total de 50 mg/L.....	35
Tabla 53. Porcentaje de recuperación parcial y total de 90 mg/L.....	36
Tabla 54. Porcentaje de recuperación parcial y total de 200 mg/L.....	37
Tabla 55. Porcentaje de recuperación parcial y total de 500 mg/L.....	38
Tabla 56. Límites de repetibilidad al 95%	40
Tabla 57. Límites de reproducibilidad al 95%	40

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de Ishikawa para el cálculo de incertidumbre.....	13
Figura 2. Gráfico de barras de la incertidumbre	39

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Concentración de SST	50
Ecuación 2. Porcentaje de recuperación sin fortificación	50
Ecuación 3. Porcentaje de recuperación con muestras fortificadas	50
Ecuación 4. Media de los resultados	50
Ecuación 5. Desviación Estándar	51
Ecuación 6. Varianza.....	51
Ecuación 7. Prueba estadística de Fisher.....	51
Ecuación 8. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Entre Grupos.....	52
Ecuación 9. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Entre Grupos.....	52
Ecuación 10. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Dentro de Grupos.....	52
Ecuación 11. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Dentro de Grupos.....	52
Ecuación 12. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Total	52
Ecuación 13. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Total	53
Ecuación 14. Prueba de Fisher en el ANOVA.....	53
Ecuación 15. Desviación Estándar de repetibilidad	53
Ecuación 16. Precisión Intermedia.....	53
Ecuación 17. Desviación Estándar de Reproducibilidad	53
Ecuación 18. Coeficiente de Variación de repetibilidad.....	54
Ecuación 19. Coeficiente de Variación de Reproducibilidad	54

Índice de Anexos

ANEXO I. Norma Técnica para el control de descargas líquidas. Anexo I. Tabla A1.	46
ANEXO II. Certificado de análisis del almidón grado analítico	47
ANEXO III. Certificado de análisis del MRC de sólidos	48
ANEXO IV. Cálculos	50
ANEXO V. Registro Fotográfico.....	55

1. INTRODUCCIÓN

La Secretaría de Ambiente realiza monitoreos mensuales en los ríos: Machángara, Pita, San Pedro, Monjas y Guayllabamba, los cuales son considerados como puntos estratégicos de análisis debido a que reciben la mayor cantidad de descargas líquidas de aguas residuales generadas por los ciudadanos durante sus actividades domésticas o también por descargas de actividades industriales. Adicionalmente, dicha institución se encarga del monitoreo de las descargas líquidas de las industrias que funcionan dentro del Distrito Metropolitano de Quito a fin de controlarlas y cumplir con la normativa vigente.

Dentro de este contexto, las aguas naturales y residuales contienen cantidades significativas de sólidos, por lo cual es importante llevar un control sobre este contaminante para mejorar los servicios que se prestan a la ciudadanía, ya sea en el control de las descargas, en la calidad de los procesos de tratamiento o en la calidad del efluente (Obregón, 2016).

El Laboratorio de Investigación, Análisis y Monitoreo (IAM-Q), con el propósito de mantener el cumplimiento de la normativa vigente y al encontrarse dentro de los laboratorios con certificación ISO/IEC 17025, implementa constantemente actividades para llevar a cabo la validación de métodos analíticos. Esto con el objeto de garantizar la calidad en los procesos de análisis y brindar seguridad a los clientes en cuanto a los resultados obtenidos en los ensayos de determinación de contaminantes de la matriz agua.

La validación del método gravimétrico en el análisis de sólidos suspendidos en el agua será utilizada como una herramienta que permita apoyar a las empresas y personas interesadas en realizar acciones correctivas y/o preventivas en cuanto a las descargas industriales y a la calidad de los efluentes. Este proceso inicia desde que la muestra ingresa al laboratorio.

En este contexto, un método validado es una oportunidad para la institución debido a que, la aplicación de los ensayos para verificar que el procedimiento vigente se encuentra bajo los parámetros necesarios para su utilización admite que los resultados de los análisis son más confiables. Esto a su vez permite al laboratorio estar a la par con otras instituciones a nivel nacional e internacional debido a que las metodologías aplicadas cambian constantemente. Un laboratorio actualizado en procedimientos de validación influye en el interés de la ciudadanía, de entidades públicas y privadas de solicitar los servicios de estos organismos de control.

Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Validar el método gravimétrico para la determinación de sólidos suspendidos totales en aguas de ríos e industrias del Distrito Metropolitano de Quito.

1.1.2. Objetivos específicos

- Determinar las características más importantes del método gravimétrico para el análisis de sólidos suspendidos totales.
- Establecer los parámetros de validación: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, rango de aceptación, exactitud, precisión, sensibilidad e incertidumbre.
- Analizar los datos obtenidos de las pruebas realizadas.
- Implementar el procedimiento dentro del Laboratorio de Investigación, Análisis y Monitoreo IAM-Q de la Secretaría de Ambiente.
- Colocar los criterios de aceptación y rechazo en el procedimiento específico de ensayo en función de los parámetros de validación.

1.2. Planteamiento del problema

La presencia de sólidos suspendidos en el agua afecta su estética ya que es desagradable a la vista del ser humano (APHA, AWWA, WPCF, 2012), además su alto contenido dentro de la fuente líquida representa una carga contaminante que puede alterar el funcionamiento normal del efluente receptor de las descargas.

Quito, al tratarse de una ciudad con un alto número de habitantes y que presenta un aumento en actividades industriales, genera descargas líquidas que afectan las condiciones naturales de los recursos hídricos, en este caso ríos. Además, las empresas deben cumplir la normativa vigente para realizar descargas a fin de disminuir la contaminación de los efluentes.

La confiabilidad de los resultados emitidos por los laboratorios viene dada por la validación de los métodos de ensayo, cuya ausencia, especialmente en laboratorios acreditados, representa una debilidad ante la competencia que cuenta con servicios certificados (Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2015).

Un método no validado constituye un problema ante personas y entes interesadas en conocer las condiciones actuales de los ríos y de las descargas industriales porque los

resultados de las mediciones podrían tener errores significativos, provocando sanciones innecesarias, tratamientos de mayor costo, entre otras.

El Laboratorio de Investigación, Análisis y Monitoreo (IAM-Q), que se encuentra dentro de las instalaciones de la Secretaría de Ambiente, trabaja con un método gravimétrico no validado para la determinación de sólidos suspendidos totales, actividad que conlleva al incumplimiento de los requisitos para su normal funcionamiento.

1.3. Gravimetría

La gravimetría es un método analítico cuantitativo que permite conocer la concentración del analito mediante la separación del contaminante y su posterior pesaje. La separación de la sustancia a ser determinada debe estar en su máxima pureza y estabilizada para obtener resultados confiables. (Luzardo, 2011).

1.4. Sólidos suspendidos totales (SST)

Son aquellos sólidos que son retenidos en el filtro después del proceso de filtración de la muestra a ser analizada. La concentración total de sólidos suspendidos totales se obtiene de la diferencia de pesos entre el filtro previamente pesado sin ser filtrado y del mismo filtro una vez filtrada la muestra (APHA, AWWA, WPCF, 2012).

1.5. Normativa vigente aplicable a sólidos

La Secretaría de Ambiente es una entidad que realiza sus actividades dentro del Distrito Metropolitano de Quito, por lo tanto, la normativa aplicable para llevar a cabo el control de las descargas líquidas y de los efluentes de la ciudad es la Ordenanza Metropolitana 138. Los límites máximos permisibles para sólidos suspendidos totales de acuerdo a la Ordenanza son: 120 mg/l para descargas al alcantarillado y 100 mg/l para el cauce de agua. Estos valores se encuentran dentro de la Norma Técnica para el control de descargas líquidas NT002, Anexo 1, Tabla A1: Límites máximos permisibles por cuerpo receptor (ver ANEXO I).

1.6. Validación

Es un procedimiento aplicado a los métodos de ensayo que sirve para determinar la eficiencia de los análisis dentro del laboratorio. Además, mide las capacidades tanto de la institución, así como de sus analistas para la obtención de resultados confiables (Eurachem, 2016).

La validación se ejecuta mediante una serie de pruebas que se encuentran normalizadas y con la ayuda del procedimiento, que debe ser redactado como parte de la documentación, verifica que los ensayos fueron realizados (Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito, 2010).

La validación de los métodos analíticos comprende una diversidad de parámetros, siendo los más aplicados de acuerdo a la Norma ISO/IEC 17025 los siguientes:

1.6.1. Límite de detección

Es el mínimo valor que puede ser detectado por el equipo y no precisamente es cuantificado (Eurachem, 2016).

1.6.2. Límite de cuantificación

Es el mínimo valor en el cual el analito puede ser cuantificado con una precisión y veracidad aceptables, es decir, de las condiciones experimentales establecidas en cada laboratorio (Vega, 2011).

1.6.3. Rango de trabajo

Se refiere a los valores en los cuales el porcentaje de error es aceptable y por lo tanto no representa un inconveniente en los resultados (Eurachem, 2016).

1.6.4. Repetibilidad

Consiste en realizar una serie repeticiones del análisis bajo las mismas condiciones, en las cuales los resultados no presenten variaciones considerables (Vega, 2011).

1.6.5. Reproducibilidad

La reproducibilidad se efectúa bajo la variación de las condiciones del análisis, dicha variación no puede exceder un rango de error (Vega, 2011).

1.6.6. Veracidad

Es la proximidad del valor de la media de una serie de mediciones con respecto a un valor de referencia (Eurachem, 2016). Se obtiene con ayuda de los porcentajes de recuperación que sirven para determinar la eficiencia de la medición del analito de concentración conocida, los cuales son calculados dependiendo de sus características.

En el caso de materiales de referencia se calcula mediante la relación de la concentración obtenida y la concentración esperada, mientras que en fortificaciones se considera el valor de la fortificación, el valor de la muestra y la concentración añadida.

1.6.7. Linealidad

Un método es lineal cuando los valores obtenidos en el análisis son directamente proporcionales a los valores del rango establecido (Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito, 2010).

1.6.8. Selectividad

Es la capacidad del método para medir el analito de interés, sin que afecten las interferencias por la mezcla de contaminantes en la muestra (Eurachem, 2016).

1.6.9. Robustez

En un análisis, la robustez indica la capacidad de no ser afectado por las pequeñas variaciones y es una manera de conocer la fiabilidad del método (Instituto de Salud Pública Chile, 2010).

1.6.10. Prueba de Fisher (F)

Es una prueba estadística que se utiliza para la determinación de la precisión del método (Instituto de Salud Pública Chile, 2010).

1.6.11. Prueba de T de Student (t)

Es una prueba que permite identificar errores sistemáticos, los cuales afectan en los resultados de las mediciones (Instituto de Salud Pública Chile, 2010).

1.6.12. Fortificación

Es la adición de estándar necesaria a una muestra para obtener la concentración esperada del analito de interés (Skoog, 2011).

1.6.13. Análisis de varianza (ANOVA)

Es un método utilizado para determinar la variabilidad de dos o más medias a través de las varianzas o por medio de las pruebas de Fisher y T de Student (Skoog, 2011).

1.6.14. Incertidumbre

Se conoce como el nivel de confianza que existe en los resultados de los ensayos en el laboratorio. Para el cálculo de la incertidumbre es necesario considerar todos los equipos y materiales empleados en el análisis (Skoog, 2011).

2. METODOLOGÍA

Dentro de la validación es necesario considerar diversos aspectos que permitan la obtención de datos fiables, para ello se ha considerado mencionar los siguientes:

2.1. Equipos, materiales y reactivos

Para la determinación de sólidos suspendidos totales se requiere el uso de equipos y materiales que se detallan a continuación:

2.1.1. Equipos

Los equipos utilizados en análisis de sólidos suspendidos totales fueron:

- Equipo de filtración con capacidad de 3 filtros de 47 mm de diámetro
- Bomba de filtración al vacío GAST de 1 HP
- Estufa eléctrica Memmert de temperatura máxima de 200 ° C
- Plancha de agitación Barstead de 0 a 12 RPM
- Desecador con desecante incluido
- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg Shimadzu ATX124

2.1.2. Materiales

Los materiales empleados fueron:

- Probetas graduadas de 25 ml calibradas
- Probetas graduadas de 10 ml calibradas
- Pipetas Pasteur
- Pipetas volumétricas calibradas (el volumen depende de la naturaleza de la muestra)
- Lunas de reloj con diámetro superior a 5mm
- Aspirador de pipetas tipo pera
- Pinzas metálicas
- Agitadores magnéticos
- Vasos de precipitación de 500 ml
- Kitasato de 2 litros de capacidad

2.1.3. Reactivos

Los reactivos utilizados se enlistan a continuación:

- Filtros de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro y porosidad de 2 μ
- Almidón grado analítico
- Agua tipo I

2.2. Realización de ensayo de análisis de SST

Para la determinación se sigue un procedimiento basado en el libro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

El procedimiento sugerido se describe a continuación:

Preparación de filtros:

Se colocó el filtro en el sistema de filtración, se lo lavó con 20 ml de agua tipo I por tres veces consecutivas para garantizar la remoción de partículas presentes en el mismo, después se lo llevó a la estufa a una temperatura de entre 103 y 105° C por una hora, al cumplir este tiempo se dejó el filtro en un desecador por 30 minutos y se pesó en la balanza analítica inmediatamente.

Ejecución del análisis:

Se colocó en un vaso de precipitación 250 ml de muestra, se adicionó un agitador magnético en el vaso y se llevó a una plancha de agitación a velocidad media (entre 6 a 7 RPM) para mantener la homogenización continua de la muestra. Seguidamente se utilizó una pipeta volumétrica, se tomó la alícuota entre la mitad del remolino y de la pared del vaso de precipitación hasta filtrar 100 ml. Después se lavó la pipeta con 10 ml de agua grado analítico tipo I, de igual manera se lavó el filtro con 10 ml de agua. Se retiró el filtro del equipo una vez que se filtró la muestra, se llevó al filtro a la estufa a una temperatura de 103 a 105 ° C por una hora, culminado el tiempo de secado se colocó el filtro en un desecador por aproximadamente una hora y finalmente se pesó en una balanza analítica.

2.3. Puesta a punto del método

Como parte fundamental del proceso de validación fue necesario hacer la puesta a punto del método, es decir, realizar los ensayos pertinentes tomando en consideración el método de referencia y las pruebas con las respectivas modificaciones que permitieron mejorar los resultados de los análisis realizados.

Para la validación se consideró el uso de aguas residuales provenientes de industrias y de aguas superficiales provenientes de los ríos de la Red Hídrica del Distrito Metropolitano de Quito. Estas matrices de agua fueron incluidas debido a que se debió definir cuan preciso, veraz y exacto era el método a partir de muestras representativas de las fuentes principales de análisis.

Los ríos utilizados para el análisis de varianza fueron: el río Pita en el sector del Molinuco y de Santa Teresa y el río San Pedro en el sector de San Rafael y Amaguaña.

Además, se utilizó estándares como parte fundamental de la puesta a punto, ya que al ser materiales probados y con concentraciones conocidas se apreció el error en los análisis cuando estos reactivos no fueron empleados de acuerdo a sus respectivas indicaciones.

El estándar aplicado a SST fue el almidón grado analítico, el cual poseía un 100 % de pureza (ver ANEXO II). El Material de Referencia Certificado (MRC) se denomina *residue* y su forma de preparación se encontró estandarizado (ver ANEXO III).

Este proceso contempló varios ensayos que se describen a continuación:

2.3.1. Pruebas de porcentajes de recuperación

Se prepararon 4 repeticiones con estándar en balones de 500 ml en concentraciones de 20 y 30 mg/l con solución de almidón grado analítico. Se realizó el ensayo en todas las balanzas disponibles en el Laboratorio IAMQ a fin de determinar que no existía variabilidad significativa entre usar una balanza u otra.

Se optó por realizar los ensayos de dos maneras:

- Trasvasando el contenido total del balón (Caso 1)
- Tomando 100 ml de la preparación del balón con ayuda de una pipeta volumétrica mientras se agitaba en la plancha de agitación a velocidad media (entre 6 a 7 RPM, Caso 2).

2.3.2. Pruebas de porcentajes de recuperación con los respectivos ajustes

Se aplicó el procedimiento mencionado en el numeral 2.1, se tomó un tiempo de succión de 3 minutos después de filtrada la muestra y se mantuvo el tiempo de secado de una hora en la estufa porque al eliminar el exceso de humedad del filtro no fue necesario aumentar el tiempo dentro de la estufa.

La importancia del tiempo de succión radica en que al controlarlo se puede mantener el tiempo de secado en la estufa de una hora y además se evita la adhesión del filtro al recipiente que lo contiene.

2.3.3. Repetibilidad de la muestra en diferentes botellas

Se analizaron las 3 botellas que conformaban la muestra y se hizo un análisis con un volumen representativo a fin de conocer la variabilidad de los sólidos por botella, las muestras fueron tomadas por el técnico a cargo.

Para demostrar que el contenido de sólidos en cada botella era constante dentro del periodo de preservación (de 7 días y a temperatura de 4°C), se analizaron por segunda vez.

2.3.4. Repetibilidad de la misma muestra en una sola botella

Para este ensayo se tomó una de las botellas de la muestra y se analizó por tres veces aplicando el procedimiento especificado en el numeral 2.1 para determinar si la muestra era homogénea.

2.3.5. Efecto matriz con fortificación de muestras

Para preparar las fortificaciones, primero fue necesario analizar la muestra. A partir de la concentración obtenida se procedió a realizar los cálculos respectivos para conocer la cantidad de estándar que se debería añadir a la muestra y de esta manera llegar a la concentración esperada.

Para este ensayo las fortificaciones fueron preparadas en balones volumétricos, se homogenizó el balón con el agua de la muestra, se añadió un volumen de la muestra para formar una cama de agua, se colocó el almidón con ayuda de una micropipeta y se finalizó el aforo con la muestra. En el análisis se aplicó el mismo procedimiento descrito en el numeral 2.1.

La fortificación es un proceso importante debido a que en la validación se utilizan rangos de trabajo determinados y al analizar las muestras no se obtienen resultados con los valores establecidos en dichos rangos, razón por la cual se añade el analito necesario en la muestra, de esta forma se alcanza los valores requeridos en el análisis.

2.3.6. Efecto matriz con fortificación de muestras aplicando homogenización continua

Se aplicó la preparación detallada en el numeral 2.3.6., se agitó la muestra y el estándar en una plancha de agitación durante la preparación, la cual permitió que el analito se mantenga distribuido uniformemente en el vaso de precipitación hasta que sea colocado en el balón volumétrico.

2.3.7. Efecto Matriz en el ANOVA

En el laboratorio se analizan muestras de diferentes lugares, las cuales contienen bajos y altos contenidos de sólidos.

En el caso de las muestras con alta concentración de sólidos fue necesario considerar modificaciones en el procedimiento general que se aplicó en el análisis de varianza.

Cuando existió la presencia de una concentración de contaminante que no era posible filtrar con el volumen establecido de 100 ml y debido a que en algunos casos tampoco era viable utilizar pipetas volumétricas porque la cantidad de sólidos era excesiva o el tamaño de los sedimentos era muy grande se propuso utilizar un material de vidrio alternativo como la probeta.

Por tal motivo se realizaron dos ensayos que fueron los siguientes:

- Análisis de la muestra con pipetas volumétricas de diferente capacidad.
- Análisis de la muestra con probetas aplicando análisis de varianza 4*4.

2.4. Validación

La validación de un método analítico es una actividad importante para un laboratorio, especialmente cuando se encuentra acreditado por la Noma INEN ISO/IEC 17025:2006.

En el análisis de varianza (ANOVA) se decidió trabajar con las concentraciones de: 15, 30, 50, 90, 200 y 500 mg/l debido a las bajas concentraciones de sólidos en los ríos y a

que las muestras que se analizan en el laboratorio en su mayoría no exceden de la concentración superior.

2.4.1. Preparación de las fortificaciones para el ANOVA

Dentro de la validación se consideró establecer un rango de trabajo en el cual se pudo realizar el análisis de varianza.

Al trabajar con muestras fue necesario hacer el análisis previo del contenido de sólidos suspendidos totales, para llegar a las concentraciones establecidas se añadió la concentración de estándar requerida.

2.4.2. Límite de detección y límite de cuantificación

Los límites de detección y de cuantificación dentro de un método gravimétrico no pueden ser determinados debido a que no se aplica el análisis de blancos para la obtención del resultado final.

Sin embargo, el límite de cuantificación puede ser el valor mínimo considerado dentro de la validación que se encuentre dentro de los criterios aceptación o rechazo.

2.4.3. Precisión

La precisión del método se obtuvo mediante la prueba de Fisher, la cual usa las varianzas para identificar o no la diferencia significativa.

Cabe mencionar que esta prueba se aplicó para cada una de las concentraciones consideradas en el ANOVA.

2.4.4. Veracidad

En este paso se calculó el porcentaje de recuperación cuando se realizaron fortificaciones, es decir, que los porcentajes de recuperación serán más enfocados en la realidad de los ensayos porque al añadir estándar a una muestra, se incrementa el error y dentro del cálculo se considera estos aspectos.

Como referencia se analizó un MRC de concentración conocida y con ayuda de los intervalos de aceptación se determinó que el porcentaje de recuperación trabaja de $92 \leq \%R \leq 108$.

Para la validación se extendió a un rango de $90 \leq \%R \leq 110$ por las fortificaciones.

2.4.5. Rango de trabajo

El rango de trabajo definido fue el mismo que se aplicó al ANOVA que fue de 15, 30, 50, 90, 200 y 500 mg/l.

2.4.6. Repetibilidad

La repetibilidad fue considerada en el análisis de varianza porque se hizo dos ensayos de cada concentración por el mismo analista y el porcentaje del coeficiente de variación establecido por el laboratorio fue del 5%.

2.4.7. Reproducibilidad

Al cambiar de analista se consideró la reproducibilidad y estos datos se encuentran en el análisis de varianza, el porcentaje de coeficiente de variación no debe ser mayor al 5%.

2.4.8. Incertidumbre

En cuanto a la incertidumbre se hizo un análisis de los factores que influyen en la determinación de sólidos suspendidos totales dentro del análisis de varianza.

La figura 1 muestra el diagrama de Ishikawa donde se ven los factores contemplados que contribuyeron en el cálculo de la incertidumbre:

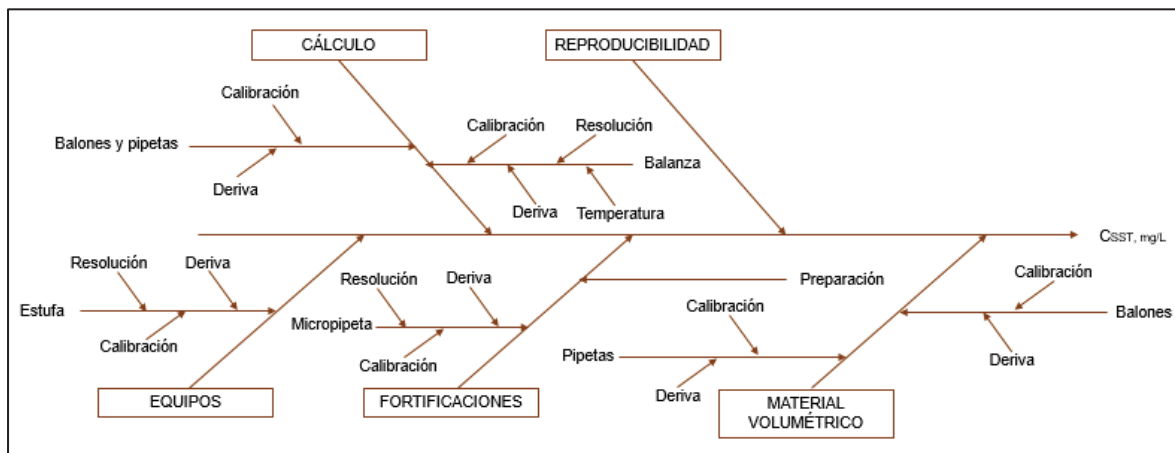


Figura 1. Diagrama de Ishikawa para el cálculo de incertidumbre

2.4.9. Criterios de aceptación

Los criterios de aceptación fueron calculados en función de los resultados obtenidos en la validación siendo los siguientes:

Veracidad: Obtenida de los porcentajes de recuperación de la validación.

Precisión: La precisión del método consideró dos aspectos que son:

- Límite de repetibilidad
- Límite de reproducibilidad

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se detallan las pruebas que se realizaron para lograr la puesta a punto del método: “Determinación de Sólidos Suspendidos Totales” y se señalan las dificultades encontradas y sus posibles soluciones.

3.1. Pruebas de porcentajes de recuperación

3.1.1. Caso 1

En este ensayo se realizó el análisis con el contenido total del balón en el que se preparó el estándar, a continuación, se detalla en las tablas 1 y 2 la concentración obtenida y su respectivo porcentaje de recuperación:

Tabla 1. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	19,6	98,00	19,4	97,00	19,6	98,00
R2	19,8	99,00	19,8	99,00	20,2	101,00
R3	19,2	96,00	19,2	96,00	19,4	97,00
R4	19,6	98,00	19,8	99,00	19,8	99,00

Tabla 2. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	19,6	98,00	19,4	97,00	19,6	98,00
R2	19,8	99,00	19,8	99,00	20,2	101,00
R3	19,2	96,00	19,2	96,00	19,4	97,00
R4	19,6	98,00	19,8	99,00	19,8	99,00

3.1.2. Caso 2

En estas pruebas se preparó el estándar de igual manera que en caso 1, la diferencia se dio porque se utilizaron pipetas volumétricas para la toma de la alícuota, obteniendo los siguientes resultados mostrados en las tablas 3 y 4:

Tabla 3. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	10,0	50,00	10,0	50,00	8,0	40,00
R2	17,0	85,00	18,0	90,00	18,0	90,00
R3	13,0	65,00	13,0	65,00	13,0	65,00
R4	8,0	40,00	8,0	40,00	10,0	50,00

Tabla 4. Pruebas con concentraciones de 30 mg/

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	31,0	103,33	31,0	103,33	30,0	100,00
R2	28,0	93,33	28,0	93,33	30,0	100,00
R3	28,0	93,33	28,0	93,33	28,0	93,33
R4	15,0	50,00	15,0	50,00	14,0	46,67

Dificultades

Los resultados con menor valor en las tablas 1, 2, 3 y 4 reflejan una pérdida del peso del filtro por su adherencia al vidrio de reloj debido a una deficiencia en el tiempo de succión después de haber filtrado la muestra que se va a examinar.

Tratamiento:

Fijar un tiempo de succión después de que la muestra se haya filtrado completamente.

Aumentar el tiempo de secado del filtro que contiene la muestra filtrada.

3.2. Pruebas de porcentajes de recuperación con los respectivos ajustes

Una vez identificados los problemas que se dieron en el análisis se procedió a realizar las modificaciones correspondientes y repetir las pruebas, los resultados se muestran en las tablas 5 a la 8:

Tabla 5. Pruebas con concentraciones de 20 mg/l filtrando todo el contenido

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	20,0	100,00	19,8	99,00	20,0	100,00
R2	19,0	95,00	19,0	95,00	19,0	95,00
R3	21,0	105,00	21,2	106,00	21,2	106,00
R4	20,2	101,00	19,8	99,00	20,2	101,00

Tabla 6. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l filtrando todo el contenido

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	31,6	105,33	31,6	105,33	31,6	105,33
R2	30,6	102,00	30,6	102,00	30,4	101,33
R3	28,8	96,00	28,8	96,00	28,8	96,00
R4	30,4	101,33	30,4	101,33	30,2	100,67

Tabla 7. Pruebas con concentraciones de 20 mg/L filtrando 100 ml

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	18,0	90,00	18,0	90,00	18,0	90,00
R2	18,0	90,00	18,0	90,00	18,0	90,00
R3	20,0	100,00	20,0	100,00	20,0	100,00
R4	20,0	100,00	20,0	100,00	20,0	100,00

Tabla 8. Pruebas con concentraciones de 30 mg/l filtrando 100 ml

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	28,0	93,33	28,0	93,33	28,0	93,33
R2	28,0	93,33	28,0	93,33	28,0	93,33
R3	30,0	100,00	30,0	100,00	30,0	100,00
R4	29,0	96,67	28,0	93,33	29,0	96,67

En las tablas 5, 6, 7 y 8 se aprecia que las recuperaciones se encuentran próximas al valor esperado, por lo tanto, la metodología aplicada para la determinación de sólidos suspendidos totales es eficiente.

Cabe mencionar que en las concentraciones más bajas el porcentaje de recuperación tiende a ser extremadamente alto o bajo esto se debe a que a medida que la concentración baja se pierde precisión.

3.3. Repetibilidad de la muestra en diferentes botellas

En las tablas 9 a la 12 se muestran los distintos resultados de repetibilidad obtenidos:

Tabla 9. Análisis de la muestra IAMQ-056-17

Código	Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
	SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
056 A	5,0	5,0	5,0
056 B	3,0	3,0	2,0
056 C	9,0	8,0	8,0

Tabla 10. Análisis de la muestra IAMQ-057-17

Código	Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
	SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
057 A	226,0	226,0	226,0
057 B	132,0	132,0	132,0
057 C	154,0	158,0	156,0

Tabla 11. Repetibilidad de la muestra IAMQ-056-17

Código	Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
	SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
056 A1	9,0	8,0	7,0
056 B1	5,0	5,0	6,0
056 C1	8,0	10,0	10,0

Tabla 12. Repetibilidad de la muestra IAMQ-057-17

Código	Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
	SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
057 A1	226,0	226,0	226,0
057 B1	134,0	134,0	134,0
057 C1	150,0	150,0	150,0

Dificultades:

Los resultados de las repetibilidades de las muestras de las tablas 11 y 12 indicaron que existe un problema en la homogenización de la muestra durante su toma en el punto de muestreo al compararlas con los análisis de las tablas 9 y 10 donde se aprecia una disminución en la cantidad de sólidos presentes en cada fracción de volumen analizada.

Tratamiento:

Previo a colocar el volumen de muestra en la botella es conveniente asegurar una adecuada homogenización del agua durante el muestreo para garantizar que la concentración de sólidos no varíe entre cada botella.

3.4. Repetibilidad de la misma muestra en una sola botella**Tabla 13.** Repetibilidad por triplicado

Código	Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
	SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
R1	220,0	218,0	220,0
R2	218,0	218,0	218,0
R3	270,0	272,0	274,0

Dificultades:

Las concentraciones de las repetibilidades en la misma botella no coinciden, especialmente la última que difiere considerablemente lo que se produce por una inadecuada homogenización de la muestra previa al análisis.

Tratamiento:

Es importante homogenizar la muestra antes de ser colocada en los vasos de precipitación para disminuir la variabilidad en los resultados. Esto se obtiene aplicando un poco de muestra en el vaso de precipitación para homogenizar el material de vidrio mientras el resto de la muestra es agitado rigurosamente hasta observar que los sólidos se encuentran dispersos uniformemente en la botella.

3.5. Efecto matriz con fortificación de muestras

Las tablas 14 y 15 muestran los resultados de los ensayos del efecto matriz con fortificación de muestras:

Tabla 14. Efecto matriz con la muestra IAMQ-056-17, fortificación de 50 mg/l

Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
41,0	41,0	40,0

Tabla 15. Efecto matriz con la muestra IAMQ-057-17, fortificación de 500 mg/l

Balanza: EI-08-05	Balanza: EI-08-02	Balanza: EI-08-01
SST (mg/l)	SST (mg/l)	SST (mg/l)
347,0	349,0	350,0

Dificultades:

Las recuperaciones en las tablas 14 y 15 aplicando fortificaciones no dieron las concentraciones esperadas porque el estándar y la muestra no se encontraron lo suficientemente homogenizadas, lo que representó una disminución abrupta en las concentraciones que se deseaban preparar.

Tratamiento:

Homogenizar constantemente la muestra y el estándar con la ayuda de una plancha de agitación a velocidad media.

3.6. Efecto matriz con fortificación de muestras aplicando homogenización continua

Las tablas 16 y 17 muestran los resultados de los ensayos del efecto matriz con homogenización continua:

Tabla 16. Efecto matriz con la muestra IAMQ-073-17, fortificación de 150 mg/l

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	153,0	102,00	153,0	102,00	153,0	102,00
R2	154,0	102,67	154,0	102,67	155,0	103,33
R3	157,0	104,67	157,0	104,67	157,0	104,67
R4	151,0	100,67	152,0	101,33	153,0	102,00

Tabla 17. Efecto matriz con la muestra IAMQ-073-17, fortificación de 200 mg/l

Código	Balanza: EI-08-05		Balanza: EI-08-02		Balanza: EI-08-01	
	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación	SST (mg/l)	% Recuperación
R1	192,0	96,00	191,0	95,50	192,0	96,00
R2	194,0	97,00	194,0	97,00	195,0	97,50
R3	195,0	97,50	195,0	97,50	196,0	98,00
R4	199,0	99,50	199,0	99,50	199,0	99,50

Se verificó que, al aplicar métodos de homogenización continua, los valores de las fortificaciones se aproximan a la concentración esperada porque al mantener la agitación se evita la sedimentación de los sólidos y la distribución de los mismos se mantiene uniformemente.

3.7. Efecto matriz en el ANOVA

3.7.1. Análisis de la muestra con pipetas volumétricas de diferente volumen

Las tablas 18 y 19 muestran la influencia del efecto matriz en el ANOVA:

Tabla 18. Análisis de la muestra IAMQ-098-17 con pipetas de 50 y 25 ml

Material Vol.	Código	Pipetas volumétricas	
		50 ml	25 ml
PIPETAS DE 25 Y 50 ml	R1	88,00	88,00
	R2	86,00	88,00
	R3	88,00	92,00
	R4	86,00	88,00

Tabla 19. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	87,00	89,00
Media General	88,00	
Desv. Estándar	1,1547	2
Varianza	1,3333	4

Al utilizar pipetas de diferente volumen se apreció que los resultados no presentan diferencia significativa.

Para comprobarlo se realizó una Prueba de Fisher (F) y Una de t de Student (t), obteniendo los resultados de las tablas 20 y 21:

Tabla 20. Prueba de Fisher

F calculada	F crítica
3	9,277

Como el valor de F calculado es menor que la del F crítico, se comprobó que no existe diferencia significativa en los datos al utilizar pipetas de diferente volumen.

El cálculo de la prueba estadística de Fisher se encuentra adjunta en el ANEXO IV. Cálculos.

Tabla 21. Prueba T de Student

Estadístico t	-1,7321
Valor crítico de t (una cola)	1,9432
Valor crítico de t (dos colas)	2,4469

El valor crítico de t a considerar fue el de dos colas porque se necesitó confirmar que no había diferencia al filtrar 100 ml o menos.

Para el cálculo de la Prueba t se utilizó la herramienta de análisis de datos del programa Excel, opción Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales.

3.7.2. Análisis de la muestra con probetas aplicando análisis de varianza 4*4

El análisis con probetas de 10 ml se realizó con 4 repeticiones y por 4 días en el cual se obtuvo lo mostrado en las tablas 22 y 23:

Tabla 22. Resultados del análisis por 4 días

Material Vol.	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
PROBETAS DE 10 ml	R1	5070,00	5090,00	5080,00	5080,00
	R2	5090,00	5090,00	5080,00	5070,00
	R3	5080,00	5110,00	5090,00	5090,00
	R4	5060,00	5080,00	5090,00	5080,00

Tabla 23. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	5075,00	5092,50	5085,00	5080,00
Media General	5083,13			
Desv. Estándar	12,9099	12,5831	5,7735	8,1650
Varianza	166,6667	158,3333	33,3333	66,6667

Se ejecutó los ensayos con muestras con alto contenido de sólidos aplicando probetas de 10 ml. Debido a la excesiva carga contaminante de interés se procedió a probar la toma de la muestra con pipeta. Sin embargo, ésta no fue posible porque el orificio del material volumétrico no fue lo suficientemente grande y se taponaba inmediatamente, por lo cual se utilizó una probeta de 10 ml.

Para determinar que los resultados que se obtuvieron con probetas no difieren significativamente, se propuso el cálculo de la Prueba de Fisher y los cálculos pertinentes sugeridos para el análisis de varianza. A continuación, en la tabla 24 se presentan los resultados:

Tabla 24. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	668,75	222,92	2,098	3,490
Dentro de grupos	12	1275,00	106,25		
Total	15	1943,75	129,58		

La Prueba F indicó que no existe diferencia significativa al utilizar probetas, de esta manera se pudo sugerir el uso de las mismas cuando las muestras tenían un alto contenido de sólidos que no son posibles de tomar con pipetas.

La tabla 25 muestra algunos cálculos adicionales realizados en el ANOVA

Tabla 25. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	10,3078
SL^2	29,1667
S_R	11,6369
$\%CV_r$	0,2028
$\%CV_R$	0,2289

El porcentaje del coeficiente de variación admitido por el laboratorio es del 5%, por lo tanto, los porcentajes obtenidos en el ensayo cumplen con las exigencias de la institución.

3.8. Análisis de varianza (ANOVA)

3.8.1. Análisis de varianza en la concentración de 15 mg/l

Las tablas 26 y 27 contienen la información obtenida en los análisis diarios de la concentración de 15 mg/l y los cálculos estadísticos fundamentales para el análisis de varianza respectivamente. Se analizó muestra del río Pita Sector del Molinuco.

Tabla 26. Resultados de las fortificaciones de 15 mg/l

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
15 ppm	R1	15,00	14,00	15,00	18,00
	R2	15,00	14,00	15,00	16,00
	R3	15,00	15,00	15,00	15,00
	R4	15,00	14,00	17,00	14,00

Tabla 27. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	15,00	14,25	15,50	15,75
Media General	15,13			
Desv. Estándar	0,0000	0,5000	1,0000	1,7078
Varianza	0,0000	0,2500	1,0000	2,9167

La tabla 28 muestra en cambio los resultados de la prueba de Fisher

Tabla 28. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	5,25	1,75	1,680	3,490
Dentro de grupos	12	12,5	1,04		
Total	15	17,75	1,18		

Con el cálculo de la prueba de Fisher se identificó que no existe diferencia significativa entre los resultados porque la F calculada es menor que la F crítica, por lo tanto, los datos proporcionados entre analistas son estadísticamente iguales.

Tabla 29. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	1,0206
SL²	0,1771
S_R	1,1040
%CV_r	6,7479
%CV_R	7,2990

Los porcentajes del coeficiente de variación, mostrados en la tabla 29, son superiores al valor permitido por la institución, tal como fue mencionado en los numerales 2.4.5. y 2.4.6. (5%), sin embargo, serán aceptados temporalmente por el cumplimiento de la prueba F empleada en la tabla 28 porque esta prueba muestra que los datos no difieren estadísticamente y hasta realizar el cálculo de la incertidumbre, el cual determinará si la concentración cumple con los requisitos para la validación.

Los ejemplos del cálculo del análisis de varianza se encuentran desarrollados en el ANEXO IV. Cálculos.

3.8.2. Análisis de varianza en la concentración de 30 mg/l

Tabla 30. Resultados de las fortificaciones de 30 mg/l

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
30 ppm	R1	28,00	29,00	29,00	30,00
	R2	28,00	27,00	31,00	30,00
	R3	29,00	30,00	30,00	31,00
	R4	28,00	31,00	30,00	30,00

Tabla 31. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	28,25	29,25	30,00	30,25
Media General	29,44			
Desv. Estándar	0,5000	1,7078	0,8165	0,5000
Varianza	0,2500	2,9167	0,6667	0,2500

Las tablas 30 y 31 muestran los datos recopilados de las repeticiones diarias de los análisis en las concentraciones de 30 mg/l y los cálculos para el análisis de varianza respectivamente. La muestra utilizada fue del río Pita Sector del Molinuco.

Tabla 32. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	9,69	3,23	3,163	3,490
Dentro de grupos	12	12,25	1,02		
Total	15	21,94	1,46		

La tabla 32 revela que los valores obtenidos para la prueba de Fisher tanto entre grupos como dentro de grupos no difieren apreciablemente ya que el F calculado es menor al F crítico demostrando que el método es preciso.

Tabla 33. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	1,0104
SL^2	0,5521
S_R	1,2542
$\%CV_r$	3,4322
$\%CV_R$	4,2604

Los porcentajes de los coeficientes de variación son menores al valor mencionado en la tabla 29, valor que demuestra que los datos que se han obtenido en los cuatro días son fiables.

3.8.3. Análisis de varianza en la concentración de 50 mg/l

Tabla 34. Análisis de las fortificaciones de 50 mg/l

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
50 ppm	R1	50,00	49,00	50,00	51,00
	R2	49,00	52,00	50,00	51,00
	R3	50,00	50,00	49,00	47,00
	R4	49,00	50,00	50,00	50,00

Tabla 35. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	49,50	50,25	49,75	49,75
Media General	49,81			
Desv. Estándar	0,5774	1,2583	0,5000	1,8930
Varianza	0,3333	1,5833	0,2500	3,5833

La tabla 34 presenta las lecturas diarias de las fortificaciones de 50 mg/l mientras que la tabla 35 contiene la información necesaria para calcular el análisis de varianza. La muestra proviene del río Pita en el sector de Santa Teresa.

Tabla 36. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	1,19	0,40	0,275	3,490
Dentro de grupos	12	17,25	1,44		
Total	15	18,44	1,23		

Al realizar el cálculo de la Prueba F se demostró que no es significativa la diferencia entre los resultados de las mediciones diarias al ser comparadas con la F crítica.

Tabla 37. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	1,1990
SL²	0,0000
S_R	1,1990
%CV_r	2,4069
%CV_R	2,4069

Los coeficientes de variación expresan que los datos son precisos y confiables ya que se encuentran por debajo del valor aceptable del laboratorio IAM-Q descrito con anterioridad.

3.8.4. Análisis de varianza en la concentración de 90 mg/l

Tabla 38. Análisis de las fortificaciones de 90 mg/l

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
90 ppm	R1	90,00	89,00	89,00	86,00
	R2	89,00	90,00	91,00	87,00
	R3	90,00	89,00	88,00	90,00
	R4	89,00	87,00	90,00	88,00

Tabla 39. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	89,50	88,75	89,50	87,75
Media General	88,88			
Desv. Estándar	0,5774	1,2583	1,2910	1,7078
Varianza	0,3333	1,5833	1,6667	2,9167

Las tablas 38 y 39 indican los datos registrados de los análisis diarios de la concentración de 90 mg/l los respectivos cálculos estadísticos para emplearlos en el análisis de varianza. La muestra que se utilizó en los ensayos proviene del río San Pedro en el Sector de la Bocatoma.

Tabla 40. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	8,25	2,75	1,692	3,490
Dentro de grupos	12	19,50	1,63		
Total	15	27,75	1,85		

Mediante la prueba de Fisher se comprobó que no existe diferencia significativa entre los datos entre grupos y dentro de grupos en la concentración de 90 mg/l porque el valor del F calculado es menor con respecto al F crítico.

Tabla 41. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	1,2748
SL²	0,2813
S_R	1,3807
%CV_r	1,4343
%CV_R	1,5535

A partir de los resultados obtenidos y mostrados en la tabla 41 se observó que la precisión del método es alta porque los coeficientes de variación se encuentran por debajo del 5% exigido por el laboratorio.

3.8.5. Análisis de varianza en la concentración de 200 mg/L

Tabla 42. Análisis de las fortificaciones de 200 mg/L

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
200 ppm	R1	198,00	197,00	201,00	199,00
	R2	199,00	200,00	199,00	197,00
	R3	198,00	196,00	199,00	196,00
	R4	197,00	198,00	198,00	199,00

Tabla 43. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	198,00	197,75	199,25	197,75
Media General	198,19			
Desv. Estándar	0,8165	1,7078	1,2583	1,5000
Varianza	0,6667	2,9167	1,5833	2,2500

Las tablas 42 y 43 registran los valores de los análisis de los cuatro días de la concentración de 200 mg/l y los cálculos de media, desviación y varianza para el análisis de varianza. Las fortificaciones se realizaron con muestras del río San Pedro en el Sector de Amaguaña.

Tabla 44. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	6,1875	2,0625	1,112	3,490
Dentro de grupos	12	22,2500	1,8542		
Total	15	28,4375	1,8958		

La Prueba F indica que no se aprecia diferencia significativa entre los resultados de los ensayos realizados en los cuatro días al obtener un F menor a la F crítica a partir de los cálculos entre grupos y dentro de grupos.

Tabla 45. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	1,3617
SL^2	0,0521
S_R	1,3807
$\%CV_r$	0,6871
$\%CV_R$	0,6966

En la tabla se identifica que los porcentajes del coeficiente de variación son menores al 5% del valor límite exigido por el laboratorio, cumpliendo de esta manera con los requisitos para la validación del método.

3.8.6. Análisis de varianza en la concentración de 500 mg/L

Tabla 46. Resultados de los análisis en la concentración de 500 mg/L

Concentración	Código	Días (lecturas en ppm)			
		1	2	3	4
500 ppm	R1	500,00	498,00	494,00	500,40
	R2	504,00	503,20	498,00	498,00
	R3	502,00	498,40	494,00	502,80
	R4	501,00	503,60	500,00	496,80

Tabla 47. Cálculo de media, desviación estándar y varianza

Media	501,75	500,80	496,50	499,50
Media General	499,64			
Desv. Estándar	1,7078	3,0111	3,0000	2,6608
Varianza	2,9167	9,0667	9,0000	7,0800

Las tablas 46 y 47 muestran los resultados de los análisis de los sólidos suspendidos totales en la concentración de 500 ppm y los cálculos estadísticos aplicados en el análisis de varianza respectivamente. En estos ensayos se aplicó únicamente estándar porque las muestras que llegaron al laboratorio durante el proyecto no cumplían con la concentración mínima para la fortificación.

Tabla 48. Prueba de Fisher

Origen de la varianza	Grados de libertad	Suma de Diferencias Cuadráticas	Diferencias Cuadráticas Medias	F calculada	F crítica
Entre grupos	3	62,7075	20,9025	2,979	3,490
Dentro de grupos	12	84,1900	7,0158		
Total	15	146,8975	9,7932		

Al aplicar la Prueba de Fisher mostrado en la tabla 48 se observa que los resultados de sólidos en la concentración de 500 mg/l no difieren significativamente debido a que la F calculada es menor con respecto a la F crítica.

Tabla 49. Cálculos adicionales para la precisión del ANOVA

S_r	2,6487
SL²	3,4717
S_R	3,2384
%CV_r	0,5301
%CV_R	0,6482

Los porcentajes del coeficiente de variación en la concentración de 500 mg/l, mostrados en la tabla 49, comprueban que la dispersión de los datos es mínima y que cumple con el valor establecido por el laboratorio IAM-Q para validaciones.

3.9. Porcentajes de recuperación del ANOVA

3.9.1. Porcentaje de recuperación en la concentración de 15 mg/L

Tabla 50. Porcentaje de recuperación parcial y total de 15mg/l

Concentración de la muestra	Código de la fortificación	Concentración de la fortificación	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
8	EM88A	15,00	100,00	101,25
8	EM88B	15,00	100,00	
6	EM88C	15,00	100,00	
6	EM88D	15,00	100,00	
1	15 P1.1	14,00	92,86	
1	15 P1.2	14,00	92,86	
1	15 P1.3	15,00	100,00	
1	15 P1.4	14,00	92,86	
8	EM88A'	15,00	100,00	
8	EM88B'	15,00	100,00	
5	EM88C'	15,00	100,00	
5	EM88D'	17,00	120,00	
1	15 P1.1'	18,00	121,43	
1	15 P1.2'	16,00	107,14	
1	15 P1.3'	15,00	100,00	
1	15 P1.4'	14,00	92,86	

Los porcentajes de recuperación (tabla 50) varían en función de la concentración de la muestra, es por ello que se observa diferencias entre porcentajes.

En algunas concentraciones el porcentaje supera el 20%, razón por la cual el total es mayor al 100%.

3.9.2. Porcentaje de recuperación en la concentración de 30 mg/L

Tabla 51. Porcentaje de recuperación parcial y total de 30 mg/L

Concentración de la muestra	Código de la fortificación	Concentración de la fortificación	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
1	EM82A	28,00	93,10	98,00
1	EM82B	28,00	93,10	
1	EM82C	29,00	96,55	
1	EM82D	28,00	93,10	
3	30 P1.1	29,00	96,30	
3	30 P1.2	27,00	88,89	
2	30 P1.3	30,00	100,00	
2	30 P1.4	31,00	103,57	
3	EM82A'	29,00	96,30	
3	EM82B'	31,00	103,70	
4	EM82C'	30,00	100,00	
4	EM82D'	30,00	100,00	
2	30 P1.1'	30,00	100,00	
2	30 P1.2'	30,00	100,00	
0	30 P1.3'	31,00	103,33	
0	30 P1.4'	30,00	100,00	

Los porcentajes de recuperación en la concentración de 30 ppm (tabla 51) en su mayoría con cercanos al 100%.

Sin embargo, existen valores inferiores al 90% que provocan una disminución en el porcentaje total debido a que la concentración que se obtuvo con la fortificación es la más baja del total de los datos y el cálculo en el porcentaje de recuperación al añadir el estándar tiende a ser menor al recuperar menos concentración de sólidos

3.9.3. Porcentaje de recuperación en la concentración de 50 mg/L

Tabla 52. Porcentaje de recuperación parcial y total de 50 mg/L

Concentración de la muestra	Código de la fortificación	Concentración de la fortificación	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
25	EM87A	50,00	100,00	99,22
25	EM87B	49,00	96,00	
26	EM87C	50,00	100,00	
26	EM87D	49,00	95,83	
16	50 P1.1	49,00	97,06	
16	50 P1.2	52,00	105,88	
15	50 P1.3	50,00	100,00	
15	50 P1.4	50,00	100,00	
24	EM87A'	50,00	100,00	
24	EM87B'	50,00	100,00	
26	EM87C'	49,00	95,83	
26	EM87D'	50,00	100,00	
14	50 P1.1'	51,00	102,78	
14	50 P1.2'	51,00	102,78	
15	50 P1.3'	47,00	91,43	
15	50 P1.4'	50,00	100,00	

Los valores registrados de los porcentajes de recuperación diarios (tabla 52) reflejan que la pérdida de concentración es mínima, además, al trabajar con muestras de bajo contenido de sólidos mejoran considerablemente los porcentajes de recuperación.

3.9.4. Porcentaje de recuperación en la concentración de 90 mg/L

Tabla 53. Porcentaje de recuperación parcial y total de 90 mg/L

Concentración de la muestra	Código de la fortificación	Concentración de la fortificación	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
60	EM97A	90,00	100,00	96,36
60	EM97B	89,00	96,67	
56	EM97C	90,00	100,00	
56	EM97D	89,00	97,06	
54	90 P1.1	89,00	97,22	
54	90 P1.2	90,00	100,00	
54	90 P1.3	89,00	97,22	
54	90 P1.4	87,00	91,67	
51	EM97A'	89,00	97,44	
51	EM97B'	91,00	102,56	
58	EM97C'	88,00	93,75	
58	EM97D'	90,00	100,00	
61	90 P1.1'	86,00	86,21	
61	90 P1.2'	87,00	89,66	
64	90 P1.3'	90,00	100,00	
64	90 P1.4'	88,00	92,31	

El porcentaje de recuperación total (tabla 53) se ve afectado por los parciales que tienen valores inferiores al 90% de recuperación a pesar de alcanzar concentraciones cercanas al valor esperado.

3.9.5. Porcentaje de recuperación en la concentración de 200 mg/L

Tabla 54. Porcentaje de recuperación parcial y total de 200 mg/L

Concentración de la muestra	Código de la fortificación	Concentración de la fortificación	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
170	EM92A	198,00	93,33	90,5
170	EM92B	199,00	96,67	
184	EM92C	198,00	87,50	
184	EM92D	197,00	81,25	
190	200 P1.1	197,00	70,00	
178	200 P1.2	200,00	100,00	
178	200 P1.3	196,00	81,82	
178	200 P1.4	198,00	80,00	
175	EM92A'	201,00	104,00	
175	EM92B'	199,00	96,00	
182	EM92C'	199,00	94,44	
182	EM92D'	198,00	88,89	
168	200 P1.1'	199,00	96,88	
168	200 P1.2'	197,00	90,63	
173	200 P1.3'	196,00	85,19	
190	200 P1.4'	199,00	90,00	

El valor total del porcentaje de recuperación (tabla 54) es bajo con respecto a los de las demás concentraciones, esto se debe a que se utilizó muestras con valores de sólidos cercanas al valor esperado.

3.9.6. Porcentaje de recuperación en la concentración de 500 mg/L

Tabla 55. Porcentaje de recuperación parcial y total de 500 mg/L

Código de la muestra	Concentración de la muestra	Porcentajes de recuperación	Porcentaje de recuperación total
EM500A	504,00	100,8	98,91
EM500B	502,00	100,4	
EM500C	501,00	100,2	
EM500D	500,00	100	
ST500A	494,00	98,8	
ST500B	489,20	97,84	
ST500C	493,60	98,72	
ST500D	492,00	98,4	
EM500A'	498,00	99,6	
EM500B'	494,00	98,8	
EM500C'	494,00	98,8	
EM500D'	500,00	100	
ST500A	487,20	97,44	
ST500B	484,80	96,96	
ST500C	486,00	97,2	
ST500D	496,80	99,36	

En esta concentración se trabajó únicamente con estándar, razón por la cual el cálculo del porcentaje de recuperación es diferente con respecto a las concentraciones anteriores (ver ANEXO IV, ecuación 2). (Tabla 55)

3.10. Incertidumbre de la medida

La estimación de la incertidumbre de la medida se realizó en relación a los aspectos mencionados en la figura 1. Los resultados de la incertidumbre por concentración se muestran en la figura 2:

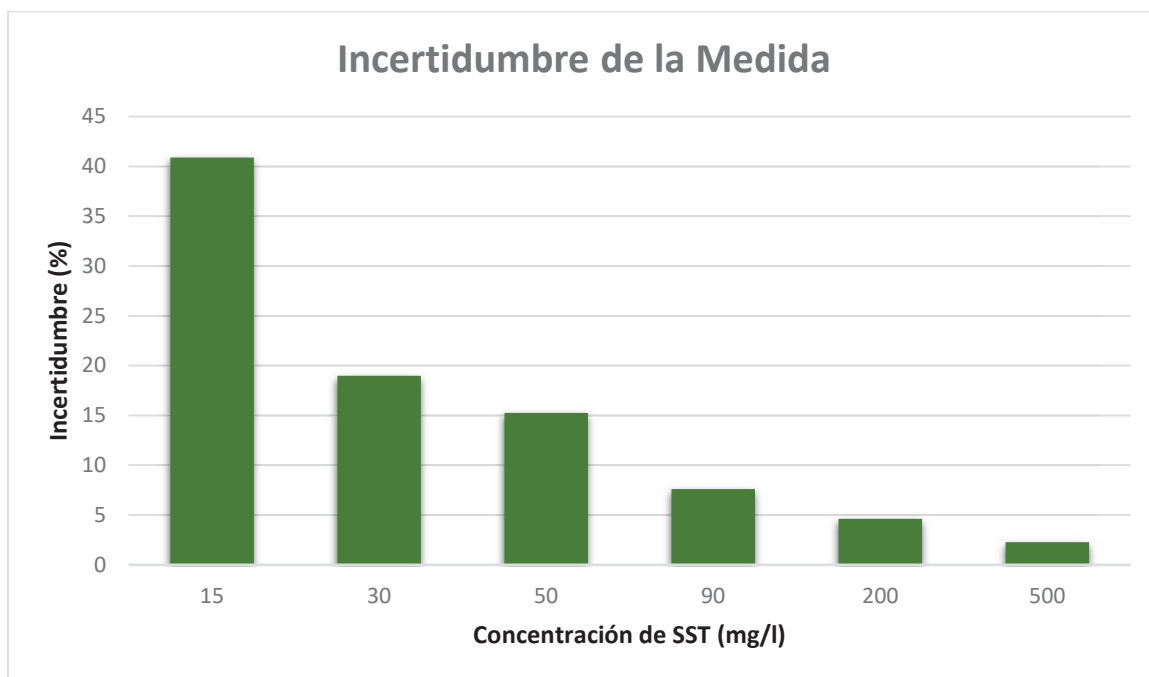


Figura 2. Gráfico de barras de la incertidumbre

En el eje de las abscisas se ubican las concentraciones en mg/l y en el eje de las ordenadas se encuentran las incertidumbres de la medición expresadas en porcentaje.

La concentración de 15 ppm se descartó de la validación debido a que no cumple con el valor establecido por el laboratorio que es de 30%. Uno de los factores que afectó el resultado fue la concentración de la solución madre porque dentro de la validación se preparó estándar de 1000 ppm, este valor resultó ser muy alto para una concentración baja. Además, como se mencionó anteriormente en el numeral 3.8.1, en que se aceptaba temporalmente el valor por el cumplimiento de la prueba F, al calcular la incertidumbre en dicha concentración se ha demostrado que el coeficiente de variación de reproducibilidad es uno de los factores que interviene en el incremento de este valor.

3.11. Criterios de aceptación o rechazo

Estos criterios permiten ejecutar los controles de calidad del método y provienen del análisis de varianza en todos los niveles de concentración considerados para la validación que en este caso son de 30, 50, 90, 200 y 500 mg/l.

Los criterios más importantes son:

3.11.1. Veracidad

La veracidad proviene de los porcentajes de recuperación calculados en la validación manteniendo el rango establecido en el punto 2.4.4 que es $90 \leq \%R \leq 110$.

3.11.2. Precisión

Para la precisión del método es importante mantener los límites de repetibilidad y reproducibilidad que se pueden observar en las tablas 56 y 57:

Tabla 56. Límites de repetibilidad al 95%

RANGO	LÍMITE DE REPETIBILIDAD, $r_{95\%}$
30-50	1,7
51-90	1,8
91-499	1,9
>500	6

Tabla 57. Límites de reproducibilidad al 95%

RANGO	LÍMITE DE REPRODUCIBILIDAD, $R_{95\%}$
30-50	1,8
51-90	2,0
91-499	2,0
>500	6,8

Los límites de repetibilidad y reproducibilidad permiten mantener un control sobre el método. Estos límites provienen de los coeficientes de repetibilidad y reproducibilidad calculados en el análisis de varianza, los cuales se encuentran expresados de manera adimensional y para el control requieren estar en mg/l. En las tablas 56 y 57 se aprecia que en las concentraciones superiores a 500 existe un límite de 6 a 6,8 provocado por la captación de humedad por el filtro con alto contenido de sólidos.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- Se debe mantener un tiempo de succión después de haber filtrado la muestra para garantizar la eliminación de los sólidos disueltos que puedan quedarse por la obturación del filtro.
- Al mantener una agitación a velocidad media para la toma de la alícuota se obtienen resultados reales porque se mantiene una homogenización continua en la que los sólidos se distribuyen uniformemente.
- Al tratarse de un método gravimétrico no aplica la determinación de límite de detección al igual que el límite de cuantificación porque no se utiliza blancos para la obtención de la concentración final del analito deseado.
- El límite de cuantificación para esta validación es de 30 ppm porque cumple con las exigencias del laboratorio.
- El rango de trabajo que se encuentra bajo los estándares de calidad de la institución es: 30, 50, 90, 200 y 500 mg/l.
- La linealidad no se aplica en métodos gravimétricos debido a que el método trabaja con una variable que es el peso inicial y final del filtro.
- Se determinó que el método no posee una sensibilidad significativa porque al realizar el análisis se encuentran presentes otros contaminantes y no alteraron los resultados de los ensayos.
- Es importante mantener una homogenización continua de la muestra y del estándar para evitar pérdidas considerables de concentración en la preparación de las fortificaciones.
- El procedimiento específico de ensayos contempla las consideraciones más importantes del análisis de sólidos suspendidos totales.
- El volumen ideal para la obtención de la concentración de sólidos suspendidos totales es de 100 ml. Sin embargo, cuando la carga contaminante es elevada se puede utilizar menor volumen.
- El material volumétrico utilizado generalmente es la pipeta volumétrica, pero en casos en que la cantidad de sólidos sea excesiva y no pueda ser tomada con la pipeta se puede utilizar una probeta.
- Los porcentajes del coeficiente de variación en la concentración de 15 ppm tanto de repetibilidad y reproducibilidad son de 6,7479 y 7,2990 respectivamente, valores que no cumplen con el valor permitido por el laboratorio, razón por la cual se descarta esta concentración para la validación del método.

- Los coeficientes de variación en las concentraciones de 30, 50, 90, 200 y 500 mg/l se encuentran dentro del 5% establecido por la institución.
- Los porcentajes de recuperación en la concentración de 200 ppm se ven afectados por el uso de muestras con valores de sólidos próximos al valor esperado.
- La incertidumbre de la medida en la concentración de 15 mg/l es muy alta debido a que en bajas concentraciones el error en la medida aumenta especialmente por el estándar utilizado.
- El procedimiento específico de ensayo se redactó una vez finalizada la validación del método.
- Actualmente el procedimiento es utilizado en el laboratorio de la Secretaría de Ambiente bajo los parámetros establecidos en el proceso de validación del método gravimétrico.
- La variación de los resultados con respecto a diferentes analistas es menor porque el método es robusto.

4.2. Recomendaciones

- ✓ Mantener el equipo de filtración tapado para que las impurezas del ambiente no obstruyan el mismo
- ✓ Asegurar que al armar el equipo de filtración las uniones se encuentren completamente selladas debido a que si no se cumple con ello se puede tener complicaciones con la filtración
- ✓ Realizar la limpieza y verificación de la balanza previa a su uso para evitar interferencias en el pesaje por la presencia de residuos de reactivos
- ✓ Eliminar el agua del desecante periódicamente a fin de proteger al filtro de que capte humedad hasta el momento de su pesaje
- ✓ Mantener una homogenización continua de las muestras y de los estándares en la preparación de las fortificaciones
- ✓ Trabajar con muestras que no contengan una cantidad de sólidos cercanas al valor esperado que puedan afectar considerablemente los porcentajes de recuperación
- ✓ Se sugiere repetir las fortificaciones de 200 ppm para mejorar los porcentajes de recuperación aplicando muestras con menores concentraciones a las utilizadas
- ✓ Para disminuir la incertidumbre en la concentración de 15 mg/l es recomendable trabajar con una concentración con un factor de dilución menor
- ✓ Validar los métodos de análisis de los diferentes tipos de sólidos a fin de proporcionar una mejor calidad en los resultados.
- ✓ Mejorar la metodología del muestreo para evitar interferencias con los resultados de los ensayos de los diferentes parámetros. Lo cual se obtendrá con la validación del respectivo procedimiento de toma de muestras.
- ✓ Utilizar una solución madre de menor concentración para la fortificación en el nivel de 15 mg/l a fin de disminuir el porcentaje de incertidumbre

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. (2012). Total Suspended Solids Dried at 103-105°C. En *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (págs. 2-66). España: Diaz de Santos.
2. Dávila, M. (2009). Validación de los métodos dco, dco5 y sólidos suspendidos totales en el análisis de aguas residuales para el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de pereira. Pereira.
3. Eurachem. (2016). *La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos. Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados*. España: Eurolab.
4. Instituto de Salud Pública Chile. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago.
5. Luzardo, M. (2011). *Analítica UNEXPO*. Obtenido de Química Analítica para Ingenieros Químicos: <https://analiticaunexpo.files.wordpress.com/2011/11/gravimetria.pdf>
6. Molina, J. (2012). *Universidad de Coruña*. Obtenido de Análisis gravimétrico: determinación de sólidos: ftp://ceres.udc.es/Master_en_Ingenieria_del_Agua/master%20antiguo_antes%20del%202012/Segundo_Curso/Tecnicas_Experimentales_de_Calidad_de_Agua/LIS A/Tema_SOLIDOScenizas_090108.pdf
7. Obregón, C. (Febrero de 2016). *Universidad de la Guajira*. Obtenido de Protocolo para la determinación de sólidos suspendidos totales secados a 103°C - 105°C: <http://sigug.uniguajira.edu.co/sigug/pdf/PROTOCOLOS/GL-PL-09.%20PROTOCOLO%20S%C3%93LIDOS%20SUSPENDIDOS%20TOTALES%20A%20%20103-105%C2%B0C.pdf>
8. Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito. (2010). *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos*. Nueva York: Naciones Unidas.
9. Pértega, S. (2004). Asociación de variables cualitativas: El test exacto de Fisher y el test de McNemar. Coruña, España: Cuadernos de atención primaria.
10. Secretaría de Ambiente. (10 de Octubre de 2019). Norma Técnica para Control de Descargas Líquidas (NT002). *Oedenanza Metropolitana 138*. Quito, Pichincha, Ecuador.

11. Servicio de Acreditación Ecuatoriano. (24 de Junio de 2015). Criterios Generales para la Acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración. Quito, Pichincha, Ecuador.
12. Skoog, D. (2011). *Principios de Análisis Instrumental*. México D.F.: Cengage Learning.
13. Toasa, F. (2012). Validación de los Métodos de Ensayo para Fenoles, Tensoactivos, Sólidos Suspendidos Y Total de Sólidos Disueltos (TDS). Quito, Pichincha , Ecuador.
14. Vega, G. (2011). *Cofrepis*. Obtenido de Criterios para la Validación de Métodos Físico Químicos: <http://www.cofepris.gob.mx/TyS/Documents/TercerosAutorizados/cvfq032011.pdf>

ANEXOS

ANEXO I. Norma Técnica para el control de descargas líquidas. Anexo I. Tabla A1.

ANEXO 1
TABLA No. A1. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES POR CUERPO RECEPTOR

PARÁMETROS	EXPRESADO COMO	UNIDAD	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE	
			Alcantarillado	Cauce de agua
Aceites y grasas	A y G	mg/l	70	30
Explosivos e inflamables	Sustancias	mg/l	Cero	
Alquil Mercurio		mg/l	No detectable	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5,0	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1	0,1
Bario	Ba	mg/l		2,0
Boro	B	mg/l		2,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02	0,02
Cianuro Total	CN ⁻	mg/l	1,0	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5	0,5
Cloroformo	Ext. carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1	0,1
Cloruros	Cl ⁻	mg/l		1000
Cobre	Cu	mg/l	1,0	1,0
Cobalto Total	Co	mg/l	0,5	0,5
Coliformes Fecales	NMP	NMP/100 ml		Remoción->al 99,9%
Color real	Color real	Unidades Pt-Co		*Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2	0,2
Cromo Hexavalente	Cr ^{VI}	mg/l	0,5	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	170	100
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	350	160
Dicloroetileno	Expresada como Dicloroetileno	mg/l	1,0	
Estaño	Sn	mg/l		5,0
Fluoruros	F	mg/l		5,0
Fósforo Total	P	mg/l	15	10
Hierro	Fe	mg/l	25	10
Hidrocarburos Totales	TPH	mg/l	20	10
Materia flotante	Visible	-	Ausencia	Ausencia
Manganeso	Mn	mg/l	10,0	2,0
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01	0,005
Níquel	Ni	mg/l	2,0	2,0
Nitrógeno amoniacal	N	mg/l		30
Nitrógeno Total	N	mg/l	60,0	50,0
Compuestos Organoclorados	Organoclorados Totales	mg/l	0,05	0,05
Organofosforados	Especies Totales	mg/l	0,1	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,5	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,5	0,2
Potencial de hidrógeno***	pH	—	6-9	6-9
Selenio	Se	mg/l	0,5	0,1
Sulfuros	S	mg/l	1,0	0,5
Sólidos Suspendidos	SS	mg/l	100	80
Sólidos Suspendidos Totales	SST	mg/l	120	100
Sólidos Totales	ST	mg/l	1200	1200
Sólidos Sedimentables	SSE	ml/l	20,0	

ANEXO II. Certificados de análisis

1. Certificados de análisis del almidón grado analítico

Certificate of Analysis

Page 1 of 1



1 Reagent Lane
Fair Lawn, NJ 07410
201.796.7100 tel
201.796.1329 fax

Certificate of Analysis

Fisher Scientific's Quality System has been found to conform to Quality Management System Standard ISO9001:2008 standard by SAI Global Certificate Number CERT - 0064970

This is to certify that units of the lot number below were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Fisher Scientific expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Certain products (USP/FCC/NF/EP/BP/JP grades) are sold for use in food, drug, or medical device manufacturing. Fisher does not claim regulatory coverage under 21 CFR nor maintain DMF's with the FDA. The following are the actual analytical results obtained:

Catalog Number	S516	Quality Test / Release Date	4/3/2015
Lot Number	148069		
Description	STARCH, SOLUBLE, A.C.S.		
Country of Origin	India	* Suggested Retest Date	Apr-2020
Chemical Origin	Organic - Plant		
BSE/TSE Comment	This material is derived from plant material. Therefore, there should be no issue with BSE/TSE.		
Chemical Comment	This material is a soluble starch derived from the potato.		

Result name	Units	Specifications	Test Value
APPEARANCE		REPORT	Fine, white powder
IDENTIFICATION	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST
IGNITION RESIDUE	%	<= 0.4	0.30
PH OF A 2% SOLUTION	%	Inclusive Between 5 - 7	6.0
SENSITIVITY	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST
SOLUBILITY	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST



Edgar E. Hane

Lab Manager Fair Lawn

Note: The data listed is valid for all package sizes of this lot of this product, expressed as a extension of this catalog number listed above. If there are any questions with this certificate, please call Chemical Services at (800) 227-6701.
*Based on suggested storage condition.

2. Certificado de análisis del MRC de sólidos

Certificate of Analysis

Residue in Water - QC

*Certified
Reference
Material*

Product ID QC1050-1.5G

Lot LRAB1389

Expiration Date December 31, 2019

Storage Conditions Store at room temperature

Analyte	Units	Certified ^{1,4} Value	k ⁵	Standard ² Deviation	Acceptance ³ Interval
Total Solids (TS)	mg/L	351 ± 6.09	2.00	18.6	314 to 388
Total Dissolved Solids at 180°C (TDS)	mg/L	267 ± 4.90	2.00	16.6	234 to 300
Total Suspended Solids, Non-Filterable Residue (TSS)	mg/L	83.0 ± 0.783	2.00	3.50	76.0 to 89.9

Sample Information

DESCRIPTION

- This QC sample is a solid concentrate.
- The matrix for this sample is NaCl.

SAMPLE PREPARATION

- 1) Partially fill a 1000-mL volumetric flask with reagent-grade water.
- 2) Open container QC1050-1.5G and transfer entire contents to volumetric flask.
- 3) Transfer to the volumetric flask using a glass funnel.
- 4) Rinse the vial, cap and funnel with reagent-grade water and transfer to volumetric flask.
- 5) Fill the volumetric flask to volume (1000 mL) and mix by inverting the flask 10 times.
- 6) Allow sample to rest for 10 minutes and invert 10 more times.
- 7) Immediately after the second set of inversions, rapidly measure a 500-mL aliquot into a graduated cylinder by repetitively mixing and pouring so as not to allow solids to settle in the flask before the transfer is complete. The sample is now ready for immediate analysis.

Filter this 500-mL aliquot and determine the analytes according to the chosen method(s).
Remember to correct back to 1000-mL.



1 Certified value - based on the robust mean of round robin, interlaboratory study and analytically verified by RTC with associated uncertainties from the preparation and analytical procedures.

2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.

3 Acceptance limits are based on Interlaboratory Study Results. These ranges are recommendations only.

4 Ucm - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies. The mathematical representation of the Ucm calculation is as follows:

$$U_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{homogeneity}^2 + u_{stability}^2}$$

5 k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. **Confidence interval = 95%**

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2005 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.0001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See Instructions for minimum sub-sample size.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2005 (AClass Cert AT-1467) and ISO GUIDE 34:2009 (AClass Cert AR-1470).



Robert O'Brien - QC Supervisor



Mark Pooler - QA Supervisor

Certification Date April 20, 2016
Version 3428-4202016

WP13-1

ANEXO III. Cálculos

Ecuación 1. Concentración de SST

$$[]SST = \frac{P_f - P_i}{V} * 1000000$$

Dónde:

[]SST: Concentración de sólidos suspendidos totales (mg/L)

P_f : Peso del filtro con la muestra filtrada (g)

P_i : Peso del filtro lavado (g)

V: Volumen de la muestra (mL)

Ejemplo de cálculo

$$[]SST = \frac{P_f - P_i}{V} * 1000000$$
$$[]SST = \frac{0,1005 - 0,0907}{500} * 1000000$$
$$[]SST = 19,6 \text{ mg/L}$$

Ecuación 2. Porcentaje de recuperación sin fortificación

$$\%R = \frac{\text{Concentración obtenida}}{\text{Concentración esperada}} * 100$$

Ejemplo de cálculo

$$\%R = \frac{19,6}{20} * 100$$
$$\%R = 98\%$$

Ecuación 3. Porcentaje de recuperación con muestras fortificadas

$$\%R = \frac{\text{Concentración de la fortificación} - \text{Concentración de la muestra}}{\text{Concentración añadida}} * 100$$

Ejemplo de cálculo

$$\%R = \frac{15 - 8}{7} * 100$$
$$\%R = 100\%$$

Ecuación 4. Media de los resultados

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Dónde:

\bar{x} : Media de los resultados

x_i : Valores del grupo de datos

n : Número de datos

Ejemplo de cálculo

$$\bar{x} = \frac{15 + 15 + 15 + 15}{4}$$
$$\bar{x} = 15 \text{ mg/L}$$

Ecuación 5. Desviación Estándar

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Ejemplo de cálculo

$$S = \sqrt{\frac{(15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2}{3}}$$
$$S = 0 \text{ mg/L}$$

Ecuación 6. Varianza

$$S^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Ejemplo de cálculo

$$S^2 = \frac{(15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2}{3}$$
$$S^2 = 0 \text{ mg/L}$$

Ecuación 7. Prueba estadística de Fisher

$$\text{Prueba } F = \frac{S^2_1}{S^2_2}$$

Dónde:

S^2_1 : Varianza mayor

S^2_2 : Varianza menor

Ejemplo de cálculo

$$\text{Prueba } F = \frac{4}{1,3333}$$

Prueba F = 3

Ecuación 8. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Entre Grupos

$$SDC_B = \sum \# \text{ de observaciones } (\text{Promedio de las lecturas} - \text{Promedio general})^2$$

Ejemplo de cálculo

$$SDC_B = 4 * ((15 - 15,13)^2 + (14,25 - 15,13)^2 + (15,5 - 15,13)^2 + (15,75 - 15,13)^2)$$
$$SDC_B = 5,25$$

Ecuación 9. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Entre Grupos

$$DCM_B = \frac{SDC_B}{\text{Grados de libertad entre grupos}}$$

Ejemplo de cálculo

$$DCM_B = \frac{5,25}{3}$$
$$DCM_B = 1,75$$

Ecuación 10. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Dentro de Grupos

$$SDC_W = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 (\text{Lecturas}_{ij} - \text{Promedio de las lecturas})^2$$

Ejemplo de cálculo

$$SDC_W = (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (15 - 15)^2 + (14 - 14,25)^2$$
$$+ (14 - 14,25)^2 + (15 - 14,25)^2 + (14 - 14,25)^2 + (15 - 15,5)^2$$
$$+ (15 - 1,55)^2 + (15 - 15,5)^2 + (17 - 15,5)^2 + (18 - 15,75)^2$$
$$+ (16 - 15,75)^2 + (15 - 15,75)^2 + (14 - 15,75)^2$$
$$SDC_W = 12,5$$

Ecuación 11. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Dentro de Grupos

$$DCM_W = \frac{SDC_W}{\text{Grados de libertad dentro de grupos}}$$

Ejemplo de cálculo

$$DCM_W = \frac{12,5}{11}$$
$$DCM_W = 1,04$$

Ecuación 12. Suma de Diferencia Cuadrática (SDC) Total

$$SDC_T = SDC_B + SDC_W$$

Ejemplo de cálculo

$$SDC_T = 5,25 + 12,5$$

$$SDC_T = 17,75$$

Ecuación 13. Diferencia Cuadrática Media (DCM) Total

$$DCM_T = \frac{SDC_T}{\text{Grados de libertad totales}}$$

Ejemplo de cálculo

$$DCM_T = \frac{17,75}{15}$$

$$DCM_T = 1,18$$

Ecuación 14. Prueba de Fisher en el ANOVA

$$\text{Prueba } F = \frac{DCM_B}{DCM_W}$$

Ejemplo de cálculo

$$\text{Prueba } F = \frac{1,75}{1,04}$$

$$\text{Prueba } F = 1,680$$

Ecuación 15. Desviación Estándar de repetibilidad

$$S_r = \sqrt{DCM_W}$$

Ejemplo de cálculo

$$S_r = \sqrt{1,04}$$

$$S_r = 1,0206$$

Ecuación 16. Precisión Intermedia

$$S_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{4}$$

Ejemplo de cálculo

$$S_L^2 = \frac{1,75 - 1,04}{4}$$

$$S_L^2 = 0,1771$$

Ecuación 17. Desviación Estándar de Reproducibilidad

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$$

Ejemplo de cálculo

$$S_R = \sqrt{1,0206^2 + 0,1771}$$
$$S_R = 1,1040$$

Ecuación 18. Coeficiente de Variación de repetibilidad

$$\%CV_r = \frac{S_r}{Promedio\ General} * 100$$

Ejemplo de cálculo

$$\%CV_r = \frac{1,0206}{15,13} * 100$$
$$\%CV_r = 6,7479$$

Ecuación 19. Coeficiente de Variación de Reproducibilidad

$$\%CV_R = \frac{S_R}{Promedio\ General} * 100$$

Ejemplo de cálculo

$$\%CV_R = \frac{1,1040}{15,13} * 100$$
$$\%CV_R = 7,2990$$

ANEXO IV. Registro Fotográfico

Estufa Memmert de temperatura máxima de 200 ° C



Desecador provisto con desecante



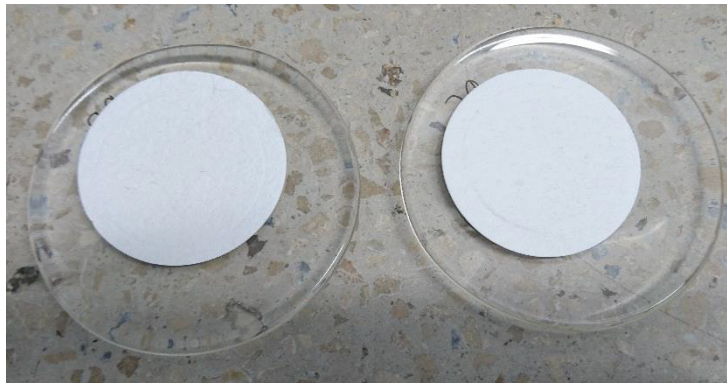
Balanzas analíticas EI-08-05 y EI-08-02



Equipo de filtración y plancha de agitación



Filtros de fibra de vidrio con porosidad de 2μ o menor



Material de Referencia Certificado (MRC) de sólidos



Solución de almidón grado analítico

