

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO Y MOLIBDENO EN EL AGUA POTABLE
DEL ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA S.A E.S.P. (amb)
MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

**LAURA JACQUELINE MOSCOSO PÉREZ
SILVIA JULIANA RODRÍGUEZ VARGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO Y MOLIBDENO EN EL AGUA POTABLE
DEL ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA S.A E.S.P. (amb)
MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN

**LAURA JACQUELINE MOSCOSO PÉREZ
SILVIA JULIANA RODRÍGUEZ VARGAS**

Trabajo de Grado para optar por el título de: Química

Director:

**JORGE ENRIQUE ÁVILA REYES
Químico, Esp. Química Ambiental**

Codirector:

**CARLOS MANUEL PARRA GOMEZ
Químico, Jefe Laboratorio de Control de Calidad Aguas, amb**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

A Dios;
por ser mi guía y por su bondad.

A mis padres Carlos y Jacqueline;
que con su amor, confianza y apoyo incondicional
me permitieron culminar con éxito esta etapa de mi vida.

A mis hermanos David y Diana;
que son mi modelo a seguir y por su cariño.

A mi familia por su colaboración

A Jhon Jairo;
por su cariño, paciencia,
comprensión y motivación constante.

Muchas gracias por todo

Laura

DEDICATORIA

A mi familia;
por ser la base fundamental
en la que se soportan mis sueños y anhelos.

A mi madre;
por su amor incondicional,
su ejemplo de tenacidad y firmeza
e inagotable paciencia.

A mis amigos;
por su confianza, su tiempo
y mis sonrisas.

A Jaime;
por su compañía
durante todos estos años.

A todos
Infinitas Gracias...

Juliana R

AGRADECIMIENTOS

Al Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (**amb**) por facilitar las instalaciones y equipos necesarios para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A Carlos Manuel Parra Gómez, Jefe Laboratorio de Control Calidad Aguas. Uriel Salomón Barragán, Supervisor de Calidad. Argemiro Arenas Ordoñez, Químico analista. Por su colaboración, orientación, soporte profesional, disponibilidad y amabilidad a lo largo de esta experiencia enriquecedora.

Al profesor Jorge Enrique Ávila Reyes, Especialista en Química Ambiental. Por su generoso aporte para nuestro crecimiento personal, profesional e intelectual, así como por su capacidad de guiar y dirigir nuestras ideas.

A todas aquellas personas que contribuyeron en el desarrollo de este trabajo de investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. MARCO TEÓRICO	26
1.1 ANTIMONIO Y MOLIBDENO	26
1.1.1 Generalidades	26
1.1.2 Historia	26
1.1.3 Usos	27
1.1.4 Presencia en sistemas biológicos	27
1.1.5 Vías de ingreso	27
1.1.6 Fuentes naturales y antropogénicas	28
1.1.7 Producción	30
1.1.7.1 Reserva mundial	31
1.1.8 Efectos	32
1.1.9 Antecedentes de contaminación	33
1.1.10 Marco legal	33
1.2 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	35
1.2.1 Generalidades de absorción atómica	35
1.2.2 Generación hidruros	36
1.2.2.1 Principio	37
1.2.3 Interferencias	37
1.2.3.1 Interferencias Químicas	37
1.2.3.2 Interferencias espectrales	38
1.2.4 Cuantificación	38
1.3 VALIDACIÓN	39
1.3.1 Validación interna	41

1.3.2	Parámetros de control de calidad analíticos	41
1.3.2.1	Exactitud	41
1.3.2.2	Veracidad	42
1.3.2.3	Precisión	42
1.3.2.4	Recuperación	43
1.3.2.5	Selectividad	43
1.3.2.6	Límite de detección (LD)	43
1.3.2.7	Límite de cuantificación	44
1.3.2.8	Linealidad	44
1.3.2.9	Sensibilidad	44
1.3.2.10	Incertidumbre	44
1.3.2.11	Carta de control analítico	45
1.3.3	Fuentes de incertidumbre	45
1.3.3.1	Pesada de la muestra de ensayo en la balanza	45
1.3.3.2	Medición de volumen	46
1.3.3.3	Dilución	47
1.3.3.4	Curva de calibración	48
1.3.4	Estimación de la incertidumbre	48
1.3.4.1	Combinación	48
1.3.5	Expresión de incertidumbre	49
1.3.6	Tipos de errores	49
1.3.6.1	Errores crasos o accidentales	49
1.3.6.2	Errores sistemáticos o determinados	49
1.3.6.3	Errores aleatorios o indeterminados	50
1.3.7	Aseguramiento de la confiabilidad de los resultados	50
1.3.8	Análisis estadístico de los resultados	50
2.	METODOLOGÍA	51
2.1	PREVALIDACIÓN	51
2.1.1	Revisión de Patrones y Reactivos	51

2.1.2 Revisión de Equipos	51
2.1.2.1 Espectrómetro de Absorción Atómica	52
2.1.2.2 Balanza analítica	52
2.1.2.3 pHmetro	52
2.1.3 Revisión de Material volumétrico	52
2.1.3.1 Verificación de material por contenido, tipo “In” y por vertido, tipo “Ex”	52
2.1.4 Toma, Preservación y Transporte	53
2.1.5 Revisión de procedimientos	53
2.1.5.1 Generalidad del método	53
2.1.5.2 Antimonio	54
2.1.5.3 Molibdeno	55
2.1.6 Parámetros de control de calidad analíticos	56
2.1.6.1 Límites analíticos	56
2.1.6.2 Intervalo Lineal.	57
2.1.6.3 Intervalo de validación	58
2.1.6.4 Curva de Calibración	58
2.1.6.5 Sensibilidad	60
2.1.6.6 Precisión	60
2.1.6.7 Veracidad	60
2.2 VALIDACIÓN INTERNA	60
2.2.1 Diseño experimental	60
2.2.1.1 Estudio de muestras de ensayo	61
2.2.1.2 Recuperación	61
2.2.2 Carta control	62
2.2.2.1 Exactitud	62
2.2.3 Estimación de la incertidumbre	62
2.2.3.1 Caracterización de las fuentes de incertidumbre	62
2.2.3.2 Cuantificación de la incertidumbre	67
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	70

3.1 PREVALIDACIÓN	70
3.1.1 Revisión de Patrones y Reactivos	70
3.1.2 Revisión de Equipos	71
3.1.2.1 Espectrómetro de Absorción Atómica	71
3.1.2.2 Balanza analítica	71
3.1.2.3 pHmetro	71
3.1.3 Revisión de Material volumétrico	71
3.1.3.1 Verificación de material por vertido, tipo “Ex”	72
3.1.3.2 Verificación de material por contenido, tipo “In”	74
3.1.4 Toma, Preservación y Transporte	75
3.1.5 Revisión de procedimientos	76
3.1.5.1 Antimonio	76
3.1.5.2 Molibdeno	77
3.1.6 Parámetros de control de calidad analíticos	78
3.1.6.1 Límites analíticos	78
3.1.6.2 Intervalo Lineal	81
3.1.6.3 Intervalo de validación	82
3.1.6.4 Curva de Calibración	82
3.1.6.5 Sensibilidad	85
3.2 VALIDACIÓN INTERNA	85
3.2.1 Diseño experimental	85
3.2.1.1 Antimonio	85
3.2.1.2 Molibdeno	89
3.2.2 Carta control	92
3.2.2.1 Antimonio	92
3.2.2.2 Molibdeno	95
3.2.2.3 Precisión	97
3.2.3 Cuantificación de la incertidumbre	97
3.2.3.2 Molibdeno	102

CONCLUSIONES	106
RECOMENDACIONES	109
BIBLIOGRAFÍA	110
ANEXOS	117

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Minerales de Antimonio	29
Tabla 1.2. Minerales de Molibdeno	29
Tabla 1.3. Producción Mundial de Antimonio	30
Tabla 1.4. Producción mundial de molibdeno	31
Tabla 1.5. Reservas Mundiales de Antimonio	31
Tabla 1.6. Reservas Mundiales de Molibdeno	32
Tabla 1.7. Nivel máximo aceptable para antimonio	34
Tabla 1.8. Nivel máximo aceptable para molibdeno	34
Tabla 2.1. Lista de Reactivos	51
Tabla 2.2. Bocatomas de las plantas de tratamiento	53
Tabla 2.3. Condiciones del equipo SHIMADZU AA-7000 Series para antimonio	55
Tabla 2.4. Condiciones del equipo SHIMADZU AA-7000 Series para molibdeno	56
Tabla 2.5. Preparación de patrones de antimonio	58
Tabla 2.6. Preparación de patrones de molibdeno	59
Tabla 2.7. Identificación de las fuentes de incertidumbre de antimonio	63
Tabla 2.8. Identificación de las fuentes de incertidumbre de molibdeno	66
Tabla 3.1. Reactivos necesarios para la validación de Sb	70
Tabla 3.2. Reactivos necesarios para la validación de Mo	71
Tabla 3.3. Calibración de material tipo "Ex" 0,5-4,0 ml	72
Tabla 3.4. Calibración de material tipo "Ex" 5,0-50 ml	73
Tabla 3.5. Calibración de material tipo "In" 25,0-500 ml	74
Tabla 3.6. Determinación de los límites analíticos para Sb	78
Tabla 3.7. Determinación de los límites analíticos para Mo	79

Tabla 3.8. Datos de la curva de calibración Sb	83
Tabla 3.9. Datos de la curva de calibración Mo	84
Tabla 3.10. Datos diseño experimental Sb	86
Tabla 3.11. Criterios estadísticos fundamentales para Sb	87
Tabla 3.12. Chequeo de la curva de calibración Sb	88
Tabla 3.13. Datos diseño experimental Mo	90
Tabla 3.14. Criterios estadísticos fundamentales para Mo	90
Tabla 3.15. Chequeo de la curva de calibración Mo	92
Tabla 3.16. Carta control Sb	93
Tabla 3.17. Carta Control Mo	95

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1.1. Partes fundamentales del espectrofotómetro de doble haz	36
Gráfica 1.2. Reducción de un haz de radiación por efecto de absorción	39
Gráfica 1.3. Representación de precisión y exactitud	43
Gráfica 2.1. Diagrama de Ishikawa para la determinación de antimonio.	63
Gráfica 2.2. Diagrama de Ishikawa para la determinación de molibdeno	66
Gráfica 3.1. Representación gráfica del error pipeta 2 ml	74
Gráfica 3.2. Representación gráfica del error matraz aforado 200 ml	75
Gráfica 3.3. Intervalo lineal para Sb	81
Gráfica 3.4. Intervalo lineal para Mo	82
Gráfica 3.5. Curva de calibración Sb	83
Gráfica 3.6. Curva de calibración Mo	84
Gráfica 3.7. Carta Control Sb	94
Gráfica 3.8. Carta Control Mo	96

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Densidad del agua en función de la temperatura	117
Anexo 2. Valores de la distribución de t student	118
Anexo 3. Manejo y Operación del Equipo de Absorción Atómica SHIMADZU 7000	119
Anexo 4. Manual de Procedimientos de Lavado y Secado del Material	128
Anexo 5. Instructivo de Utilización de Material de Referencia	130
Anexo 6. Formato Verificación de Volumen	134
Anexo 7. Instructivo de Toma, Preservación y Transporte de Muestras de Ensayo	136
Anexo 8. Fórmulas estadísticas fundamentales	142
Anexo 9. Certificado de mantenimiento preventivo equipo Absorción Atómica SHIMADZU AA-7000 Series	143
Anexo 10. Certificado de calibración de la balanza analítica	144
Anexo 11. Verificación de Material Volumétrico	145
Anexo 12. Condición de Operación del equipo de Absorción Atómica SHIMADZU AA-7000 Series para Sb	160
Anexo 13. Condición de Operación del equipo de Absorción Atómica SHIMADZU AA-7000 Series para Mo	162
Anexo 14. Intervalo de lineal de antimonio	164
Anexo 15. Curvas de Calibración de Sb y Mo	166

ABREVIATURAS

- ❖ **AA:** *Atomic Absorption* (Absorción atómica)
- ❖ **amb:** Acueducto Metropolitano de Bucaramanga
- ❖ **AMB:** Área Metropolitana de Bucaramanga
- ❖ **APHA:** *American Public Health Association*. (Asociación americana de salud publica)
- ❖ **AWWA:** *American Water Works Association*. (Asociación americana de trabajos del agua)
- ❖ **°C:** grados Celsius
- ❖ **cm³:** centímetro cúbico
- ❖ **conc:** concentrado
- ❖ **CV:** *Coefficient of Variation* (Coeficiente de variación)
- ❖ **ed.:** edición
- ❖ **EPA:** *Environmental Protection Agency* (Agencia de protección ambiental)
- ❖ **E.S.P:** Empresa de Servicio Público
- ❖ **et al.:** y otros
- ❖ **g:** gramos
- ❖ **HG:** *Hydride Generation* (Generación de hidruros)
- ❖ **HCV:** *Volatile Covalent Hydrides* (Hidruros covalentes volátiles)
- ❖ **IDEAM:** Instituto de Hidrología, Metrología y Estudios Ambientales de Colombia
- ❖ **IEC:** *International Electrotechnical Commission* (Comisión electrotécnica internacional)
- ❖ **ISBN:** *International Standard Book number*. (Número internacional normalizado que identifica cada libro).
- ❖ **ISO:** *International Organization for Standardization* (Organización internacional para la estandarización).
- ❖ **ISSN:** *International Standard Serial number*. (Número internacional normalizado que identifica cada título de publicación seriada)

- ❖ **IUPAC:** *International union of Pure and Applied Chemistry* (Unión internacional de química pura y aplicada)
- ❖ **Kg:** kilogramos
- ❖ **LCM:** Quantification Detection Limit (Límite de Cuantificación del método)
- ❖ **LD:** *Limit of detection* (Límite de detección)
- ❖ **LDI:** *Instrument Detection Limit* (Límite de detección instrumental)
- ❖ **LDM:** *Method Detection Limit* (límite de detección del método)
- ❖ **LD50:** *Median lethal dose* (Dosis letal media)
- ❖ **LOAEL:** *Lowest Observed Adverse Effect Level* (Nivel mínimo de efecto adverso observable)
- ❖ **mg:** miligramos
- ❖ **Mo:** molibdeno
- ❖ **MRC:** *Certified Reference Material* (Material de referencia certificado)
- ❖ **Mt:** *Million of Tone* (Toneladas métricas)
- ❖ **NOAEL:** *No observed adverse effect level* (Nivel sin efectos adversos observados)
- ❖ **no.:** número
- ❖ **NTC:** Norma Técnica Colombiana
- ❖ **OMS:** *World Health Organization.* (Organización Mundial de la Salud)
- ❖ **Op cit.:** obra citada
- ❖ **p.:** página
- ❖ **pág.:** página
- ❖ **p. ej.:** por ejemplo
- ❖ **ppb:** *parts per billion* (partes por billón)
- ❖ **s:** *Standar Deviation* (desviación estándar)
- ❖ **S.A:** **Sociedad Anónima**
- ❖ **Sb:** antimonio
- ❖ **Uexp:** *Uncertainty* (incertidumbre expandida)
- ❖ **Uc:** *Combined Uncertainty* (Incertidumbre combinada)

- ❖ **VIM:** *International Vocabulary of Metrology* (Vocabulario internacional de metrología)
- ❖ **vol.:** volumen
- ❖ **WPCF:** *Water Pollution Control Federation*. (Federación para el Control de la Polución de las Aguas)
- ❖ **µg:** microgramos

RESUMEN

TÍTULO: IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO Y MOLIBDENO EN EL AGUA POTABLE DEL ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA S.A E.S.P. (amb) MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA*

AUTOR: Laura Jacqueline Moscoso Pérez
Silvia Juliana Rodríguez Vargas**

PALABRAS CLAVES: Antimonio, Molibdeno, AA-HG, Validación interna, Incertidumbre.

DESCRIPCIÓN:

El agua es uno de los recursos naturales indispensables para la supervivencia del hombre; adicionalmente, esta debe satisfacer ciertos parámetros para que pueda ser considerada apta para el consumo humano. En Colombia por medio del decreto 1575 de 2007 y sus resoluciones reglamentarias se establecen las características físicas, químicas y microbiológicas que debe cumplir el agua potable para su suministro.

La determinación de antimonio y molibdeno se encuentra dentro de los criterios exigidos por la legislación colombiana; por esta razón, el amb requiere una metodología analítica confiable, donde la validación es el mecanismo que asegura dicha confianza, según lo establece la norma NTC ISO/IEC 17025:2005, "Requerimientos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Calibración y Ensayo".

Se realizó la validación en el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del amb* de las metodologías analíticas para la determinación de antimonio y molibdeno en el agua potable de las plantas de tratamiento de acuerdo a los lineamientos establecidos por el Instituto de Hidrología, Metrología y Estudios Ambientales (IDEAM) en la guía de estandarización de métodos analíticos. Se establecieron los parámetros de control de calidad analíticos tales como: exactitud, veracidad, precisión, recuperación, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, sensibilidad y carta de control analítico.

Los resultados obtenidos comprueban la pertinencia de las metodologías propuestas para la determinación de antimonio y molibdeno de acuerdo a las condiciones propias del laboratorio. Adicionalmente, con los resultados de las metodologías se estimó la incertidumbre.

* Pasantía de investigación.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jorge Enrique Ávila Reyes. Codirector: Carlos Manuel Parra Gómez.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF AN ANALYTICAL METHODOLOGY FOR DETERMINING ANTIMONY AND MOLYBDENUM IN THE METROPOLITAN ACUEDUCTS' POTABLE WATER FROM BUCARAMANGA S.A E.S.P (amb) BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*.

AUTOR: Laura Jacqueline Moscoso Pérez
Silvia Juliana Rodríguez Vargas**2

KEY WORDS: Antimony, Molybdenum, Internal validation, Uncertainty.

DESCRIPTION

Water is an essential natural resource for human survival, in addition, it must satisfy certain parameters that would be considered unfitted for human consumption. In Colombia, by Decree 1575 of 2007 and its regulatory resolutions there were establishing the physical, chemical and microbiological characteristics to be met by the potable water supply.

The determination of antimony and molybdenum are two of the required criteria by Colombian law, for this reason, amb requires reliable analytical methodologies, where the validation is the mechanism that secures the trust, as established by the NTC ISO / IEC17025:2005 norm "General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories."

Validation was made at the Laboratory for Quality Control of Water **amb** using analytical methodologies for the antimony and molybdenum determinations in the potable water treatment plants according to the guidelines established by the Hydrology, Metrology Institute, and environmental studies (IDEAM) in the guide of standardized analytical methods. Control quality of analytical parameters were established including exactly, veracity, precision, recovery, selectivity, detection limit, quantification limit, linearity, sensitivity and analytical control chart.

The results prove the relevance of the proposed methodologies for the antimony and molybdenum determination according to the own conditions in the laboratory. Additionally, with the results obtained uncertainty was estimated.

* Internship research.

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Jorge Enrique Ávila Reyes. Codirector: Carlos Manuel Parra Gómez.

INTRODUCCIÓN

El agua es el componente natural más afectado por los desechos de las actividades humanas. A su vez, esta contaminación genera perjuicios a quienes están en contacto con dichas aguas, debido al alto contenido de sustancias nocivas de origen natural o sintético.

Es por esto, que tanto entes gubernamentales como ambientales, se han interesado por estimar el impacto antrópico sobre los cuerpos de agua, por medio de evaluaciones de control de los parámetros físicos, químicos y microbiológicos. A partir de estos estudios se han obtenido parámetros estándar para el reconocimiento de aguas de óptima calidad [1] con el fin de lograr que los organismos encargados del suministro del agua cumplan a cabalidad con dichos estándares.

Las metodologías aplicadas para los controles de calidad analíticos son cada vez más sencillas y eficaces, sirviéndose de los avances tecnológicos en el área de la quimiometría y la química analítica, con el fin de asegurar la calidad del agua suministrada.

Según la normatividad colombiana (Decreto 1575 de 2007 y sus resoluciones reglamentarias) se han establecido los niveles permisibles de las sustancias contenidas en el agua potable. Es por esto, que las empresas que realizan el suministro de agua están obligadas a cumplir con los requisitos dispuestos en ella. Dentro de los parámetros exigidos está la determinación de Antimonio y Molibdeno. Por esta razón el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga S.A. E.S.P. (amb) sugirió la implementación de un procedimiento para la determinación de estos elementos en el agua que abastece a la población de Bucaramanga y su

Área Metropolitana y así cumplir con los criterios definidos por el Ministerio de la Protección Social[2].

Adicionalmente, es de vital importancia realizar un procedimiento de validación para garantizar que los resultados obtenidos con dichos procedimientos son confiables.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTIMONIO Y MOLIBDENO

1.1.1 Generalidades. El Antimonio y el Molibdeno son elementos químicos situados en la serie de los metaloides y los metales de transición, respectivamente. Se encuentran en la superficie terrestre en pequeñas concentraciones; a pesar de su baja solubilidad, también se presentan en el agua formando compuestos estables con átomos de oxígeno o azufre. Las características químicas del primero son: símbolo Sb, número atómico 51, peso atómico relativo 121,75 g/mol, densidad 6,7 g/cm³ (20°C), punto de ebullición 1637°C, punto de fusión 630 °C, estados de oxidación 3, 5 y configuración electrónica [Kr]4d¹⁰5s²5p³; mientras que las del segundo son: símbolo Mo, número atómico 42, peso atómico relativo 95,94 g/mol, densidad 10,2 g/cm³ (20°C), punto de ebullición 5560°C, punto de fusión 2610 °C, estados de oxidación 2, 3, 4, 5, 6, configuración electrónica [Kr]4d⁵5s¹[3].

1.1.2 Historia. El descubrimiento del antimonio se le otorga al alquimista alemán Basil Valenine, alrededor del siglo XV. Aunque en la antigüedad los egipcios emplearon la estibina (Sb₂S₃) como componente fundamental del maquillaje de ojos. Existen múltiples versiones acerca del significado de la palabra antimonio, según la etimología proviene del latín “anti” (miedo) y “mono” (solo) que hace alusión a su presencia en la naturaleza como compuesto.

El descubrimiento del molibdeno se le otorga al químico sueco Carl Wilhelm Scheele en el siglo XVIII. Sin embargo; en la antigüedad se empleó el azul de molibdeno (Mo₂O₅+MoO₃) como pigmento en las cavernas. Según la etimología el

origen de la palabra molibdeno proviene del griego “*molybdos*” que significa “como el plomo” debido a su similitud con este elemento [4].

1.1.3 Usos. El antimonio tiene múltiples aplicaciones, entre las que se encuentran: su uso como reactivo aclarador de vidrios y cerámicas, pigmento en la industria textil [5], aditivo en la producción de textiles y plásticos para hacerlos más resistentes al fuego [6] y en aleaciones para baterías de plomo, soldaduras y municiones [7].

El molibdeno es empleado como catalizador en la industria petrolera y de plásticos, en aleaciones de la industria aeronáutica para mejorar efectos de corrosión y temperatura, en la fabricación de acero especial [8]; como pigmento para tintas de impresión, pinturas y cerámicas [9] y algunos compuestos de molibdeno se usan como aditivo lubricante y fertilizantes [10].

1.1.4 Presencia en sistemas biológicos. El antimonio no es un elemento constituyente de ningún proceso metabólico natural, sin embargo el radioisótopo ^{125}Sb se ha utilizado como marcador para estudios metabólicos y bioquímicos [11]. El molibdeno es considerado un oligoelemento esencial, ya que forma parte de varias enzimas y cofactores indispensables en procesos metabólicos y ha sido asociado al proceso de fijación biológica del nitrógeno [12]. Adicionalmente, el molibdeno tiene la capacidad de combinarse con el azufre y adherirse a proteínas de alto peso molecular que actúan como quelantes de cobre ocasionando deficiencia de este en el organismo [13].

1.1.5 Vías de ingreso. El antimonio puede ingresar al organismo humano por ingesta de alimentos o agua que contengan este elemento, así como por vía cutánea e inhalación [14].

El molibdeno tiene como principal vía de ingreso, la ingesta de alimentos ricos en este elemento y en menor proporción, el consumo de agua en la que se encuentre presente [15].

De acuerdo con pruebas realizadas en animales in vitro se estipuló por la Organización Mundial de la Salud que la dosis letal de antimonio suministrado por vía oral en conejos es de LD₅₀: 115mg/Kg de peso corporal por día y en ratas es de LD₅₀: 600 mg/Kg de peso corporal por día; de igual manera, se estableció para el óxido de molibdeno (VI) por vía oral en ratas LD₅₀: 125 mg/Kg/d. Además, se estimó el nivel mínimo de observaciones de efectos adversos suministrado por vía oral en ratas para el antimonio LOAEL: 60 mg/kg/d y para el molibdeno LOAEL: 7,5 mg/kg/d y un Nivel sin efectos adversos observados suministrado por vía oral en ratas para el antimonio NOAEL: 15 mg/kg/d y para el molibdeno NOAEL: 2 mg/kg/d [15, 16].

1.1.6 Fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales aportan alrededor de un 41% en el contenido de antimonio en la corteza terrestre, distribuido de la siguiente forma: partículas del suelo que se dispersan en el aire (32,5%), volcanes (29,6%), aerosol de sal marina (23,3%) e incendios forestales (29,6%); el porcentaje restante lo aportan las fuentes antropogénicas, entre las que se encuentran: incineración de lodos de depuradora y de residuos, combustión de combustibles fósiles y la afinación de metales no ferrosos [6].

A pesar de la baja abundancia de antimonio en la naturaleza, se puede encontrar en estado libre y en diversos minerales como se muestra en la tabla 1.1, el mineral más común es la estibina [17]. En el agua este elemento se encuentra como un anión pentavalente Sb(OH)_6^- [7].

Tabla 1.1. Minerales de Antimonio

Clase	Especie	Composición
NATIVO	Antimonio	Sb
SULFUROS	Berthierita	Fe S Sb ₂ S ₃
	Estibina	Sb ₂ S ₃
	Livingstonita	Hg S 2Sb ₂ S ₃
SULFOSALES	Jamesonita	2Pb S ₁ Sb ₂ S ₃
	Boulangerita	5Pb S 2Sb ₂ S ₃
ÓXIDOS	Estibiconita	Sb ₃ O ₆ (OH)
	Cervantita	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅
	Kermesita	Sb ₂ S ₂ O
	Senarmontita	Sb ₂ O ₃

Fuente: GUTIERREZ CLAVEROL, Manuel y LUQUE CABAL, Carlos. RECURSOS DEL SUBSUELO DE ASTURIAS. Oviedo: Servicio de Publicaciones Universidad de Oviedo, 1994. 299 p. ISBN 84-7468-751-9.

El molibdeno se presenta debido a varias fuentes naturales como emisiones volcánicas, incendios forestales y la dispersión de partículas del suelo en el aire, entre otros; aunque la principal contribución proviene de fuentes antropogénicas puesto que su producción mundial sobrepasa las 100.000 toneladas al año. En la naturaleza este elemento no se encuentra en estado libre sino formando diferentes compuestos. Los minerales representativos se presentan en la tabla 1.2, donde la molibdenita (MoS₂) es el de mayor importancia comercial[18]. En el agua el molibdeno se presenta como un anión hexavalente (MoO₄)²⁻[19].

Tabla 1.2. Minerales de Molibdeno

Minerales	Composición
Molibdenita	S ₂ Mo
Wulfenita	Mo O ₄ Pb
Powelillita	Mo O ₄ Ca
Ferromolibdita	Mo O ₄ Fe.7H ₂ O
Óxidos diversos	Mo O ₃ , Mo O ₂ , Mo ₂ O ₅

Fuente: NAVARRO, Ginés. Química Agrícola. 2 ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003. 407 p. ISBN 84-8476-155-X.

1.1.7 Producción. La producción mundial de antimonio a principios del siglo XX fue controlada por un pequeño número de países; en el siglo XXI este número aumentó debido a la unión de otros productores como se muestra en la tabla 1.3[20].

Tabla 1.3. Producción Mundial de Antimonio

País	2008*
Australia	1.500
Bolivia	3.905
Canadá	97
China	166.000
Kyrgyzstan	10
Perú	531
Rusia	3.500
South África	3.370
Tayikistán	2.000
Turquía	1.300
Total	182.213

*toneladas Métricas (Mt)

Fuente: ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. 2009 Minerals Yearbook, ANTIMONY [ADVANCE RELEASE]. Washington D.C, 2011. 6.8 p.

A comienzos del siglo XX la producción mundial de molibdeno no superó las 120.000 toneladas Métricas (Mt) por año siendo Estados unidos, China y Chile los principales productores [21]. En el siglo XXI esta producción aumentó aproximadamente un 80%, a los principales productores se unieron otros países como se muestra en la tabla 1.4 [22].

Tabla 1.41. Producción mundial de molibdeno

País	2008*
Armenia	4.250
Canadá	7.724
Chile	33.687
China	81.000
Irán	3.800
Kazakhstan	400
Kyrgyzstan	250
México	7.812
Mongolia	1.899
Perú	16.721
Rusia	3.600
Estados Unidos	55.900
Uzbekistán	500
Total	217.543

*toneladas Métricas (Mt)

Fuente: ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. 2009 Minerals Yearbook, MOLYBDENUM [ADVANCE RELEASE]. Washington D.C, 2011. 50.14 p.

1.1.7.1 Reserva mundial. La reserva mundial de antimonio se establece en 3,2 millones de toneladas Métricas distribuidos como se muestra en la tabla 1.5 [23].

Tabla 1.5. Reservas Mundiales de Antimonio

País	Base de Reservas*
Estados Unidos	90.000
Bolivia	320.000
China	1.900.000
Kyrgyzstan	150.000
Rusia	370.000
South África	250.000
Tayikistán	60.000
Otros Países	75.000
Total	3.215.000

*millones de toneladas Métricas (Mt)

Fuente: ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Mineral Commodity Profiles Antimony. Washington D.C., 2004. 8 p.

Para el molibdeno la reserva mundial se estima en 9,8 millones de toneladas Métricas, divididas como se muestra en la tabla 1.6 [24].

Tabla 1.6. Reservas Mundiales de Molibdeno

País	Base de Reservas*
Estados unidos	2.700
Armenia	200
Canadá	200
Chile	1.100
China	4.300
Kazakhstan	130
Kryrgyzstan	100
México	130
Mongolia	160
Perú	450
Rusia	250
Total	9.800

*millones de toneladas Métricas (Mt)

Fuente: ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Mineral Commodity Summaries. Washington D.C., 2011. 107 p.

1.1.8 Efectos. El antimonio se presenta en dos formas, como Sb (III) y Sb (V) siendo este último el más tóxico [25]. De igual manera, las formas más tóxicas del molibdeno son Mo (VI) y Mo (IV), donde el primero posee mayor toxicidad [15]. El grado de toxicidad se encuentra directamente relacionado con la vía de ingreso al organismo, al igual que la concentración y el tiempo de exposición a estos elementos.

Los efectos ocasionados sobre la salud humana por la exposición a trazas del Antimonio y Molibdeno son diferentes, el Sb presenta efectos adversos potenciales en el sistema cardiovascular, digestivo y excretor [11]. Aún no se tiene conocimiento de su posible efecto cancerígeno al no ser clasificado como tal por ningún organismo internacional, mientras que el Mo solo presenta efectos adversos a elevadas concentraciones, ocasionando daños en el sistema

gastrointestinal e insuficiencia cardiaca, así como deformaciones en los huesos y alteraciones metabólicas [19].

Algunos compuestos de antimonio son empleados como principio activo en medicamentos para el tratamiento de enfermedades tropicales [11]. Así mismo, complejos de molibdeno son utilizados para el tratamiento de tumores, úlceras y virus [26]. Adicionalmente, se encuentran reportes acerca de la acción del molibdeno en la prevención de determinados tipos de cáncer [15].

Es importante resaltar que ni el antimonio ni el molibdeno presentan evidencia científica de bioacumulación o biomagnificación en ningún tipo de organismo [13, 16].

1.1.9 Antecedentes de contaminación. Estudios llevados a cabo en los años 80's mostraron que las emisiones producidas en Europa central eran trasladadas por precipitación hasta Noruega [27]. Por otra parte, el antimonio fue empleado como constituyente de medicamentos para el tratamiento de la leishmaniasis, pero se discontinuó su uso debido a la aparición de efectos secundarios, como los mencionados en el apartado anterior.

Existen reportes referentes a enfermedades en humanos por exceso en el consumo de molibdeno, el primero de ellos es un estudio llevado a cabo en la India que atribuye la osteoporosis en las extremidades inferiores a esta causa y el segundo una investigación que relaciona el consumo excesivo de molibdeno con una enfermedad de síntomas similares a la gota [15]. Por último, se han encontrado reportes acerca de niveles de intoxicación en rumiantes por molibdenosis [28].

1.1.10 Marco legal^[1,2]. El *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga S.A E.S.P.* en su condición de garante de la

calidad del agua suministrada a la población del Área Metropolitana de Bucaramanga, busca incluir en sus procedimientos de control todas las normas técnicas concernientes a las metodologías analíticas empleadas y con ello cumplir con los requerimientos establecidos por el Ministerio de la Protección Social, que hacen referencia a la calidad del agua para el consumo humano como lo son: el Decreto 1575/2007 y la Resolución 2115/2007.

1.1.10.1 Resolución 2115/2007. Artículo 5º. Características químicas de sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana. El valor máximo aceptable se señala a continuación:

Tabla 1.7. Nivel máximo aceptable para antimonio

Elemento	Expresado como	Valor máximo aceptable*
Antimonio	Sb	0,02

*miligramos/litro

Fuente: COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL. Resolución 2115. (22, Junio, 2007). Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá: El Ministerio, 2007, 3 p.

Artículo 7º. Características químicas que tienen consecuencias económicas e indirectas sobre la salud humana. El valor máximo aceptable se señala a continuación:

Tabla 1.8. Nivel máximo aceptable para molibdeno

Elemento	Expresado como	Valor máximo aceptable*
Molibdeno	Mo	0,07

*miligramos/litro

Fuente: COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL. Resolución 2115. (22, Junio, 2007). Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá: El Ministerio, 2007, 6 p.

1.2 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

1.2.1 Generalidades de absorción atómica. La técnica de Absorción Atómica (AA) se fundamenta en la espectroscopía óptica; esta a su vez, parte de los diagramas de niveles de energía para explicar las posibles transiciones de los electrones externos a niveles superiores debido a la absorción de una cantidad de energía o longitud de onda específica según el tipo de átomo[29].

Las partes fundamentales del equipo de Absorción Atómica son:

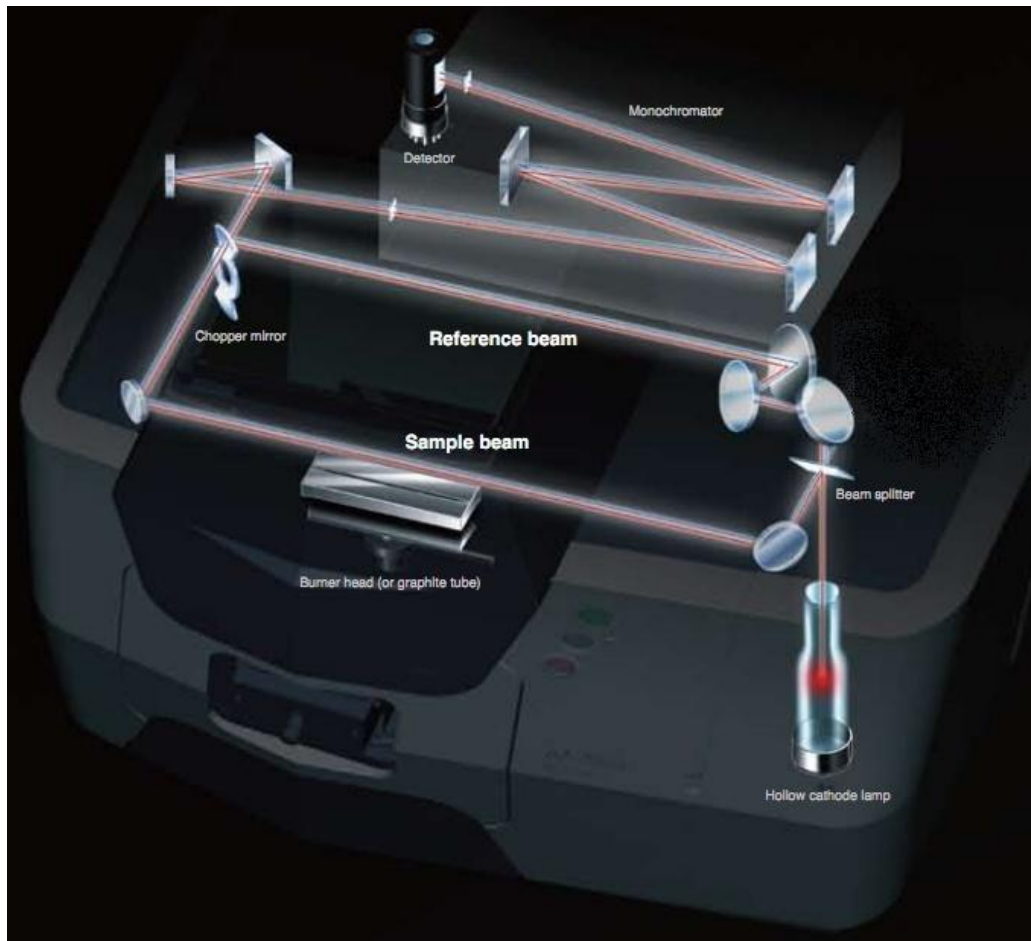
✚ **Fuente de radiación:** La más empleada es la lámpara de cátodo hueco, con esta se genera una radiación de longitud de onda proporcional a la energía de excitación de un átomo en particular como consecuencia de la aplicación de una diferencia de potencial a un ánodo y un cátodo, este último elaborado del metal que se desea analizar.

✚ **Introducción de la muestra de ensayo:** La nebulización neumática es la forma de inyección más utilizada en la AA para transferir el analito hasta el atomizador, se utiliza un flujo de gas que aspira la muestra líquida y la convierte en finas gotas que facilitan el proceso siguiente.

✚ **Atomización:** Este proceso se lleva a cabo en tres pasos fundamentales, el primero es la desolvatación por evaporación del solvente, seguida de la producción de un aerosol molecular sólido que posteriormente se evapora y forma un gas atómico en el que los constituyentes se encuentran en estado libre, aptos para absorber la radiación proveniente de la fuente. Los métodos más conocidos para este proceso son: atomización electrotérmica, horno de grafito, generación de hidruros, vapor frío y llama, siendo esta última la más utilizada. Para la atomización con llama se requiere de un gas combustible (acetileno) y de un gas oxidante (aire, óxido nitroso u oxígeno) [30].

✚ **Detector:** El dispositivo de más amplia aplicación es el tubo fotomultiplicador que convierte la señal radiante en una señal eléctrica, la cual puede ser visualizada en un equipo electrónico.

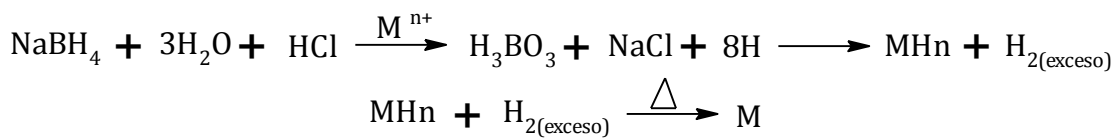
Gráfica 1.1. Partes fundamentales del espectrofotómetro de doble haz



Fuente: SHIMADZU. Atomic Absorption Spectrophotometers, AA-7000 Series. C122-E058A. Tokio.

1.2.2 Generación hidruros ^[31]. La generación de hidruros (HG) es un mecanismo complementario de atomización de la muestra de ensayo en espectrometría de absorción atómica; el analito reacciona con un agente reductor en un dispositivo externo, desde allí el hidruro formado es conducido por un gas de arrastre hacia una celda de cuarzo. Los elementos que pueden ser analizados son Te, Sn, Se, Sb, Pb, Ge, Bi y As.

1.2.2.1 Principio. La finalidad es la obtención de hidruros volátiles del metal de interés, esto se logra mediante el uso de un agente reductor, el más empleado es el borohidruro de sodio (NaBH₄); este reacciona con ácidos produciendo hidrógeno e hidruros covalentes volátiles (HCV) del metal, estos son dirigidos por un gas portador inerte (*nitrógeno*, argón y helio) hacia una celda de cuarzo, la cual debe ser calentada previamente para que tenga lugar la atomización de los HCV, puesto que para ellos no se obtiene señal de absorción atómica antes de dicho proceso[32].



Las ventajas de operar el equipo en esta modalidad son principalmente la reducción de las interferencias de la matriz y la alta sensibilidad para determinar elementos a nivel de trazas. Por el contrario, el número restringido de elementos que se pueden analizar, así como las interferencias químicas sujetas a diferentes parámetros operacionales son las desventajas más destacadas.

1.2.3 Interferencias [29, 33]. Las interferencias que pueden existir cuando se hace uso del método de absorción atómica son de dos clases. *Interferencias químicas* relacionadas con los procesos químicos que se llevan a cabo durante la atomización, los cuales modifican la absorción del analito; e *Interferencias espectrales* asociadas al solapamiento de bandas espectrales que no pueden ser resueltas.

1.2.3.1 Interferencias Químicas

Formación de compuestos estables: Es originada por aniones o cationes que crean compuestos poco volátiles a la temperatura normal de la llama ocasionando una disminución en la sensibilidad, en algunos casos es posible reducir este tipo

de interferencia aumentando la temperatura de la llama. De igual manera, se utilizan agentes liberadores que reaccionan con el ión de interferencia para disminuir o evitar la formación de dichos compuestos, entre estos se encuentran iones de estroncio o lantano; para este mismo fin, se emplean agentes protectores los cuales generan compuestos estables de alta volatilidad con el analito de interés; la sal de amonio del ácido 1-pirrolidinacarboditioico (APDC), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la 8-hidroxiquinolina son tres ejemplos de ellos.

✚ **Ionización:** Esta interferencia ocurre en metales fácilmente ionizables, los iones producidos por estos metales absorben longitudes de onda diferentes del átomo neutro y por tanto la señal obtenida corresponde a un número de especies menor que el real.

✚ **Equilibrios de disociación:** Es posible la formación de diversos compuestos en el núcleo de la llama debido a la presencia de diferentes tipos de iones. Allí se generan equilibrios de disociación que a su vez ocasionan disminución en la señal.

1.2.3.2 Interferencias espectrales. Son pocas las interferencias espectrales en absorción atómica, entre ellas se encuentran la proximidad entre las longitudes de onda de algunos elementos, la formación de partículas sólidas que dispersan el haz proveniente de la lámpara de cátodo hueco y el efecto de la matriz sobre el analito de interés.

1.2.4 Cuantificación. La absorción atómica es considerada como un método cuantitativo porque utiliza la ley de Lambert-Beer, para relacionar la atenuación de la radiación proveniente del haz con la concentración del analito. Además, se tiene en cuenta la longitud del camino óptico y el coeficiente de extinción molar [29]. La expresión matemática de esta ley es:

$$A = abC \quad (1.1)$$

Donde

A= absorbancia de la muestra de ensayo

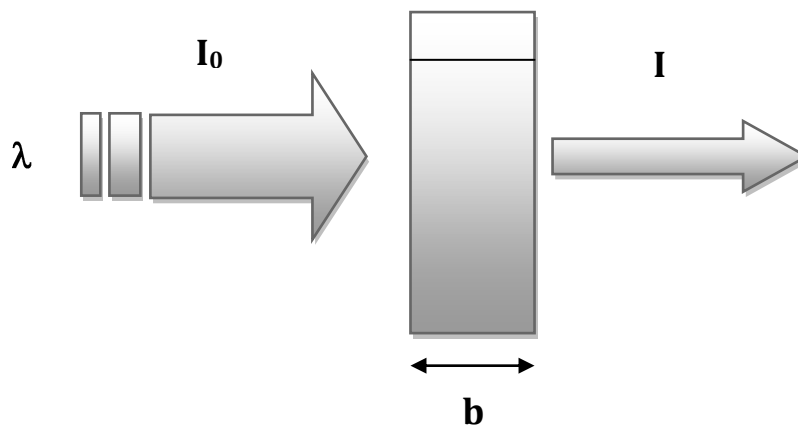
a= absortividad molar

b= longitud del camino óptico

C= concentración del analito de interés

Toda especie molecular absorbe radiación electromagnética de su misma frecuencia. Este proceso ocasiona una absorción de radiación del haz incidente proveniente de la fuente, esto se traduce en una disminución de dicho haz, que a su vez será la señal final obtenida luego de ser amplificada por el fotomultiplicador, como se ilustra en la siguiente figura:

Gráfica 1.2. Reducción de un haz de radiación por efecto de absorción



1.3 VALIDACIÓN^[34]

La validación de métodos analíticos es el mecanismo mediante el cual los laboratorios pueden asegurar la confiabilidad de los resultados de sus análisis químicos, por ende todas las metodologías empleadas deben estar validadas. De acuerdo a la norma internacional NTC ISO/IEC 17025 la validación se define como “la confirmación, a través de exámenes y el aporte de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos para un uso específico previsto”. Adicionalmente, cuando

el cliente no especifique el método a utilizar, el laboratorio debe seleccionar los métodos apropiados que hayan sido publicados en normas internacionales, regionales o nacionales, por organizaciones técnicas reconocidas, o en libros o revistas científicas especializados, o especificados por el fabricante del equipo. También se pueden utilizar los métodos desarrollados por el laboratorio o los métodos adoptados por el laboratorio si son apropiados para el uso previsto y si han sido validados. El cliente debe ser informado del método elegido. El laboratorio debe confirmar que puede aplicar correctamente los métodos normalizados antes de utilizarlos para los ensayos o las calibraciones. Si el método normalizado cambia, se debe repetir la confirmación. Si el método propuesto por el cliente se considera inapropiado o desactualizado, el laboratorio debe informárselo.

Por lo tanto, validar es verificar y documentar la fidelidad de los resultados obtenidos por un laboratorio para un problema analítico determinado, para este fin se establecen parámetros de control de calidad analítico que deben ser adecuados al método validado. Entre ellos se encuentran: Exactitud, Precisión, Límite detección y cuantificación, selectividad, linealidad, sensibilidad y porcentaje de recuperación.

Antes de iniciar un proceso de validación es indispensable cumplir una serie de pasos que proporcionen información determinante para su correcto desarrollo, esta etapa se conoce como prevalidación; para esto, es importante garantizar que:

- ✚ los equipos a utilizar estén calibrados
- ✚ el personal se encuentra calificado específicamente para esta labor
- ✚ los materiales, patrones y reactivos son de las especificaciones requeridas, es decir, materiales y patrones certificados en alguna propiedad específica por un organismo calificado, conocido como material de referencia certificado (MRC).

1.3.1 Validación interna. Consiste en la adecuación de un método anteriormente validado en otro ámbito, para establecerlo como un procedimiento de rutina dentro del laboratorio. Se deben evaluar sus propios parámetros de control de calidad analítico para estipular la confiabilidad de los resultados generados. A este tipo de validación también se le denomina validación “*in-house*” y es aplicable cuando no se cuenta con un método validado que contenga las condiciones específicas del problema analítico objeto de estudio[35].

1.3.2 Parámetros de control de calidad analíticos^[36]. También denominados en inglés “*figures of merit*” o “*performance characteristics*”, pueden ser de dos clases: estadísticos u operativos, entre los primeros se encuentran la exactitud asociada con la trazabilidad y la precisión asociada con la incertidumbre, mientras que entre los segundos están la selectividad, sensibilidad, límites de detección y cuantificación, entre otros.

Cabe aclarar que las definiciones utilizadas a continuación corresponden en lo posible a las emitidas por la ISO (*International Organization for Standardization*), IUPAC (*International union of Pure and Applied Chemistry*) y VIM (*International Vocabulary of Metrology*).

1.3.2.1 Exactitud: Es la *proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando*. *NOTA 1: El concepto “exactitud de medida” no es una magnitud y no se expresa numéricamente. Se dice que una medición es más exacta cuanto más pequeño es el error de medida. NOTA 2: El término “exactitud de medida” no debe utilizarse en lugar de “veracidad de medida”, al igual que el término “precisión de medida” tampoco debe utilizarse en lugar de “exactitud de medida”, ya que esta última incluye ambos conceptos. NOTA 3: La exactitud de medida se interpreta a veces como la proximidad entre los valores medidos atribuidos al mensurando.*

1.3.2.2 Veracidad: Es la *proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia*. NOTA 1: La veracidad de medida no es una magnitud y no puede expresarse numéricamente. NOTA 2: La veracidad de medida está inversamente relacionada con el error sistemático, pero no está relacionada con el error aleatorio. NOTA 3: No debe utilizarse el término “exactitud de medida” en lugar de “veracidad de medida” y viceversa.

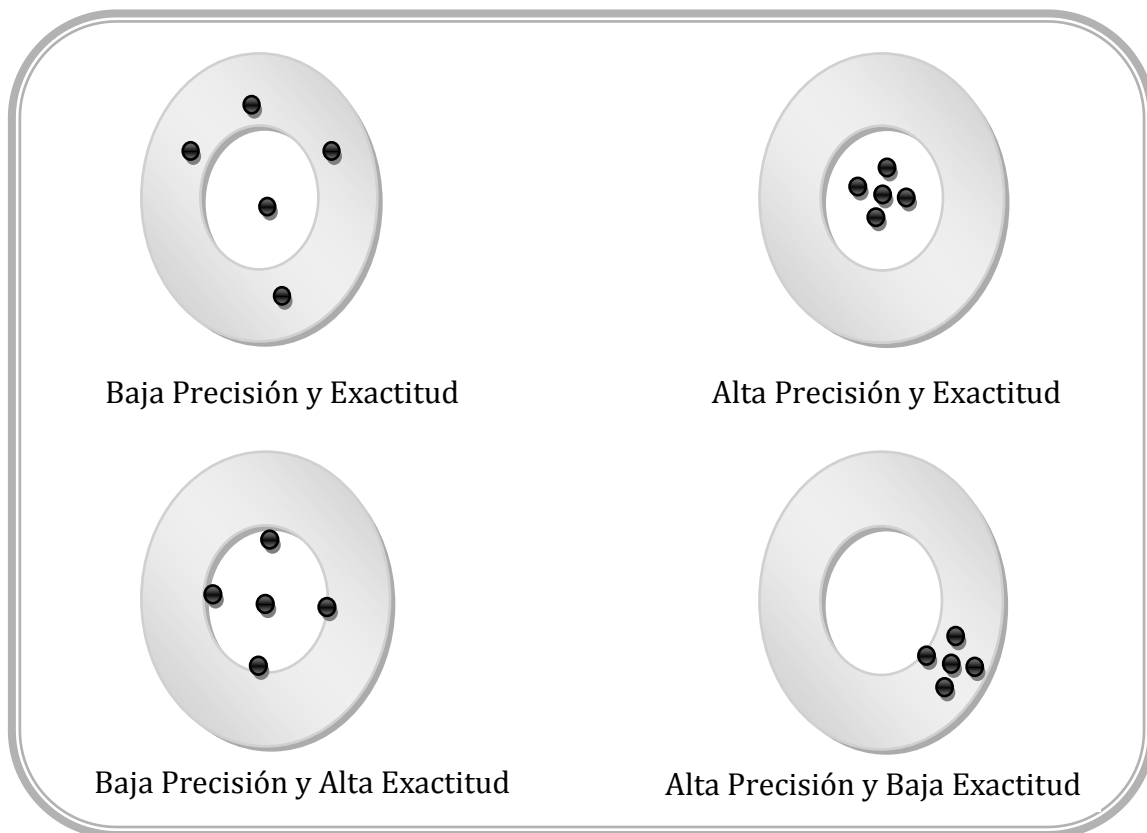
1.3.2.3 Precisión: Es el grado de concordancia entre los distintos resultados de un ensayo obtenidos en condiciones establecidas. Se expresa en términos de Desviación Estándar Relativa o coeficiente de variación (CV).

✚ **Condiciones de repetibilidad:** Son las condiciones en que los resultados de un ensayo se obtienen mediante la aplicación del mismo método por el mismo ejecutor a elementos de ensayo idénticos y en el mismo laboratorio, utilizando el mismo equipo a breves intervalos de tiempo.

✚ **Condiciones de reproducibilidad:** Son las condiciones en que los resultados de un ensayo se obtienen aplicando el mismo método a elementos de ensayo idénticos, en laboratorios distintos, con distintos operadores y utilizando equipos diferentes.

La grafica 1.3 hace la comparación de los conceptos de precisión y exactitud, así como las posibles relaciones que se pueden presentar entre ellos.

Gráfica 1.3. Representación de precisión y exactitud



1.3.2.4 Recuperación: *Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra. Usualmente, Se expresa como Porcentaje.*

1.3.2.5 Selectividad: *Es la propiedad de un método de responder exclusivamente a la característica o el analito definido.*

1.3.2.6 Límite de detección (LD). *Definida por la ISO como la concentración (o cantidad) neta verdadera de analito en el material sujeto a análisis que conducirá, con una probabilidad $(1-\beta)$, a la conclusión de que la concentración (o cantidad) de analito en el material analizado es mayor que la de un blanco. La IUPAC, en un documento preliminar, proporcionaba una definición similar y adoptaba el término*

‘valor (verdadero) mínimo detectable’, como equivalente al límite de detección. De acuerdo con las definiciones de la ISO y la IUPAC, el LD es un parámetro del método analítico definido a priori, porque se fija antes de que se realice la medida. El LD es pues esencialmente diferente a la decisión sobre si se detecta un analito o no, puesto que dicha decisión se toma una vez se conoce el resultado de la medida. En otras palabras: a posteriori [37].

✚ Límite de detección instrumental (LDI): *Es la Concentración de analito que produce una señal superior a cinco veces la relación señal/ruido del instrumento; se ha establecido en 1,645 veces el valor s de los análisis de blancos.*

✚ Límite de detección del método (LDM): *Es la Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco.*

1.3.2.7 Límite de cuantificación: *Es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un nivel dado de confianza.*

1.3.2.8 Linealidad: *Se refiere a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento. Está relacionado directamente con el rango de concentraciones establecidas para el método.*

1.3.2.9 Sensibilidad: *El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) la define como el cociente entre la variación de una indicación de un sistema de medida y la variación correspondiente del valor de la magnitud medida. NOTA: la sensibilidad que puede depender del valor de la magnitud medida.*

1.3.2.10 Incertidumbre: *Estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero. Esta definición tiene poca aplicación práctica ya que el “valor verdadero” no puede conocerse. Esto ha hecho que el Vocabulario Internacional*

de Metrología (VIM) evite el término “valor verdadero” en su nueva definición y defina la incertidumbre como “un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuido al mensurando”[38].

1.3.2.11 Carta de control analítico: *La elaboración de una carta de control es el método de elección para el control interno de rutina de métodos utilizados frecuentemente para monitorear la trazabilidad. Las cartas de control no son adecuadas para métodos que se utilicen menos de alrededor de tres veces al mes. Para ellos se analiza una muestra de control (muestra de retención de una muestra real o un material de referencia certificado o no) junto con las muestras del análisis y el resultado se anota en la carta de control, esta es la representación gráfica donde se observa la tendencia de la variable a medir en función del tiempo*[39].

1.3.3 Fuentes de incertidumbre. La determinación de la incertidumbre requiere la identificación de todas las posibles causas que la originan; puesto que todo análisis químico se ejecuta en múltiples pasos, los cuales tienen asociado un porcentaje de la incertidumbre final que se debe reportar a los resultados divulgados. Entre estas fuentes se encuentran las relacionadas a continuación:

1.3.3.1 Pesada de la muestra de ensayo en la balanza[⁴⁰]. Existen diversas fuentes de error al pesar un objeto en una balanza analítica, algunos de ellos se pueden corregir por medio de calibración con pesas conocidas. Por el contrario, no es posible depurar otras fuentes de error de manera sencilla, para lo cual se hace necesario realizar una corrección específica, puesto que los procedimientos analíticos precisan rigor en sus mediciones de masa.

+ Corrección por flotación. Se lleva a cabo cuando se produce un error por flotación, este error se presenta cuando la densidad del objeto pesado y las pesas

patrón con las que se compara difieren en gran medida, debido a que la acción ejercida por la fuerza de flotación del medio (aire) sobre estos dos es diferente. Para las balanzas electrónicas esta corrección se realiza por medio la ecuación

$$W_1 = W_2 + W_2 \frac{\delta_{aire}}{\delta_{objecto}} - \frac{\delta_{aire}}{\delta_{pesa}} \quad (1.2)$$

✚ **Efectos de la temperatura.** Cuando se pesan objetos calientes se presentan principalmente dos tipos de error. Las corrientes de convección dentro de la balanza que ejercen un efecto de flotación sobre el platillo y el objeto son el primer tipo de error. El segundo es cuando se encuentra aire caliente dentro de un objeto cerrado debido a que este mismo volumen pesa menos, comparado con aire a temperatura ambiente. Para evitar este tipo de error es indispensable asegurar que la temperatura del objeto que se desea pesar se equilibre con la temperatura ambiente.

✚ **Escala de la balanza.** Este error es asignado por la escala del tipo de balanza con la que se cuenta. Su relevancia radica en el número de cifras significativas que posea; de tal manera, que existe una relación proporcional entre el número de cifras significativas y el grado de precisión[41].

1.3.3.2 Medición de volumen^[40]. Como se mencionó en el apartado 1.3.3.1 las mediciones de volumen representan igual importancia en los métodos analíticos, por esto se requiere que sean precisas.

Para este fin se realiza la verificación de la calidad de los implementos volumétricos con los que se cuenta y se comparan con los datos proporcionados por el fabricante (tolerancia de la medida). De acuerdo con esto, la revisión se efectúa dependiendo del tipo de ajuste del aparato volumétrico “In” o “Ex”; los instrumentos “In” se calibran por contenido, mientras que los “Ex” por vertido.

✚ **Tolerancia del material.** Cuando se llevan a cabo estudios analíticos se precisa de herramientas de medida con límites de error dentro del intervalo de tolerancia del instrumento, el rango depende de la clasificación del material volumétrico (Clase A y B).

✚ **Temperatura.** La medición de un volumen está sujeta a las alteraciones producidas por la temperatura. Cuando el líquido que se desea medir se encuentra a una temperatura superior a la del recipiente que lo contiene ocurre un proceso de dilatación en los dos; por lo tanto, los efectos se contrarrestan y no se hace necesario corregir este error. Todas las mediciones volumétricas se deben reportar a una temperatura estándar, está a su vez tiene relacionada una densidad específica para el líquido medido (ANEXO 1); en la mayoría de los casos este valor corresponde a 20°C y como raramente se llevan a cabo a dicha temperatura se hace necesario realizar una corrección a los datos obtenidos por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = V_t + \alpha \cdot \Delta T \cdot V_t \quad (1.3)$$

Donde:

$V_{20^{\circ}\text{C}}$ = volumen del líquido a 20°C

V_t = volumen medido

α = coeficiente de expansión de soluciones acuosas diluidas

ΔT = diferencia de temperatura (20°C-T°C)

1.3.3.3 Dilución. El proceso de implementación de una metodología analítica puede requerir el uso de diluciones sucesivas cuando las concentraciones del analito de interés son superiores al rango de trabajo o al valor permitido por el instrumento de medida. Cualquier tipo de dilución obedece al siguiente modelo matemático:

$$fd_n = \frac{\text{Volumen aforo}}{\text{Volumen alícuota}} \quad (1.4)$$

Donde fd_n se conoce como el factor de dilución. De la ecuación 1.4 se perciben las principales fuentes de incertidumbre que son el volumen de aforo y de alícuota[42].

1.3.3.4 Curva de calibración. La calibración se refiere a la unión de diversas acciones que se realizan de acuerdo a unas condiciones específicas que permiten establecer una relación entre las señales obtenidas del instrumento con los valores de concentración del analito objeto de estudio. Generalmente, esta calibración se lleva a cabo mediante un modelo lineal como el expresado a continuación:

$$y = mx + b \quad (1.5)$$

Donde:

y = señal proporcionada por el equipo (p. ej. absorbancia)

m = pendiente de la recta de calibración (sensibilidad)

b = constante que representa la magnitud estimada del blanco.

Este modelo se ejecuta mediante la regresión de mínimos cuadrados.

Con la preparación de la curva de calibración se incorpora una fracción de incertidumbre, así como con la interpolación de los patrones y las muestras de ensayo[43].

1.3.4 Estimación de la incertidumbre. Posterior a la identificación de las fuentes de incertidumbre se deben cuantificar teniendo en cuenta su clasificación como tipo A (*datos experimentales en medidas repetidas*) y tipo B (*datos de mediciones anteriores, informes de calibración, tolerancias de materiales y equipos*). Cabe mencionar que todos los factores de la incertidumbre se reportan como incertidumbre estándar[44].

1.3.4.1 Combinación. El siguiente paso a la estimación de la incertidumbre es la combinación de todos los datos obtenidos de acuerdo a la ley de propagación de

errores, con lo que se obtiene la incertidumbre estándar combinada (U_c) para finalmente determinar la incertidumbre expandida, U_{exp} [45].

1.3.5 Expresión de incertidumbre. Formalmente todo resultado cuantitativo está compuesto por dos términos, uno es la aproximación al valor real y el otro corresponde a la incertidumbre asociada a dicho valor, como se observa en la siguiente ecuación:

$$R = V_r \pm U_{exp} \quad (1.6)$$

Donde:

R = resultado cuantitativo

V_r = valor real (mensurando)

U_{exp} = Incertidumbre expandida

1.3.6 Tipos de errores [46]. En todo procedimiento analítico pueden presentarse diferentes tipos de errores que se clasifican según su categoría y afectación.

1.3.6.1 Errores crasos o accidentales. Estos errores son de gran trascendencia y provocan el abandono total del experimento. Entre ellos se encuentran el desgaste de un equipo de medida, la pérdida accidental de analito y el uso indebido de material de referencia.

1.3.6.2 Errores sistemáticos o determinados. Se presentan cuando todos los resultados difieren en el mismo sentido del valor real y se mantienen de forma sucesiva en todos los ensayos; la forma de aminorar este tipo de error es por medio de la calibración de los instrumentos. Entre estos errores se hallan:

✚ Del método, pérdida del analito en alguno de los pasos de la secuencia del procedimiento empleado.

✚ Del instrumento, medidas incorrectas debido a la falta de calibración.

✚ Personales, percepción de lecturas erróneas.

1.3.6.3 Errores aleatorios o indeterminados. Se presentan cuando todos los resultados tienen pequeñas desviaciones hacia ambos lados del valor real y por esta razón no es posible realizar algún tipo de corrección; estos tienen mayor contribución en la estimación de la incertidumbre.

1.3.7 Aseguramiento de la confiabilidad de los resultados. La forma más sencilla de conseguir esta finalidad es por medio de la recuperación. Este es un parámetro de control de calidad analítico que consiste en la adición de una cantidad conocida de patrón para comprobar su respuesta en el sistema de medición. Adicionalmente, permite evaluar los efectos por interferencia de matriz que se puedan presentar.

1.3.8 Análisis estadístico de los resultados. Para comprobar la pertinencia de los valores extremos de cada serie de resultados se aplica una prueba estadística conocida como t de *student* para el rechazo de datos (ANEXO 2), descrita mediante las siguientes ecuaciones:

$$t = \frac{x_{alto} - x}{s} \quad t = \frac{x - x_{bajo}}{s} \quad (1.7)$$

Donde:

x_{alto} = valor del extremo superior

x_{bajo} = el valor del extremo inferior

x = valor promedio de los resultados (media aritmética)

s = desviación estándar

Si la t calculada es mayor que la tabulada (n-1 grados de libertad) el dato se rechaza; como máximo se pueden rechazar dos datos, de dar positivo para más de dos datos el ensayo debe repetirse.

2. METODOLOGÍA

2.1 PREVALIDACIÓN

En esta etapa preliminar se establecen los criterios que sirven de guía para el proceso de validación interna.

2.1.1 Revisión de Patrones y Reactivos. Para asegurar la veracidad de las medidas realizadas es indispensable contar con MRC y reactivos de óptima calidad. Por lo tanto, se inspeccionaron todos los reactivos a emplear en las metodologías, así como los certificados de patrones y las fichas de seguridad correspondientes a cada uno.

Tabla 2.1. Lista de Reactivos

Antimonio	Molibdeno
Ácido clorhídrico	Ácido nítrico
Ácido nítrico	Agua Destilada
hidróxido de sodio	Cloruro de amonio
Borohidruro de sodio	Patrón de molibdeno
Agua Destilada	
Patrón de Antimonio	

Fuente: El autor.

2.1.2 Revisión de Equipos. Se debe realizar una verificación a los equipos de medida para mitigar los efectos ocasionados por deterioro, tiempo de uso y manejo inadecuado de estos y así evitar respuestas incorrectas.

Sin embargo, existen equipos que no ameritan una calibración previa; por lo tanto, solo se verifica su correcto funcionamiento, la placa de calentamiento es un ejemplo de estos.

2.1.2.1 Espectrómetro de Absorción Atómica. El espectrofotómetro SHIMADZU AA-7000 Series fue adquirido por el **amb** en noviembre de 2009, se iniciaron pruebas de operación en junio de 2010 y los procesos de validación se implementaron en enero de 2011. Durante este periodo se han efectuado revisiones por garantía por parte del proveedor Casa Científica dando constancia del correcto funcionamiento. Se cuenta con un manual de operación del equipo para asegurar su adecuado uso (ANEXO 3).

2.1.2.2 Balanza analítica. El certificado de calibración fue expedido por el laboratorio de metrología DETECTO DE COLOMBIA LTDA entidad acreditada para realizar la verificación y calibración de la balanza.

2.1.2.3 pHmetro. Para este equipo el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga* realiza el ajuste interno haciendo uso de MRC.

2.1.3 Revisión de Material volumétrico. Inicialmente se identifica el material volumétrico necesario, luego se clasifica de acuerdo al tipo de ajuste “*In*” o “*Ex*”, posteriormente se aplica el manual de procedimientos de lavado y secado del material* (ANEXO 4) y finalmente se efectúa la verificación.

2.1.3.1 Verificación de material por contenido, tipo “In” y por vertido, tipo “Ex”. Se efectúa la revisión de los matraces aforados (*In*) y las pipetas aforadas (*Ex*) teniendo en cuenta el instructivo de utilización de material de referencia (ANEXO 5). Adicionalmente, a los datos obtenidos anteriormente se les aplica las correcciones descritas por las ecuaciones 1.2 y 1.3 para determinar la desviación estándar y el promedio real corregido (ANEXO 6).

*Todos los manuales e instructivos de procedimientos que se mencionan en este documento hacen parte del control interno de calidad y son elaborados por el Laboratorio de Control Calidad aguas del amb

2.1.4 Toma, Preservación y Transporte. Para la toma, preservación y transporte de muestras de agua de las plantas de tratamiento del **amb** existe un instructivo mediante el cual se llevan a cabo (ANEXO 7).

2.1.5 Revisión de procedimientos. Las metodologías propuestas son el resultado de la revisión del *standard methods* basado en procedimientos *APHA AWWA WPCF/2005* como paso previo a la validación [47]. Las muestras de ensayo utilizadas en la ejecución de las metodologías corresponden al agua cruda y tratada de las plantas de tratamiento de Bosconia, Flora, Floridablanca y Morrórico como se observa a continuación:

Tabla 2.2. Bocatomas de las plantas de tratamiento

Planta de Tratamiento	Tipo de agua	Bocatoma
FLORA	Cruda Tratada	Río Tona
MORRORICO*	Tratada	Río Tona
FLORIDABLANCA	Cruda Tratada	Río Frío
BOSCONIA	Cruda Tratada	Río Suratá

*La planta de tratamiento de Morrórico y la Flora comparten la misma línea de aducción desde la bocatoma.

Fuente: ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA. GUÍA DEL SISTEMA DE GESTIÓN INTEGRADO. 2011. 35 p.

2.1.5.1 Generalidad del método. A un volumen específico de muestra de agua, se le hace un proceso de digestión ácida para eliminar interferencias por materia orgánica, posteriormente se afora al volumen inicial con una solución ácida que es leída por absorción atómica y el resultado obtenido es interpretado como concentración del metal.

2.1.5.2 Antimonio. La metodología propuesta para la determinación de antimonio según el *standard methods* corresponde al numeral 3111 B (*Direct Air-Acetylene Flame Method*) sin embargo, fue necesaria una adecuación de este al numeral 3114 B (*Manual Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric Method*).

✚ **Descripción del método.** Se diseñó la curva de calibración de Antimonio en un rango de 0,5-6,0 $\mu\text{g/l}$ en HCl al 3% y se usó en el cálculo de la concentración de las muestras de agua analizadas.

Las siete muestras de trabajo descritas en la tabla 2.2 se trataron de la siguiente forma:

Se transfirió un volumen determinado de muestra de ensayo a un vaso de precipitado para hacerle doble digestión por 3 horas a 95°C, inicialmente se adicionó ácido nítrico al 65% se llevó a la placa de calentamiento hasta la reducción del volumen a menos de la mitad, posteriormente se adicionaron 30 ml de agua destilada y ácido clorhídrico al 37% continuando su calentamiento en la placa, hasta evaporar a un volumen final aproximado de 10 ml. Por último, se dejó enfriar y se aforó al volumen inicial con ácido clorhídrico al 3%. Adicionalmente, se preparó la solución de borohidruro de sodio al 3% en NaOH al 1% (empleada para generar el hidruro de antimonio).

Tanto los patrones como las muestras de ensayo procesadas se leyeron en el equipo de absorción atómica de acuerdo las siguientes condiciones:

Tabla 2.3. Condiciones del equipo SHIMADZU AA-7000 Series para antimonio

Condiciones de trabajo para antimonio	
Corriente	15mA/500mA
Longitud de Onda	217,6 nm
Slit	0,5nm
Modo de la lámpara	BGC-SR
Altura del quemador	7 mm
Ángulo del quemador	0 grados
Flujo de gas combustible	2,0 l/min
Tipo de Oxidante	aire

Fuente: SHIMADZU CORPORATION. Measuring Conditions by Element of Flame Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook. Section 3. 33 p.

Adicionalmente, se deben fijar las condiciones óptimas de funcionamiento del dispositivo complementario de atomización de la muestra (HVG-1 hydride vapor generator) entre las que se encuentran presión, velocidad y flujo del gas de arrastre, velocidad de la bomba peristáltica, concentración de borohidruro de sodio y ácido clorhídrico.

2.1.5.3 Molibdeno. La metodología propuesta para la determinación de molibdeno según el *standard methods* corresponde al numeral 3111 D (*Direct Nitrous Oxide-Acetylene Flame Method*).

🚧 **Descripción del método.** Se diseñó la curva de calibración de Molibdeno en un rango de 0,5-5,0 mg/l en HNO₃ (1,5ml *conc* HNO₃/l) y se usó en el cálculo de la concentración de las muestras de agua analizadas.

Las siete muestras de trabajo descritas en la tabla 2.2 se procesaron de la siguiente forma:

Se transfirió un volumen determinado de muestra de ensayo a un vaso de precipitado para hacerle digestión por 1 hora a 95°C, inicialmente se adicionó ácido nítrico al 65% se llevó a la placa de calentamiento hasta la evaporación a

volumen final aproximado de 10 ml, se dejó enfriar y por último se aforó al volumen inicial con la solución de ácido nítrico.

Tanto los patrones como las muestras de ensayo procesadas se leyeron en el equipo de absorción atómica de acuerdo las siguientes condiciones:

Tabla 2.4. Condiciones del equipo SHIMADZU AA-7000 Series para molibdeno

Condiciones de trabajo para molibdeno	
Corriente:	10mA/500mA
Longitud de Onda:	313,3 nm
Slit:	0,5nm
Modo de la lámpara:	BGC-SR
Altura del quemador:	17 mm
Angulo del quemador:	0 grados
Flujo del gas combustible:	7,0 l/min
Tipo de Oxidante:	Óxido nítrico

Fuente: SHIMADZU CORPORATION. Measuring Conditions by Element of Flame Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook. Section 3. 24 p.

2.1.6 Parámetros de control de calidad analíticos ^[48]. A continuación se describen de manera específica los procesos por los cuales se obtienen los principales parámetros de control de calidad analíticos que otorgan confianza en las metodologías propuestas.

2.1.6.1 Límites analíticos

+ Límite de detección instrumental. Se determinó teóricamente por medio de la desviación estándar y el promedio calculado a partir de la lectura de 15 blancos de reactivos y el uso de la siguiente ecuación:

$$LDI = x + 1.645s \quad (2.1)$$

Adicionalmente, se determinó en forma experimental por medio de la lectura del patrón de concentración más baja que produjo una señal diferente a la señal del blanco.

✚ **Límite de detección del método.** Se calculó de forma teórica por medio de la desviación estándar y el promedio de la lectura de 15 blancos de reactivos y el uso de la siguiente ecuación:

$$LDM = x + 3s \quad (2.2)$$

Adicionalmente, se determinó en forma experimental por medio de la lectura de un patrón de concentración baja con menor desviación estándar y menor coeficiente de variación.

✚ **Límite de cuantificación del método.** La desviación estándar y el promedio del blanco de reactivos empleado en el LDM se usaron en la siguiente fórmula para estimar el LCM teórico:

$$LCM = x + 10s \quad (2.3)$$

Adicionalmente, se determinó en forma experimental por medio de la lectura del patrón de concentración más baja cuantificable.

2.1.6.2 Intervalo Lineal.

✚ **Antimonio.** La deducción del rango lineal se hizo por medio de la curva de Ringbom, que se construyó a partir de tres lecturas de patrones en un rango de 0,5 a 20 $\mu\text{g/l}$.

✚ **Molibdeno.** La deducción del rango lineal se hizo por medio de la curva de Ringbom, que se construyó a partir de tres lecturas de patrones en un rango de 0,5 a 30 mg/l .

2.1.6.3 Intervalo de validación. De acuerdo con el intervalo lineal obtenido en el apartado 2.1.6.3 se estableció como intervalo de validación para antimonio y molibdeno 0,5-6,0 µg/l y 0,5-5,0 mg/l, respectivamente.

2.1.6.4 Curva de Calibración.

Antimonio. En la siguiente tabla se describe la forma de preparación de los patrones para realizar la curva de calibración:

Tabla 2.5. Preparación de patrones de antimonio

Patrón de Sb ^{***}	Volumen a Tomar ^{**}	Aforar ^{**}	Concentración final ^{***}
1000*	1	100	10*
10*	10	100	1*
1000	10	100	100
100	3	50	6
100	2	50	4
100	1	50	2
100	1	100	1

*miligramos/litro

**mililitros

***microgramos/litro

Nota: para el aforo de los patrones se empleo HCl al 3% en agua destilada

Fuente: El autor.

Se usa como blanco de reactivos HCl al 3%; se hace la lectura de la curva de calibración siempre como paso preliminar al análisis de las muestras de ensayo.

Molibdeno. En la siguiente tabla se describe la forma de preparación de los patrones para realizar la curva de calibración:

Tabla 2.6. Preparación de patrones de molibdeno

Patrón de Mo*	Volumen a Tomar**	Aforar**	Concentración final*
1000	5	50	100
100	20	200	10
10	25	50	5
10	15	50	3
10	10	50	2
10	5	50	1
10	5	100	0,5

*miligramos/litro

**mililitros

Nota: para el aforo de los patrones se utilizó una solución de 1,5 ml de HNO₃ *conc* por litro de agua destilada

Fuente: El autor.

Se usa como blanco de reactivos HNO₃ (1,5ml *conc* HNO₃/l); se hace la lectura de la curva de calibración siempre como paso previo al análisis de las muestras de ensayo.

Para corroborar la linealidad dada por la recta de calibrado se hace uso de una herramienta estadística denominada prueba de contraste t, esta proporciona la correlación existente entre las dos variables analizadas (absorbancia y concentración).

La prueba de contraste t consiste en:

⇒ Suponer una hipótesis nula; es decir, una correlación no significativa entre las variables ($H_{0\ x,y} = 0$)

⇒ Calcular t por medio de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (2.4)$$

⇒ Comparar el valor tabulado al nivel de significancia deseado utilizando el contraste t de *dos colas*

⇒ Si el valor calculado de t es mayor que el tabulado se rechaza la hipótesis y se concluye que existe correlación significativa.

⇒ Si el valor calculado de t es menor que el valor tabulado se acepta la hipótesis y en tal caso es necesario repetir el ensayo.

2.1.6.5 Sensibilidad. La pendiente trazada por la recta de mínimos cuadrados en el intervalo de validación describe la sensibilidad de cada método.

2.1.6.6 Precisión. Se denota como el coeficiente de variación de los resultados obtenidos en cada método.

2.1.6.7 Veracidad. Se presenta como el porcentaje de error calculado con el promedio de los datos obtenidos para cada uno de los métodos de los cuales se tiene un valor teórico conocido. Se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de Error } \%E = \frac{\text{Valor Teórico} - \text{Valor Experimental}}{\text{Valor Teórico}} \times 100 \quad (2.5)$$

2.2 VALIDACIÓN INTERNA

2.2.1 Diseño experimental ^[49]. Fue llevado a cabo bajo los lineamientos dispuestos por el Instituto de Hidrología, Metrología y Estudios Ambientales (IDEAM) en la guía de estandarización de métodos analíticos.

Se deben repetir las lecturas del grupo de muestras de ensayo durante mínimo siete días consecutivos o alternos, sin sobrepasar tres días. El grupo de muestras de ensayo está constituido por:

Bk₁= Blanco de reactivos

Bk₂= Blanco de procedimiento

P_a = Patrón de concentración alta

P_m = Patrón de concentración media

P_b= Patrón de concentración baja

F_T = Muestra de agua tratada planta la Flora
 F_C = Muestra de agua cruda planta la Flora
 B_T = Muestra de agua tratada planta Bosconia
 B_C = Muestra de agua cruda planta Bosconia
 M_T = Muestra de agua tratada planta Morrórico
 FB_T = Muestra de agua tratada planta de Floridablanca
 FB_C = Muestra de agua cruda planta de Floridablanca
 R_a = Muestra de ensayo adicionada de concentración alta
 R_b = Muestra de ensayo adicionada de concentración baja

Descripción del grupo de muestras de ensayo

 **Antimonio.**

$R_a = 4 \mu\text{g/l}$ $R_b = 2 \mu\text{g/l}$ $P_a = 6 \mu\text{g/l}$ $P_m = 2 \mu\text{g/l}$ $P_b = 0,5 \mu\text{g/l}$

 **Molibdeno.**

$R_a = 4 \text{ mg/l}$ $R_b = 2 \text{ mg/l}$ $P_a = 5 \text{ mg/l}$ $P_m = 2 \text{ mg/l}$ $P_b = 0,5 \text{ mg/l}$

2.2.1.1 Estudio de muestras de ensayo. Se hizo la lectura de las muestras de agua cruda y tratada de todas las plantas de tratamiento para determinar el contenido de Sb y Mo.

2.2.1.2 Recuperación. Se seleccionó la muestra de agua tratada de la planta la flora para evaluar el porcentaje de recuperación de las dos metodologías propuestas. A cada muestra se le adicionó una cantidad establecida del patrón en un rango alto y bajo (R_a , R_b), posteriormente se efectuó el tratamiento de las muestras de acuerdo a lo establecido en los numerales 2.1.5.2 y 2.1.5.3 para antimonio y molibdeno, respectivamente. El porcentaje de recuperación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de Recuperación } \%R = \frac{\text{gramos detectados}}{\text{gramos adicionados}} \times 100 \quad (2.6)$$

2.2.2 Carta control. Por un periodo de diez días consecutivos se determinó la concentración real de un patrón de 4 µg/l y 2 mg/l para antimonio y molibdeno, respectivamente. Para la elaboración de la carta control de cada método se estimaron los límites de advertencia y control con el valor promedio de la absorbancia de estas concentraciones obtenidas de la curva de calibración y la desviación estándar de estos valores. Estos límites se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$LA_{(s,i)} = x \pm 2S \qquad LC_{(s,i)} = x \pm 3S \qquad (2.7)$$

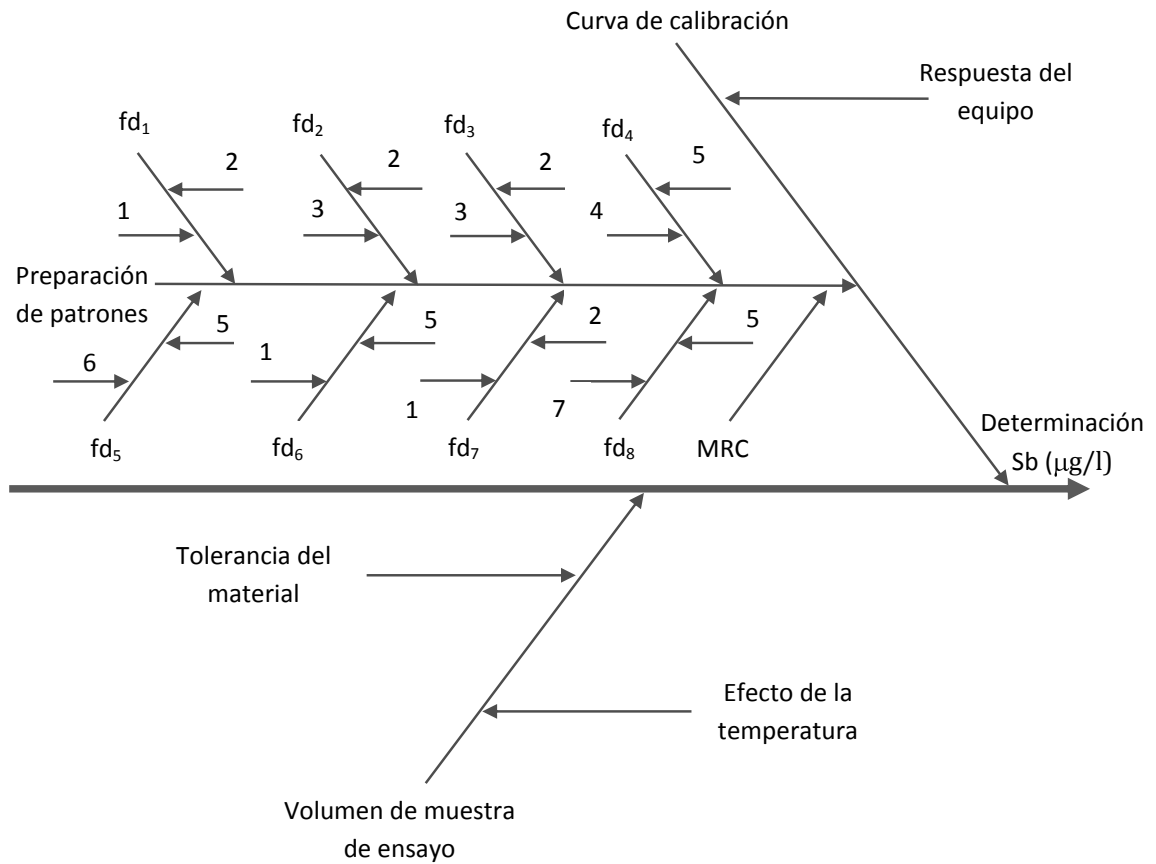
2.2.2.1 Exactitud. Se registra como el porcentaje de error calculado con cada uno de los datos obtenidos para la carta control de cada método. Se calcula igualmente por medio de la ecuación 2.5.

2.2.3 Estimación de la incertidumbre. Para cada método propuesto se evaluó la incertidumbre luego de reconocer sus fuentes principales.

2.2.3.1 Caracterización de las fuentes de incertidumbre. Se identificaron las fuentes de incertidumbre existentes en cada uno de los pasos de las metodologías propuestas (pesada de la muestra de ensayo en la balanza, diluciones de los patrones y obtención de la curva de calibración). Para finalmente calcular la incertidumbre expandida correspondiente a cada método.

Antimonio. Las principales fuentes de incertidumbre encontradas en la metodología propuesta para la determinación de antimonio se ilustran a continuación:

Gráfica 2.1. Diagrama de Ishikawa para la determinación de antimonio.



Fuente: El autor.


Tabla 2.7. Identificación de las fuentes de incertidumbre de antimonio

Curva de calibración	
Respuesta del equipo	
Preparación de patrones	
Factor de dilución 1: preparación de la solución original (10 mg/l)	
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 1 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 100 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado

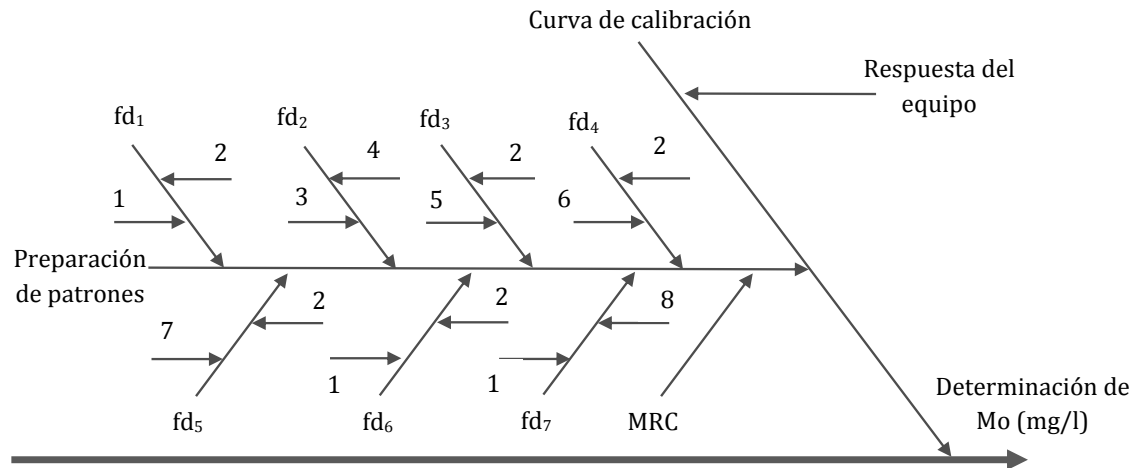
	<input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
Factor de dilución 2: preparación de los patrones a partir de la solución original	
3	Incertidumbre del uso de la pipeta de 10 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 100 ml
Factor de dilución 3: preparación de los patrones a partir de la solución original	
3	Incertidumbre del uso de la pipeta de 10 ml
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 100 ml
Factor de dilución 4: preparación de los patrones a partir de la solución original	
4	Incertidumbre del uso de la pipeta de 3 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
5	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
Factor de dilución 5: preparación de los patrones a partir de la solución original	
6	Incertidumbre del uso de la pipeta de 2 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
5	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 6: preparación de los patrones a partir de la solución original	
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 1 ml
5	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 7: preparación de los patrones a partir de la solución original	

1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 1 ml
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 100 ml
Factor de dilución 8: preparación de los patrones a partir de la solución original	
7	Incertidumbre del uso de la pipeta de 25 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
5	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Uso de material de referencia certificado	
Volumen de muestra de ensayo	
Incertidumbre del uso de la pipeta de 25 ml	
<input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad	
Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml	
<input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad	

Fuente: El autor.

 **Molibdeno.** Las principales fuentes de incertidumbre encontradas en la metodología propuesta para la determinación de antimonio se ilustran a continuación:

Gráfica 2.2. Diagrama de Ishikawa para la determinación de molibdeno



Fuente: El autor.

Tabla 2.8. Identificación de las fuentes de incertidumbre de molibdeno

Curva de calibración	
Respuesta del equipo	
Preparación de patrones	
Factor de dilución 1: preparación de la solución original (100 mg/l)	
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 5 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
Factor de dilución 2: preparación de los patrones a partir de la solución original	
3	Incertidumbre del uso de la pipeta de 20 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
4	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 200 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura

	<input type="checkbox"/> Repetibilidad
Factor de dilución 3: preparación de los patrones a partir de la solución original	
5	Incertidumbre del uso de la pipeta de 25 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 4: preparación de los patrones a partir de la solución original	
6	Incertidumbre del uso de la pipeta de 10 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia de la pipeta <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 5 ml
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 5: preparación de los patrones a partir de la solución original	
6	Incertidumbre del uso de la pipeta de 10 ml
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 6: preparación de los patrones a partir de la solución original	
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 5 ml
2	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 50 ml
Factor de dilución 7: preparación de los patrones a partir de la solución original	
1	Incertidumbre del uso de la pipeta de 5 ml
7	Incertidumbre del uso del matraz aforado de 100 ml <input type="checkbox"/> Tolerancia del matraz aforado <input type="checkbox"/> Efecto de la temperatura <input type="checkbox"/> Repetibilidad
Uso de material de referencia certificado	

Fuente: El autor.

2.2.3.2 Cuantificación de la incertidumbre ^[45]. Luego de identificar y clasificar las principales fuentes de incertidumbre, se calculan las incertidumbres estándar por medio de las siguientes ecuaciones:

$$U_{e \text{ repetibilidad del material}} = \frac{s}{n} \quad (2.8)$$

Donde:

s = desviación estándar obtenida de la verificación del material volumétrico

n = número de repeticiones realizadas.

Para el cálculo de las incertidumbres debidas al efecto de la temperatura, se asume que estas obedecen a una distribución rectangular asimétrica, razón por la cual se establece como divisor $2(\sqrt{3})$

$$U_{e \text{ efecto de la temperatura}} = \frac{T - T_{20^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha \cdot V}{2\sqrt{3}} \quad (2.9)$$

Donde:

T= temperatura de las muestras ensayo

$\alpha = 0.00021 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (coeficiente de expansión del agua)

V = volumen del material

Para el cálculo de las incertidumbres debidas a la tolerancia, se asume que estas obedecen a una distribución rectangular simétrica, razón por la cual se establece como divisor raíz de tres ($\sqrt{3}$)

$$U_{e \text{ tolerancia del material}} = \frac{\text{Valor de tolerancia reportado}}{\sqrt{3}} \quad (2.10)$$

Las incertidumbres estándar obtenidas con las ecuaciones 2.8-2.10, se suman teniendo en cuenta la ley de propagación de errores para determinar de esta forma la incertidumbre combinada.

$$U_c = \sqrt{U_{eR}^2 + U_{eT^{\circ}}^2 + U_{eT}^2} \quad (2.11)$$

Posteriormente, la incertidumbre combinada se divide por el valor de la medición realizada y con ello se obtiene la incertidumbre relativa.

$$U_r = \frac{U_c}{\text{Volumen medido}} \quad (2.12)$$

Finalmente, todas las incertidumbres relativas calculadas se combinan para establecer la incertidumbre combinada del método y esta a su vez se multiplica por el factor de cobertura k ; para que U proporcione aproximadamente una mitad del intervalo de confianza del 95%, se toma $k=2$; con lo que se obtiene la incertidumbre expandida del método.

$$U_{exp} = U_{C\ método} \cdot k \quad (2.13)$$

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 PREVALIDACIÓN

En esta etapa preliminar se determinaron los criterios que sirven de guía para el proceso de validación interna.

Los cálculos estadísticos fundamentales presentados en este documento se realizaron por medio de las fórmulas descritas en el ANEXO 8. Adicionalmente, a cada serie de datos obtenidos se les realizó la prueba t de *student* con la cual se estableció la aceptación de todos los datos.

3.1.1 Revisión de Patrones y Reactivos. Los reactivos empleados para cada una de las metodologías se describen a continuación:

Tabla 3.1. Reactivos necesarios para la validación de Sb

Antimonio	Casa Comercial
Ácido clorhídrico <i>pro analysi</i> (37%)	Merck
Ácido nítrico <i>pro analysi</i> (37%)	Merck
hidróxido de sodio	Merck
Borohidruro de sodio	Merck
Agua Destilada	
Patrón de Antimonio <i>certipur</i> (1001±2*)	Merck

*miligramos/litro

Fuente: El autor.

Tabla 3.2. Reactivos necesarios para la validación de Mo

Molibdeno	Casa Comercial
Ácido nítrico <i>pro analysi</i> (37%)	Merck
Agua Destilada	
Cloruro de amonio	Merck
Patrón de molibdeno <i>certipur</i> (1000±2*)	Merck

*miligramos/litro

Fuente: El autor.

3.1.2 Revisión de Equipos.

3.1.2.1 Espectrómetro de Absorción Atómica. Casa Científica realizó el mantenimiento preventivo del equipo SHIMZADZU AA-7000 Series y Suministró un soporte del funcionamiento del equipo (ANEXO 9).

3.1.2.2 Balanza analítica. El laboratorio de metrología DETECTO DE COLOMBIA LTDA calibró la balanza analítica y suministró los datos concernientes a la incertidumbre y ajuste lineal asociados a las mediciones; lo cual asegura la certeza de los datos obtenidos (ANEXO 10).

3.1.2.3 pHmetro. El *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga* efectuó el ajuste interno de este equipo por medio de soluciones tampón (MRC) garantizando así la respuesta del equipo, esta verificación se realiza cada tres meses.

3.1.3 Revisión de Material volumétrico. Luego de identificar el material volumétrico requerido para las metodologías propuestas, se realizó la verificación de acuerdo al tipo de ajuste, siguiendo el programa de Excel del laboratorio de aguas del **amb** (ANEXO 11). Los datos obtenidos se muestran a continuación:

3.1.3.1 Verificación de material por vertido, tipo "Ex".

Tabla 3.3. Calibración de material tipo "Ex" 0,5-4,0 ml

Pipetas Aforadas					
Medida No.	0,5*	1*	2*	3*	4*
1	0,4924	0,9952	1,9931	3,0084	3,9686
2	0,4914	0,9983	1,9998	3,0028	3,9622
3	0,4991	0,9928	1,9985	2,9991	3,9629
4	0,4941	0,9960	1,9955	2,9979	3,9621
5	0,4962	1,0034	1,9999	3,0009	3,9554
6	0,4906	0,9879	1,9955	3,0006	3,7972
7	0,5014	1,0020	2,0044	3,0019	4,1296
8	0,4824	1,0010	1,9936	2,9906	4,0400
9	0,4951	0,9945	1,9935	2,9875	4,0537
10	0,5097	0,9939	2,0001	2,9564	4,0402
Desviación Estándar (s)	0,0073	0,0047	0,0037	0,0147	0,0879
Promedio Real Corregido	0,4952	0,9965	1,9974	2,9946	3,9872
Coeficiente de Variación (CV)**	1,46	0,48	0,18	0,49	2,21
Tolerancia	±0,005	±0,007	±0,01	±0,01	±0,015

*Volumen real en mililitros (20°C)

** Porcentaje (%)

Fuente: El autor.

Tabla 3.4. Calibración de material tipo "Ex" 5,0-50 ml

Pipetas Aforadas					
Medida No.	5*	10*	20*	25*	50*
1	5,0088	10,0296	20,01	24,96	49,95
2	5,0180	10,0138	19,97	25,00	49,94
3	5,0147	10,0408	19,98	24,99	49,88
4	5,0070	9,9962	20,01	24,98	49,88
5	4,9985	10,0178	20,00	24,97	49,95
6	5,0017	10,0177	20,00	24,97	50,19
7	5,0033	10,0142	**	24,97	**
8	5,0096	9,9824	**	**	**
9	4,9974	**	**	**	**
10	5,0019	**	**	**	**
Desviación Estándar (s)	0,0068	0,0182	0,02	0,01	0,11
Promedio Real Corregido	5,0061	10,0141	19,99	24,98	49,96
Coefficiente de Variación (CV) ^{***}	0,14	0,18	0,08	0,06	0,23
Tolerancia	±0,015	±0,02	±0,03	±0,03	±0,05

*Volumen real en mililitros (20°C)

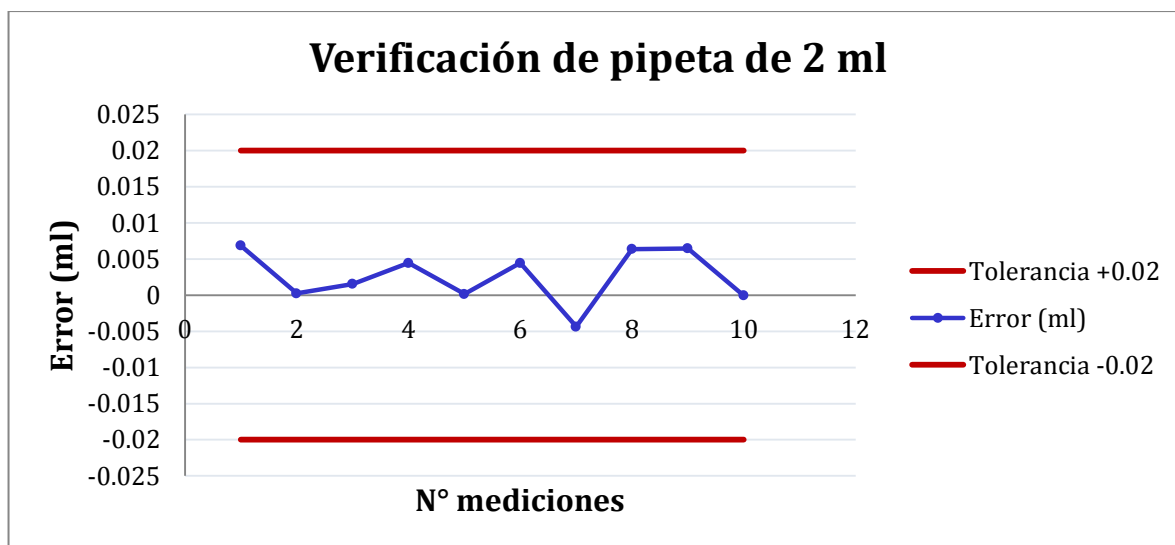
** datos omitidos

*** Porcentaje (%)

Fuente: El autor.

De las tablas 3.3 y 3.4 se puede concluir que las pipetas aforadas utilizadas (por lote) se encuentran dentro de la tolerancia certificada por el fabricante. Adicionalmente, esto se ratifica con la gráfica 3.1 en la que se observa el comportamiento aleatorio de las medidas dentro de los niveles de tolerancia establecidos.

Gráfica 3.1. Representación gráfica del error pipeta 2 ml



Fuente: El autor.

3.1.3.2 Verificación de material por contenido, tipo "In"

Tabla 3.5. Calibración de material tipo "In" 25,0-500 ml

Medida No.	Matraces Aforados				
	25*	50*	100*	200*	500*
1	24,96	49,94	99,92	200,00	499,79
2	24,96	49,95	99,88	199,99	499,79
3	24,98	49,96	99,94	199,99	499,77
4	24,98	49,95	99,87	200,00	499,77
5	24,99	49,94	99,93	200,00	499,79
6	24,99	49,96	99,90	199,99	499,79
Desviación Estándar (s)	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
Promedio Real Corregido	24,98	49,95	99,91	199,99	499,78
Coefficiente de Variación (CV)**	0,05	0,02	0,03	0,00	0,00
Tolerancia	±0,04	±0,06	±0,1	±0,15	±0,25

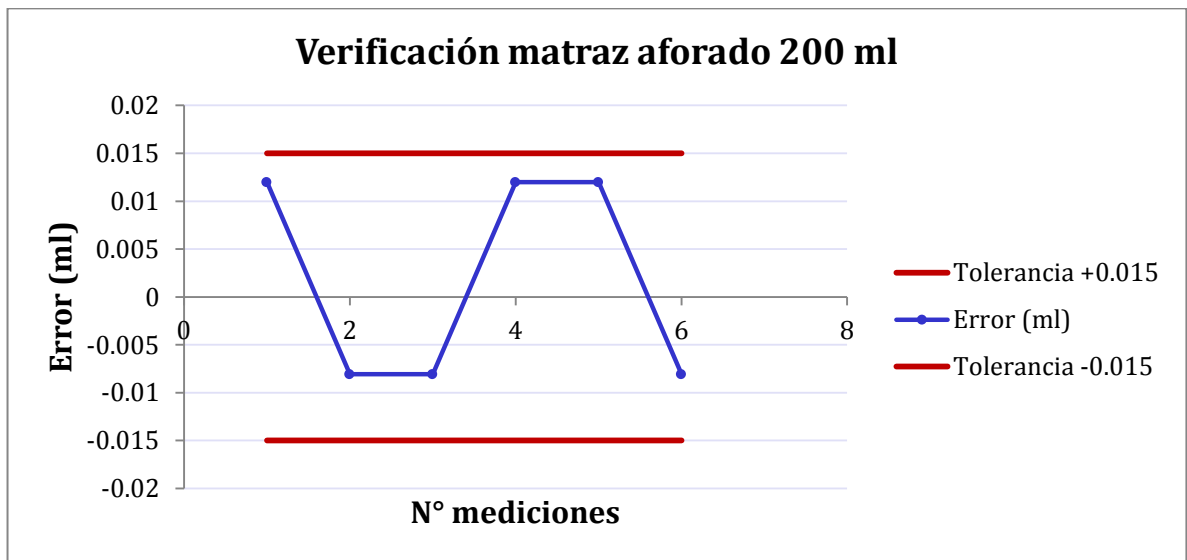
*Volumen real en mililitros (20°C)

** Porcentaje (%)

Fuente: El autor.

De igual forma, de la tabla 3.5 se puede concluir que los matraces aforados (por lote) se encuentran dentro de la tolerancia certificada por el fabricante. Adicionalmente, esto se ratifica con la gráfica 3.2 en la que se observa el comportamiento aleatorio de las medidas dentro de los niveles de tolerancia establecidos.

Gráfica 3.2. Representación gráfica del error matraz aforado 200 ml




Fuente: El autor.

3.1.4 Toma, Preservación y Transporte. Las muestras de trabajo fueron proporcionadas por el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga* que cuenta con un equipo de operarios encargados de la toma y transporte de las muestras de agua; este equipo trabaja siguiendo las indicaciones dadas por el procedimiento **P CC 507-001**[50]. Para la preservación de las muestras de trabajo se adicionaron 1,5 ml de HNO_3 por litro de agua como lo establece el *standar method* para el análisis de metales.

3.1.5 Revisión de procedimientos^{1*}.

3.1.5.1 Antimonio. Para alcanzar los niveles de concentración requeridos por la Resolución 2115/2007 para Sb se aplicó el mecanismo complementario de atomización de la muestra de ensayo conocido como generación de hidruros, esta variante en la técnica de absorción atómica en llama (aire- acetileno) no se encuentra establecida en el *standard methods* para el análisis de este elemento, razón por la cual se propone dentro de la metodología como una alternativa apropiada. Adicionalmente, se verificaron las condiciones de trabajo del equipo de AA obteniéndose una adecuada respuesta cuando se siguen explícitamente las recomendaciones establecidas en el “*cookbook*” del equipo, todas las condiciones bajo las cuales se opero el equipo se encuentran en el ANEXO 12.

 **Descripción del método.** Las siete muestras de trabajo descritas en la tabla 2.2 se trataron de la siguiente forma: Se transfirieron 50 ml de muestra de ensayo a un vaso de precipitado (durante la digestión se cubrió con un vidrio reloj), se adicionaron 4 ml de HNO₃ al 65%, se llevaron a la placa de calentamiento hasta la reducción del volumen aproximadamente a 10 ml, posteriormente se adicionó, 30 ml de agua destilada y 4 ml de HCl al 37% continuando su calentamiento en la placa, hasta evaporar a un volumen final mínimo, cuidando de no llegar a sequedad. Por último, se dejó enfriar y se aforó en un matraz de 50 ml con una solución de ácido clorhídrico al 3%.

Para preparar la solución de borohidruro de sodio se pesaron 2,52 g de NaOH y se disolvieron en un vaso de precipitado que contenía 100 ml de agua destilada, posteriormente se pesaron 7,50 g de NaBH₄ y se adicionaron a la solución de NaOH al 1%, luego de homogenizar la solución se transfirió a un matraz de 250ml y se completo el aforo con agua destilada.

^{1*} Todos los procedimientos analíticos llevados a cabo en el desarrollo de esta investigación se basaron en lo posible en los propuestos por el *Standard Methods for the examination of water & wastewater*.

3.1.5.2 Molibdeno. La determinación de molibdeno se llevó a cabo con la técnica de absorción atómica en llama (Óxido nitroso - acetileno) como recomienda el *standard methods*. Adicionalmente, se verificaron las condiciones de trabajo del equipo de AA obteniéndose una mejor respuesta cuando se varia la altura del quemador a 8 mm y el slit a 0,7 nm, todas las condiciones bajo las cuales se opero el equipo se encuentran en el ANEXO 13.

+ Descripción del método: Las siete muestras de trabajo descritas en la tabla 2.2 se trataron de la siguiente forma: Se transfirieron 50 ml de muestra de ensayo a un vaso de precipitado (durante la digestión se cubrió con un vidrio reloj), se adicionaron 5 ml de HNO₃ al 65%, se llevaron a la placa de calentamiento hasta evaporar a un volumen final mínimo, cuidando de no llegar a sequedad. Por último, se dejó enfriar y se aforó en un matraz de 50 ml con una solución de ácido nítrico al 1%.

3.1.6 Parámetros de control de calidad analíticos

3.1.6.1 Límites analíticos.

Tabla 3.6. Determinación de los límites analíticos para Sb

N° Repeticiones	Blanco*	Patrón 0,2*	Patrón 0,3*	Patrón 0,5*
1	0,21	0,21	0,33	0,57
2	0,17	0,22	0,30	0,52
3	0,11	0,25	0,30	0,49
4	0,19	0,21	0,29	0,56
5	0,16	0,24	0,27	0,51
6	0,17	0,22	0,33	0,49
7	0,21	0,22	0,32	0,52
8	0,14	0,24	0,30	0,52
9	0,24	0,25	0,29	0,65
10	0,19	0,19	0,27	0,46
11	0,24	0,25	0,32	0,59
12	0,14	0,22	0,27	0,54
13	0,16	0,19	0,27	0,48
14	0,22	0,27	0,29	0,60
15	0,17	0,21	0,33	0,51
Promedio	0,18	0,23	0,30	0,53
Desviación Estándar (s)	0,04	0,02	0,02	0,05
Coefficiente de Variación (CV)**	20,01	10,75	8,09	9,64
LDI	0,24			
LDM	0,29			
LCM	0,55			

*microgramos/litros

** Porcentaje (%)

Fuente: El autor.

Tabla 3.7. Determinación de los límites analíticos para Mo

N° Repeticiones	Blanco	Patrón 0,2*	Patrón 0,3*	Patrón 0,5*
1	0,06	0,21	0,31	0,56
2	0,10	0,20	0,25	0,44
3	0,04	0,18	0,29	0,42
4	0,15	0,19	0,28	0,53
5	0,04	0,19	0,25	0,51
6	0,08	0,18	0,26	0,44
7	0,10	0,20	0,29	0,54
8	0,04	0,19	0,27	0,45
9	0,06	0,18	0,26	0,53
10	0,09	0,17	0,27	0,43
11	0,13	0,22	0,29	0,49
12	0,11	0,21	0,22	0,53
13	0,12	0,17	0,28	0,48
14	0,13	0,21	0,27	0,55
15	0,07	0,24	0,30	0,49
Promedio	0,09	0,20	0,27	0,49
Desviación Estándar (s)	0,04	0,02	0,02	0,05
Coefficiente de Variación (CV)**	40,28	10,31	8,74	9,77
LDI	0,15			
LDM	0,20			
LCM	0,45			

*miligramos/litros

**Porcentaje (%)

Fuente: El autor.

✚ **Límite de detección instrumental.** El límite de detección instrumental teórico se calculó haciendo uso de la ecuación 2.1 y los datos obtenidos de las lecturas de 15 blancos de reactivos (HCl 3% para Sb y HNO₃ 1% para Mo) mostrados en las tablas 3.6 (Sb) y 3.7 (Mo). Adicionalmente, el límite de detección experimental se estableció como el primer patrón de la serie de rangos bajos (0,1-0,5 µg/l para Sb y 0,1-0,5 mg/l para Mo) que produjo una señal diferente a la del blanco.

⇒ **Antimonio.** LDI Teórico = 0,24 µg/l y LDI Experimental = 0,20 µg/l

⇒ **Molibdeno.** LDI Teórico = 0,15 mg/l y LDI Experimental = 0,20 mg/l

✚ **Límite de detección del método.** El límite de detección teórico del método se calculó haciendo uso de la ecuación 2.2 y los datos obtenidos de las lecturas de 15 blancos de reactivos mostrados en la tabla 3.6 y 3.7 para antimonio y molibdeno, respectivamente. El límite de detección experimental del método se estableció como el patrón de concentración baja de la serie que presentara menor coeficiente de variación y menor desviación estándar. En general, se observa que el coeficiente de variación es mucho mayor en la lectura de los blancos que en los patrones bajos.

⇒ **Antimonio.** El $LDM_{teórico} = 0,29 \mu\text{g/l}$ y $LDM_{Experimental} = 0,30 \mu\text{g/l}$. Con lo cual se evidencia la similitud entre el valor teórico y el experimental; obteniéndose un error del 3,45% empleando la ecuación 2.5.

⇒ **Molibdeno.** El $LDM_{teórico} = 0,20 \text{ mg/l}$ y $LDM_{Experimental} = 0,30 \text{ mg/l}$. Con lo cual se evidencia la diferencia del valor teórico y el experimental.

✚ **Límite de cuantificación del método.** El límite de cuantificación teórico del método se calculó haciendo uso de la ecuación 2.3 y los datos obtenidos del promedio de las lecturas de 15 blancos de reactivos mostrados en la tabla 3.6 y 3.7 para antimonio y molibdeno, respectivamente. El límite de cuantificación experimental se estableció como el patrón de concentración más baja que permite evaluar cuantitativamente el analito de interés.

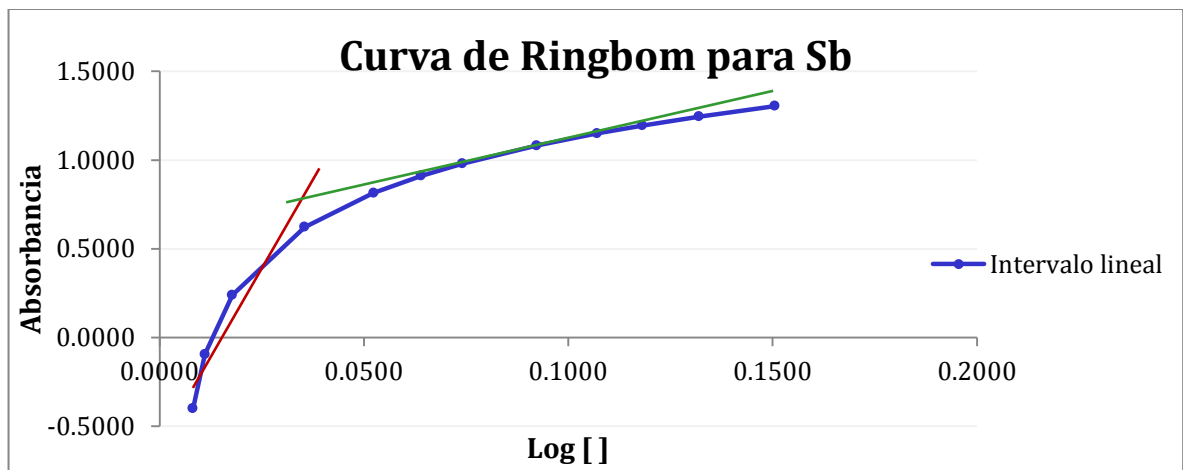
⇒ **Antimonio.** El $LCM_{teórico} = 0,55 \mu\text{g/l}$ y $LCM_{Experimental} = 0,50 \mu\text{g/l}$. Con lo cual se evidencia la similitud entre el valor teórico y el experimental; obteniéndose un error del 9,10% empleando la ecuación 2.5.

⇒ **Molibdeno.** El $LCM_{teórico} = 0,45 \mu\text{g/l}$ y $LCM_{Experimental} = 0,50 \mu\text{g/l}$. Con lo cual se evidencia la similitud entre el valor teórico y el experimental; obteniéndose un error del 11,11% empleando la ecuación 2.5.

3.1.6.2 Intervalo Lineal. Se efectuó el procedimiento descrito en el apartado 2.1.6.2 para determinar el intervalo lineal; con los datos obtenidos se construyó la curva de Ringbom que se presenta en la gráfica 3.3 y 3.4 para antimonio y molibdeno, respectivamente.

Antimonio. En la gráfica 3.3 esta se observa que el intervalo lineal se encuentra dividido en dos rangos 0,5-6,0 µg/l y 6-20 µg/l. Los valores negativos corresponden al logaritmo de las concentraciones ≤ 1 µg/l.

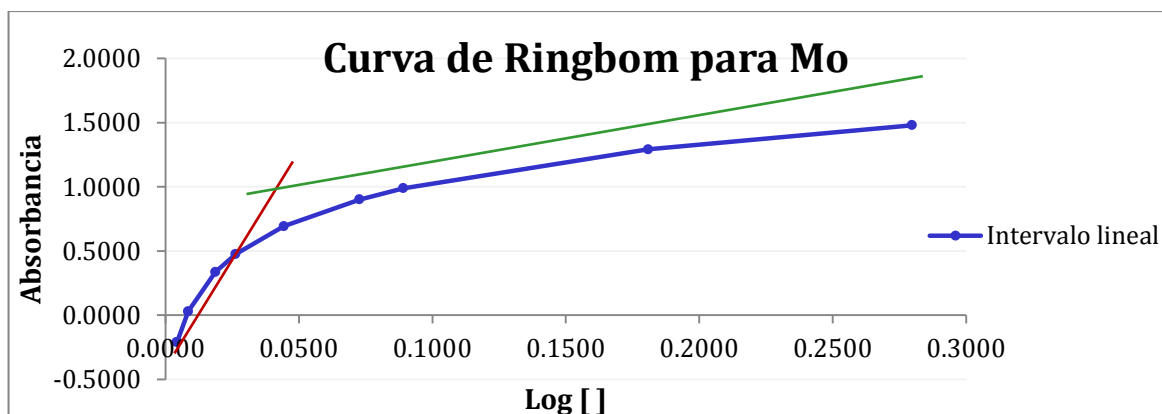
Gráfica 3.3. Intervalo lineal para Sb



Fuente: El autor.

Molibdeno. En la gráfica 3.4 esta se observa que el intervalo lineal se encuentra dividido en dos rangos 0,5-5mg/l y 5-30mg/l.

Gráfica 3.4. Intervalo lineal para Mo



Fuente: El autor.

Los valores negativos corresponden al logaritmo de las concentraciones ≤ 1 mg/l.

3.1.6.3 Intervalo de validación. Se estableció el intervalo de validación para antimonio en 0,5-6,0 $\mu\text{g/l}$ y molibdeno en 0,5-5,0 mg/l, la elección del rango de estos intervalos obedece al interés propio de la investigación que busca evaluar estos dos elementos en rangos muy bajos como se especificó en las tablas 2.5 y 2.6 Los intervalos elegidos poseen concordancia entre la concentración y la señal de respuesta del equipo esto se evidencia en su coeficiente de correlación igual a 0,999 (ANEXO 14).

3.1.6.4 Curva de Calibración. Los patrones del intervalo de validación se leyeron durante siete días (ANEXO 15).

Antimonio. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.8. Datos de la curva de calibración Sb

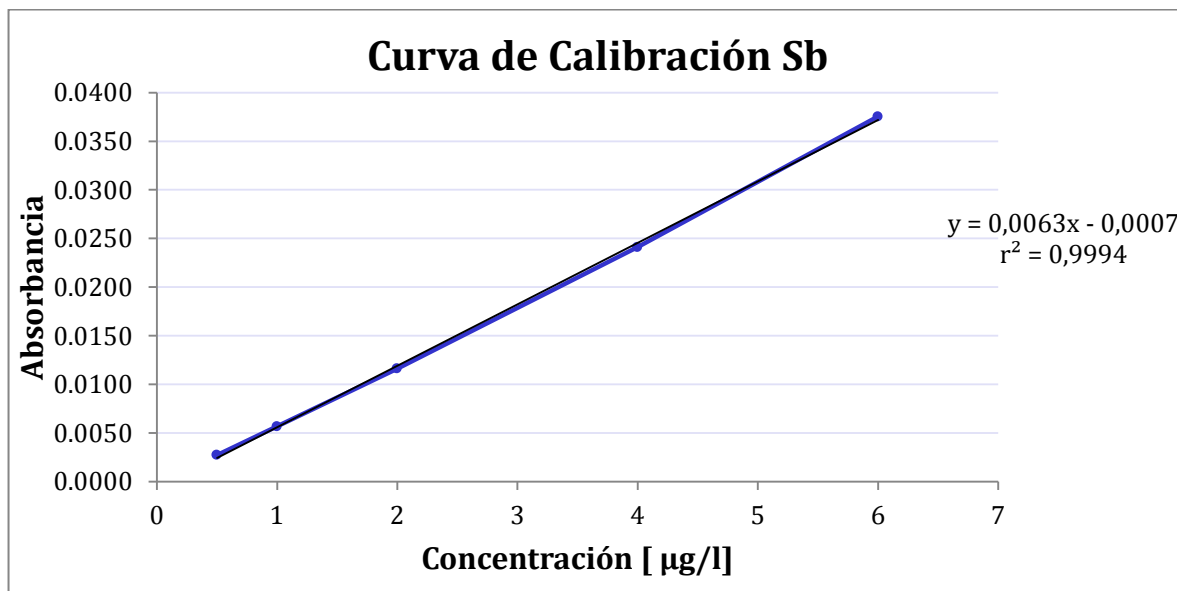
Absorbancia								
Patrón*	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Promedio
0,5	0,0024	0,0022	0,0025	0,0026	0,0034	0,0030	0,0031	0,0027
1	0,0050	0,0049	0,0063	0,0050	0,0064	0,0058	0,0064	0,0057
2	0,0114	0,0111	0,0117	0,0117	0,0120	0,0104	0,0131	0,0116
4	0,0236	0,0232	0,0244	0,0231	0,0239	0,0215	0,0291	0,0241
6	0,0371	0,0369	0,0377	0,0364	0,0373	0,0328	0,0446	0,0375
r^2	0,9993	0,9990	0,9992	0,9989	0,9989	0,9992	0,9991	0,9994
m	0,0063	0,0063	0,0063	0,0061	0,0061	0,0054	0,0076	0,0063
b	-	-	-	-0,0008	0,0001	0,0001	-	-0,0007
	0,0012	0,0013	0,0006				0,0013	

*microgramos/litro

Fuente: El autor.

Con los valores de la absorbancia promedio se construyó la siguiente curva de calibración:

Gráfica 3.5. Curva de calibración Sb



Fuente: El autor.

Molibdeno. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.9. Datos de la curva de calibración Mo

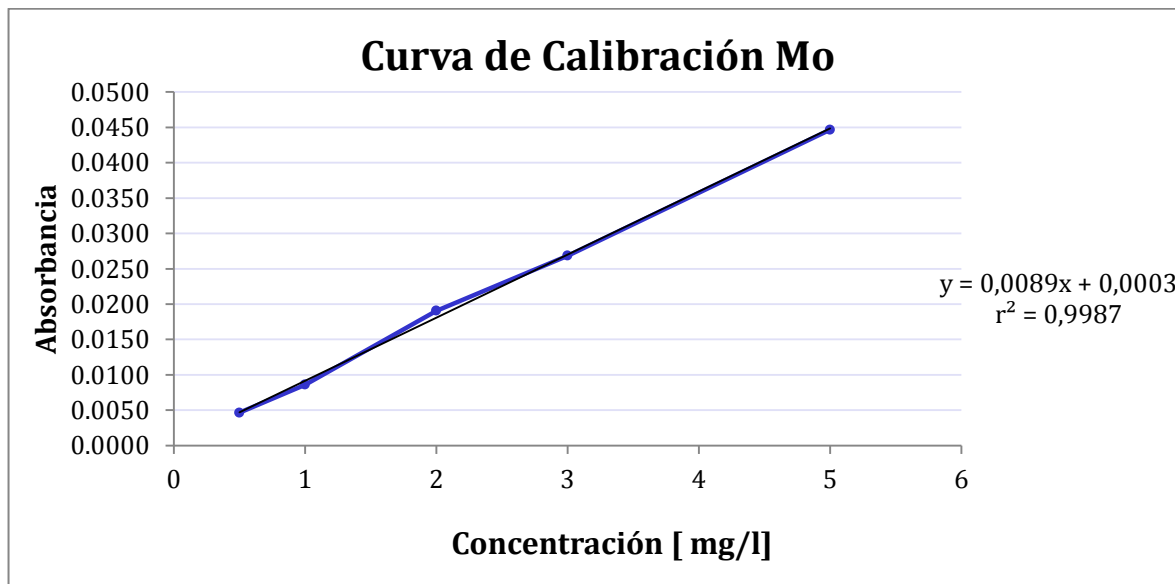
Absorbancia								
Patrón*	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Promedio
0,5	0,0049	0,0050	0,0047	0,0040	0,0038	0,0041	0,0060	0,0046
1	0,0092	0,0088	0,0096	0,0078	0,0080	0,0078	0,0091	0,0086
2	0,0185	0,0201	0,0185	0,0185	0,0190	0,0187	0,0202	0,0191
3	0,0252	0,0289	0,0302	0,0248	0,0252	0,0289	0,0247	0,0268
5	0,0438	0,0431	0,0428	0,0450	0,0458	0,0454	0,0468	0,0447
r^2	0,9979	0,9908	0,9868	0,9958	0,9954	0,9965	0,9871	0,9990
m	0,0086	0,0086	0,0086	0,0091	0,0092	0,0094	0,0090	0,0089
b	0,0006	0,0014	0,0014	0,0008	0,0009	0,0005	0,0007	0,0009

*miligramos/litro

Fuente: El autor.

Con los valores de la absorbancia promedio se construyó la siguiente curva de calibración:

Gráfica 3.6. Curva de calibración Mo



Fuente: El autor.

➤ **Linealidad.** A las curvas de calibración de cada uno de los métodos se les aplicó la prueba de contraste t descrita por la ecuación 2.4, se estableció como hipótesis nula la divergencia entre la absorbancia y la concentración. Para n=5 y

$r^2 = 0,999$ tanto para Sb como para Mo, se calculó un valor de $t = 38,70$. El valor tabulado de t para 3 grados de libertad con un 95% de confianza es 3,18. Por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se deduce la correlación entre estas dos variables.

$$t_{\text{calculado}} = 38,70 > t_{\text{tabulado}} = 3,18 \Rightarrow H_{0\ x,y} \neq 0$$

3.1.6.5 Sensibilidad. De las tablas 3.8 y 3.9 se seleccionan los valores en absorbancia de las pendientes de las curvas de calibración, estos datos se toman como la sensibilidad de cada uno de los métodos. Obteniéndose para Sb y Mo 0,0063 y 0,0089, respectivamente. Este dato representa el cambio en absorbancia debido a la variación de la concentración mencionada anteriormente. De igual forma, la tendencia lineal de las curvas de calibración permite determinar que la sensibilidad es constante e independiente de la concentración.

3.2 VALIDACIÓN INTERNA.

3.2.1 Diseño experimental. Se ejecutó el diseño experimental descrito en el numeral 2.2.1, durante los siete días estipulados. Las muestras de ensayo procesadas se leyeron en el equipo de AA siguiendo las condiciones establecidas en el numeral 3.1.5.

3.2.1.1 Antimonio. Los resultados obtenidos para la validación de Sb se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.10. Datos diseño experimental Sb

Muestras de ensayo	Concentración*						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
Bk1	0,17	0,21	0,16	0,19	0,17	0,13	0,19
Pb (0,5)	0,51	0,57	1,10	1,41	0,49	0,67	0,49
Pm (2)	1,97	2,06	2,97	3,35	2,11	2,03	2,00
Pa (6)	5,92	5,95	7,75	8,48	7,08	6,11	5,84
FT**	1,11	1,13	1,16	1,19	1,16	1,17	1,17
FC	1,78	1,86	1,86	1,89	1,81	1,84	1,81
BT	0,75	1,32	1,35	1,37	1,32	1,33	1,27
BC	1,37	2,03	2,11	2,17	2,02	2,03	2,02
MT	1,05	0,90	1,17	1,21	0,92	1,14	0,95
FBT	1,57	2,17	2,35	2,37	2,33	2,33	2,32
FBC	3,29	3,29	3,43	3,44	3,27	3,41	2,46
Rb (2)	3,17	3,40	3,43	3,43	3,38	3,13	3,41
Ra (4)	4,75	4,76	5,56	5,57	5,44	5,54	4,75
Rb-1,16	2,02	2,24	2,27	2,27	2,22	1,97	2,26
Ra-1,16	3,59	3,61	4,40	4,41	4,29	4,38	3,59

* microgramos/litro

** blanco de procedimientos = Bk2

Fuente: El autor.

En la tabla anterior se presenta el conjunto completo de muestras que constituyeron el diseño experimental para la validación interna de antimonio mediante espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros. A partir de esta tabla se determinan algunos criterios estadísticos fundamentales que se muestran a continuación:

Tabla 3.11. Criterios estadísticos fundamentales para Sb

Muestras de ensayo	Concentración Promedio**	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (CV)***	Concentración real Sb**
Bk1	0,17	0,03	14,85	0,17
FT*	1,16	0,03	2,43	0,98□
FC	1,83	0,04	2,05	1,66□
BT	1,24	0,22	17,79	1,07□
BC	1,96	0,27	13,78	1,79□
MT	1,05	0,13	12,05	0,88□
FBT	2,21	0,29	13,01	2,04□
FBC	3,23	0,35	10,73	3,06□
Rb (2**)	3,34	0,13	3,84	3,17□
Ra (4**)	5,20	0,42	8,03	5,03□
Rb-1,16	2,18	0,13	5,88	2,01□
Ra-1,16	4,04	0,42	10,33	3,87□

* blanco de procedimientos = Bk2

** microgramos/litro

*** porcentaje (%)

□ Concentración leída - Bk1

Fuente: El autor.

En la tabla 3.11 se evidencia que las concentraciones de las muestra de agua analizadas de las plantas de tratamiento no sobrepasan el valor máximo aceptable (20µg/l) establecido en la Resolución 2115/2007 por el Ministerio de la Protección Social; De igual manera, se observa que de todas las plantas de tratamiento, la de Floridablanca presenta el mayor contenido de antimonio (2,04 µg/l) mientras que la de Morrórico presenta el menor contenido de Sb (0,88 µg/l). Así, mismo se evidencia una disminución del contenido de Sb en el agua tratada de todas las plantas, las razones que ocasionan este efecto se desconocen.

Para el estudio de recuperación se eligió el agua tratada de la planta la Flora, por lo tanto esta muestra de agua se considera como el blanco de procedimientos. Con el fin de obtener una concentración de 2 µg/l y 4 µg/l de antimonio, a dos muestras de agua de 50 ml se le adicionaron 1 ml y 2 ml del patrón de 100 µg/l de Sb, respectivamente. Los resultados de las lecturas de estas muestras

adicionadas (Ra, Rb) se presentan en la tabla 3.11, con estos datos y la ecuación 2.6 se calculó el porcentaje de recuperación obteniéndose un 100,50% para 2 µg/l y 96,75% para 4 µg/l; estos porcentajes de recuperación se encuentran dentro de los límites generales esperados (95-105%) y por esta razón se considera al método selectivo para antimonio.

Se presenta una dispersión en los coeficientes de variación, obteniéndose valores entre el 2,05-17,79%; por lo general, el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga* establece como valor aceptable para el coeficiente de variación el 10%; sin embargo, con esta metodología no se alcanzó este porcentaje, debido a que el intervalo de validación es de concentraciones muy pequeñas cercanas al blanco, que generalmente supera el valor aceptado.

Como control y para asegurar el cumplimiento de la linealidad ya establecida se seleccionaron tres patrones (rango bajo, medio y alto) que se leyeron durante el ensayo. Con los datos de la tabla 3.10 se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.12. Chequeo de la curva de calibración Sb

Muestras de ensayo	Promedio*	N° Día	Desviación estándar	
			(s)	Promedio
		Día 1	2,80	
		Día 2	2,78	
Pb (0,5)	0,75	Día 3	3,43	
Pm (2)	2,36	Día 4	3,65	3,10
Pa (6)	6,73	Día 5	3,43	
		Día 6	2,83	
		Día 7	2,76	

* microgramos/litro

Fuente: El autor.

De la tabla anterior se evidencia que el comportamiento lineal se mantiene, esto se refleja en los datos de desviación estándar diario que dan como resultado una baja desviación estándar promedio del ensayo; con lo cual se concluye que no existe una alta dispersión entre los datos obtenidos para el chequeo de la curva de calibración.

3.2.1.2 Molibdeno. Luego de determinar el LDM (0,30 mg/l) se concluyó que la metodología propuesta no permitía evaluar los niveles de concentración exigidos por la Resolución 2115/2007; por lo tanto, no es útil para determinar el contenido de molibdeno en el agua inferior al LDM, por esta razón se desconoce si las muestras de agua cumplen con el parámetro exigido (0,07mg/l). Sin embargo, se siguió el procedimiento propuesto para realizar la validación interna de Mo en el intervalo de 0,5-5,0 mg/l debido a que el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del amb* presta el servicio de análisis de muestras particulares siendo de gran utilidad la validación en este intervalo; adicionalmente, se examinó si las muestras de agua de las plantas de tratamiento del **amb** contenían molibdeno en el intervalo de validación.

En este rango todas las muestras de agua leídas no originaron señal en el equipo, es por esto que se excluyen los datos de las muestras de agua de las plantas de tratamiento de los resultados reportados a continuación para validación de Mo.

Tabla 3.13. Datos diseño experimental Mo

Muestras de ensayo	Concentración*						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
Bk1	0,02	0,03	0,07	0,04	0,01	0,03	0,01
Bk2	0,27	0,28	0,28	0,34	0,44	0,39	0,36
Pb (0,5)	0,51	0,55	0,49	0,40	0,36	0,45	0,61
Pm (2)	2,07	2,22	2,02	2,11	2,15	2,04	2,26
Pa (5)	4,92	4,85	4,75	5,03	5,09	5,08	5,20
Rb (2)	1,46	1,42	1,44	1,43	1,47	1,53	1,44
Ra (4)	2,56	2,64	2,60	2,65	2,62	2,64	2,62
Rb-0,34	1,09	1,04	1,07	1,06	1,10	1,16	1,07
Ra-0,34	2,19	2,27	2,22	2,28	2,25	2,27	2,25

* miligramos/litro

Fuente: El autor.

En la tabla anterior se presenta el conjunto completo de muestras que constituyeron el diseño experimental para la validación interna de molibdeno mediante espectrometría de absorción atómica con llama. A partir de esta tabla se determinan algunos criterios estadísticos fundamentales que se muestran a continuación:

Tabla 3.14. Criterios estadísticos fundamentales para Mo

Muestras de ensayo	Promedio*	Desviación estándar (s)	Coficiente de variación (CV)**	Concentración Mo *
Bk1	0,03	0,02	62,05	0,03
Bk2	0,34	0,06	19,05	0,31□
Rb (2*)	1,45	0,04	2,60	1,42□
Ra (4*)	2,62	0,03	1,19	2,59□
Rb-0,34	1,08	0,04	3,48	1,05□
Ra-0,34	2,25	0,03	1,38	2,22□

* miligramos/litro

** porcentaje (%)

□ concentración leída - Bk1

Fuente: El autor.

Para el estudio de recuperación se eligió el agua tratada de la planta la Flora, por lo tanto esta muestra de agua se considera como el blanco de procedimientos.

Con el fin de obtener una concentración de 2 mg/l y 4 mg/l de molibdeno, a dos muestras de agua de 50 ml se le adicionaron 1 ml y 2 ml del patrón de 100 mg/l de Mo, respectivamente. Los resultados de las lecturas de estas muestras adicionadas (Ra, Rb) se presentan en la tabla 3.14, con estos datos y la ecuación 2.6 se calculó el porcentaje de recuperación obteniéndose un 52,50% para 2 mg/l y 55,50% para 4 mg/l; a pesar de que estos porcentajes no están dentro de los límites generales (95-105%) se encuentran dentro de los valores reportados en investigaciones previas (60%) [19], con lo cual se confirma la presencia de interferencias de matriz en las muestras de ensayo que ocasionan una disminución en los porcentajes de recuperación, por esta razón, con los porcentaje de recuperación obtenidos se considera que el método es selectivo para molibdeno puesto que cumple con los estándares de procedimientos internacionales. El estudio de interferencia de matriz se llevó a cabo con dos muestras de ensayo de agua tratada de la planta la Flora a dos concentraciones (2 mg/l y 4 mg/l) y un blanco de reactivos; los porcentajes de recuperación obtenidos para 2 mg/l son Bk = 98,58% y FT = 52,50% y para 4 mg/l son Bk = 99,01% y FT = 55,50%.

Los coeficientes de variación se encuentran entre el 1,19-3,48%, estos porcentajes no superan el valor máximo aceptable (10%) evidenciando proximidad entre los valores de cada medición.

Como control y para asegurar el cumplimiento de la linealidad ya establecida se seleccionaron tres patrones (rango bajo, medio y alto) que se leyeron durante el ensayo. Con los datos de la tabla 3.13 se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.15. Chequeo de la curva de calibración Mo

Muestras de ensayo	Concentración Promedio*	N° Día	Desviación estándar	
			(s)	Promedio
Pb (0,5) Pm (2) Pa (5)	0,48 2,13 4,99	Día 1	2,24	2,28
		Día 2	2,17	
		Día 3	2,16	
		Día 4	2,34	
		Día 5	2,39	
		Día 6	2,35	
		Día 7	2,33	

* miligramos/litro

Fuente: El autor.

De la tabla anterior se evidencia que el comportamiento lineal se mantiene, esto se refleja en los datos de desviación estándar diario que dan como resultado una baja desviación estándar promedio del ensayo; con lo cual se concluye que no existe una alta dispersión entre los datos obtenidos para el chequeo de la curva de calibración.

3.2.2 Carta control.

3.2.2.1 Antimonio. La carta control se realizó a partir de las lecturas del patrón de 4 µg/l durante diez días consecutivos. Estos resultados se muestran a continuación:

Tabla 3.16. Carta control Sb

N° Día	Absorbancia*	Concentración**	Exactitud***	Veracidad***
1	0,0251	4,10	97,62	
2	0,0225	3,68	92,06	
3	0,0244	3,98	99,60	
4	0,0229	3,75	93,65	
5	0,0237	3,87	96,83	
6	0,0231	3,78	94,44	98,02
7	0,0248	4,05	98,81	
8	0,0246	4,02	99,60	
9	0,0236	3,86	96,43	
10	0,0253	4,13	96,83	
Promedio	0,0240	3,92	98,02	
s	0,0010	0,15		
CV***	4,07	3,95		

* Patrón de 4 microgramos/l

** microgramos/l

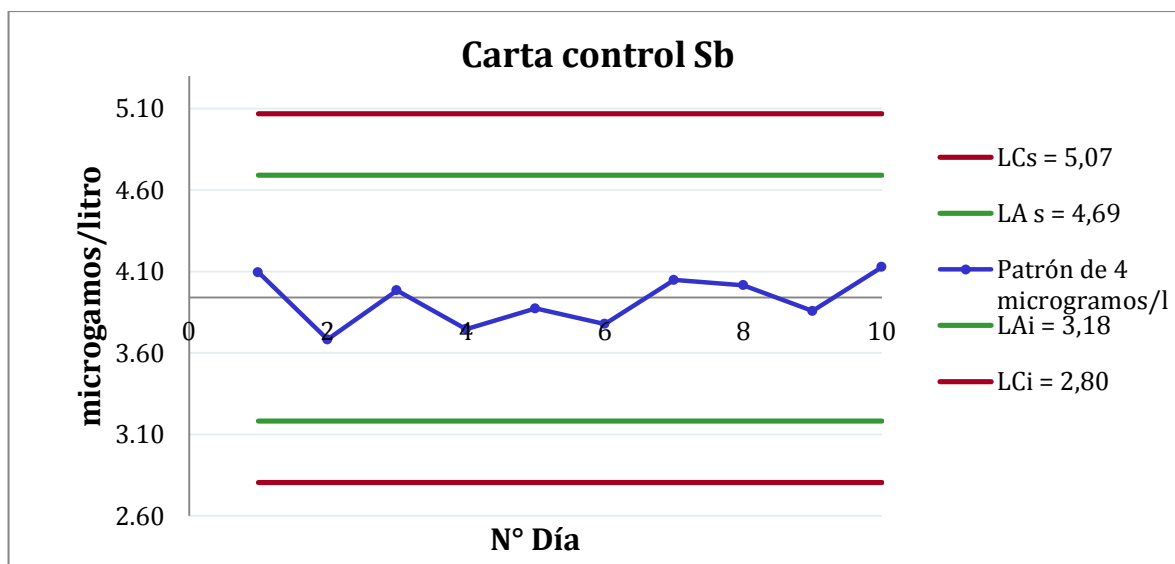
*** porcentaje (%)

Fuente: El autor.

A los datos de la tabla 3.16 se le determinaron los criterios estadísticos fundamentales, obteniéndose una desviación estándar de 0,15 y por lo tanto, un coeficiente de variación inferior al 3,95%, esto indica un alto grado de proximidad entre los datos obtenidos que refleja una buena precisión en las mediciones.

Para calcular los límites de control (LCs = 5,07 $\mu\text{g/l}$ y LCi= 4,69 $\mu\text{g/l}$) y advertencia (LAs = 3,18 $\mu\text{g/l}$ y LAi= 2,80 $\mu\text{g/l}$) se utilizaron: el valor promedio de absorbancia (3,94 $\mu\text{g/l}$), la desviación estándar (0,0024) del patrón de 4 $\mu\text{g/l}$ de la curva de calibración de Sb y las ecuaciones del numeral 2.2.2. Con estos límites y los valores obtenidos de las mediciones del patrón de 4 $\mu\text{g/l}$ (tabla 3.16) se construyó la carta control que se presenta a continuación:

Gráfica 3.7. Carta Control Sb



Fuente: El autor.

En la gráfica anterior se puede observar que el comportamiento de las mediciones es aleatorio, lo cual indica que la metodología no está sujeta a una alta influencia de los errores sistemáticos; adicionalmente, se evidencia que los valores se encuentran dentro de los límites establecidos, esto demuestra que los errores aleatorios presentes en la metodología son los esperados para un procedimiento analítico y por lo tanto cumplen con la tendencia deseada.

Por otra parte, los datos de la carta control se utilizaron para determinar la exactitud y la veracidad del método. Los valores de absorbancia se convirtieron a concentración empleando la ecuación de la curva de calibración ($y=0,0063x-0,0007$) y se compararon con el valor teórico ($4 \mu\text{g/l}$), obteniéndose porcentajes en el método superiores al 92,06% para la exactitud y 98,02% para la veracidad, esto refleja que los valores obtenidos y su promedio se encuentran próximos al valor aceptado como real confirmando con ello que la metodología es adecuada para la determinación de antimonio.

3.2.2.2 Molibdeno. La carta control se realizó a partir de las lecturas del patrón de 2 mg/l durante diez días consecutivos. Estos resultados se muestran a continuación:

Tabla 3.17. Carta Control Mo

N° Día	Absorbancia*	Concentración**	Exactitud***	Veracidad***
1	0,0201	2,22	88,76	
2	0,0191	2,11	94,38	
3	0,0185	2,04	97,75	
4	0,0202	2,24	88,20	
5	0,0193	2,13	93,26	
6	0,0200	2,21	89,33	92,53
7	0,0197	2,18	91,01	
8	0,0186	2,06	97,19	
9	0,0201	2,22	88,76	
10	0,0187	2,07	96,63	
Promedio	0,0194	2,15	92,53	
s	0,0007	0,08		
CV***	3,47	3,53		

* Patrón de 2 miligramos/l

** miligramos/litro

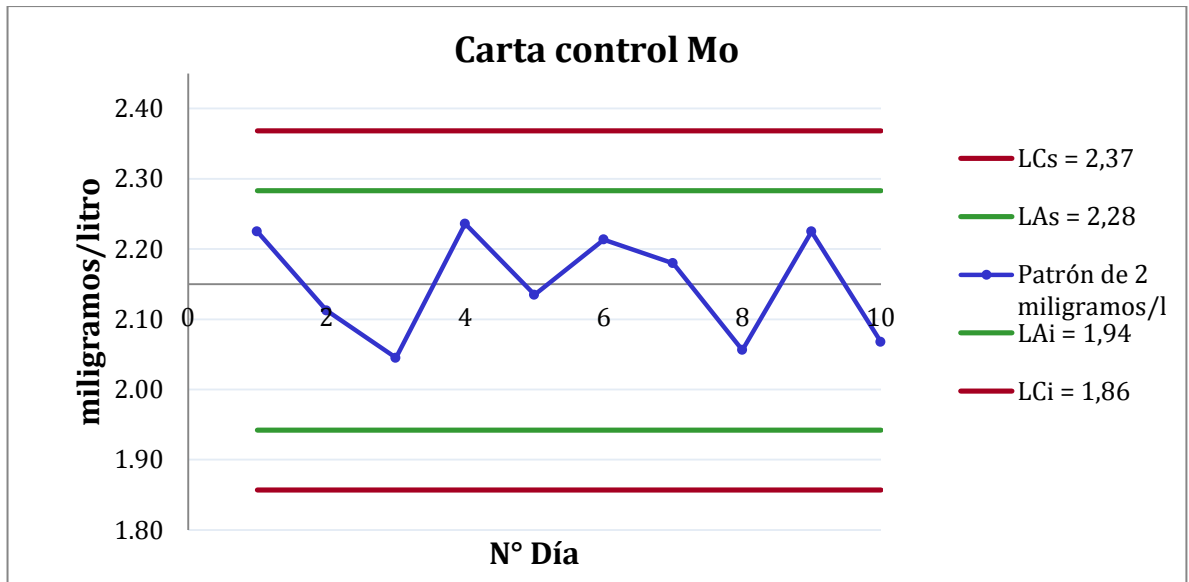
*** porcentaje (%)

Fuente: El autor.

A los datos de la tabla 3.17 se le determinaron los criterios estadísticos fundamentales, obteniéndose una desviación estándar de 0.08 y por lo tanto, un coeficiente de variación inferior al 3,53%, esto indica un alto grado de proximidad entre los datos obtenidos que refleja una buena precisión en las mediciones.

Para calcular los límites de control ($LCs = 2,37$ mg/l y $LCi = 2,28$ mg/l) y advertencia ($LAs = 1,94$ mg/l y $LAi = 1,86$ mg/l) se utilizaron: el valor promedio de absorbancia (2,11 mg/l), la desviación estándar (0,0008) del patrón de 2 mg/l de la curva de calibración de Mo y las ecuaciones del numeral 2.2.2. Con estos límites y los valores obtenidos de las mediciones del patrón de 2 mg/l (tabla 3.17) se construyó la carta control que se presenta a continuación:

Gráfica 3.8. Carta Control Mo



Fuente: El autor.

En la gráfica anterior se puede observar que el comportamiento de las mediciones es aleatorio, lo cual indica que la metodología no está sujeta a una alta influencia de los errores sistemáticos; adicionalmente, se evidencia que los valores se encuentran dentro de los límites establecidos, esto demuestra que los errores aleatorios presentes en la metodología son los esperados para un procedimiento analítico y por lo tanto cumplen con la tendencia deseada.

Por otra parte, los datos de la carta control se utilizaron para determinar la exactitud y la veracidad del método. Los valores de absorbancia se convirtieron a concentración empleando la ecuación de la curva de calibración ($y=0,0089x+0,0003$) y se compararon con el valor teórico (2 mg/l), obteniéndose porcentajes de error del método superiores al 88,20% para la exactitud y 92,53% para la veracidad, esto refleja que los valores obtenidos y su promedio se encuentran próximos al valor aceptado como real confirmando con ello que la metodología es adecuada para la determinación de Molibdeno en el intervalo establecido para la validación interna.

3.2.2.3 Precisión. De acuerdo con los coeficientes de variación obtenidos se estableció que la metodología para la determinación de Sb permite estimar muestras de ensayo en el intervalo de validación (0,5-6,0 µg/l) con una baja dispersión (4,0 µg/l, %CV = 3,95) mientras que para concentraciones inferiores al intervalo de validación (0,3 µg/l, %CV = 8,09) este método es menos preciso.

Por el contrario la metodología para la determinación de Mo se considera como precisa en el intervalo de validación establecido (2,0 mg/l, %CV = 3,53).

3.2.3 Cuantificación de la incertidumbre. Para la determinación de la incertidumbre de cada método se utilizaron las ecuaciones descritas en el numeral 2.2.3.2 y la aplicación *Microsoft Excel*, los resultados obtenidos se presentan a continuación:

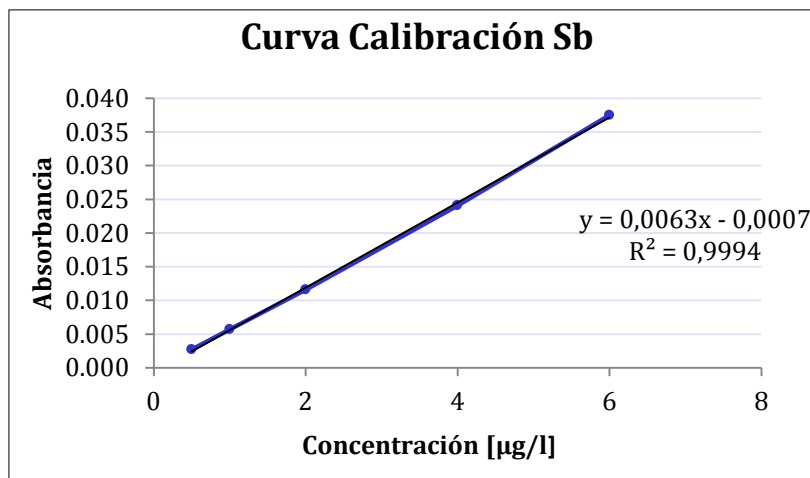
3.2.3.1 Antimonio.

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO POR AA

□ **Calculamos la incertidumbre de la respuesta del equipo**

Concentración *	Absorbancia
0,5	0,0027
1	0,0057
2	0,012
4	0,024
6	0,038

** µg/l



Ecuación de Regresión

Pendiente	0,0063
Coefficiente r^2	0,9994
Intersección eje	-0,0007

Análisis de error

Error estándar y	0,0004
Número Patrones	5
Número Replicas MRC	10

Valor de concentración material de Referencia

Medición	Concentración
1	4,10
2	3,68
3	3,98
4	3,75
5	3,87
6	3,78
7	4,05
8	4,02
9	3,86
10	4,13
Promedio	3,92

* µg/l

Calcular la S_{xx} que es el numerador de la varianza en x

S_{xx}	2,28
----------	------

Calculamos la incertidumbre de los resultados obtenidos a partir de la Curva de Calibración

Valor de X_i MCR	4,00
Valor promedio de X_i MCR	3,92
U_c	0,03

- Calculamos la incertidumbre causada por la preparación de los patrones

Factor de Dilución 1

	1. pipeta de 1 ml	2. Matraz de 100 ml
U_{eR}	0,0015	0,0122
U_{eT°	0,0002	0,0182
U_{eT}	0,0040	0,0577
U_c	0,0043	0,0618
U_r	0,0043	0,0006

Factor de Dilución 2

	3. pipeta de 10 ml	2. Matraz de 100 ml
U_{eR}	0,0064	0,0122
U_{eT°	0,0018	0,0182
U_{eT}	0,0115	0,0577
U_c	0,0133	0,0618
U_r	0,0013	0,0006

Factor de Dilución 3

	3. pipeta de 10 ml	2. Matraz de 100 ml
U_c	0,0137	0,0693
U_r	0,0014	0,0007

Factor de Dilución 4

	4. pipeta de 3 ml	5. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0046	0,0041
U_{eT°	0,0005	0,0091
U_{eT}	0,0058	0,0346
U_c	0,0074	0,0360
U_r	0,0025	0,0007

Factor de Dilución 5

	6. pipeta de 2 ml	5. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0012	0,0041

U_{eT°	0,0004	0,0091
U_{eT}	0,0058	0,0346
U_c	0,0059	0,0360
U_r	0,0030	0,0007

Factor de Dilución 6

	1. pipeta de 1 ml	5. Matraz de 50 ml
U_c	0,0043	0,0393
U_r	0,0043	0,0008

Factor de Dilución 7

	1. pipeta de 1 ml	2. Matraz de 100 ml
U_c	0,0043	0,0693
U_r	0,0043	0,0007

Factor de Dilución 8

	7. pipeta de 25 ml	5. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0052	0,0041
U_{eT°	0,0045	0,0091
U_{eT}	0,0173	0,0346
U_c	0,0187	0,0360
U_r	0,0007	0,0007

	pipetas	Matraces
$U_{c\ p-m}$	0,0087	0,0021
U_c	0,0089	

➤ Calculamos la incertidumbre causada por la toma del volumen de muestra de ensayo

	pipeta de 50 ml	Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0467	0,0041
U_{eT°	0,0091	0,0091
U_{eT}	0,0289	0,0346
U_c	0,0557	0,0360
U_r	0,0011	0,0007

	pipeta 50 ml	Matraz 50 ml
$U_{c\ p-m}$	0,0011	0,0007
U_c	0,0013	
$7U_c^*$	0,0093	

* U_c debida a la toma de las siete muestras de trabajo

□ **Calculamos la incertidumbre combinada relacionada con el material volumétrico**

Incertidumbre combinada material volumétrico	
U_c	0,0128

⇒ **Calculamos la incertidumbre combinada del método**

Incertidumbre combinada del método	
U_c	0,0326

⇒ **Finalmente calculamos la incertidumbre expandida para la determinación de antimonio**

Incertidumbre expandida del método	
U_{exp}	±0,065

Todo resultado obtenido a partir de la aplicación de la metodología establecida para la determinación de antimonio tienen asociado una incertidumbre igual a $\pm 0,065$ y deberá ser reportado como lo describe en la ecuación 1.6.

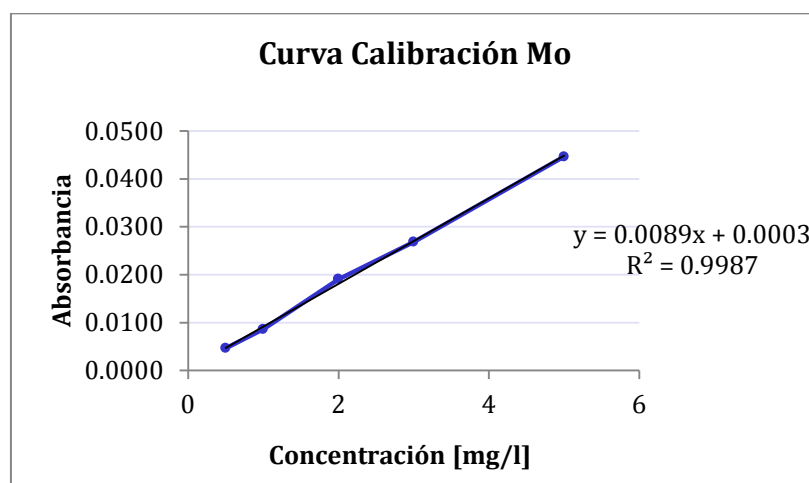
3.2.3.2 Molibdeno.

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO POR AA

□ Calculamos la incertidumbre de la respuesta del equipo

Concentración *	Absorbancia
0,5	0,0046
1	0,0086
2	0,0191
3	0,0268
5	0,0447

** µg/l



Ecuación de Regresión

Pendiente	0,0089
Coefficiente r^2	0,9987
Intersección eje	0,0003

Análisis de error

Error estándar y	0,0007
Número Patrones	5
Número Replicas MRC	10

Valor de concentración material de Referencia	
Medición	Concentración
1	2,22
2	2,11
3	2,04
4	2,24
5	2,13
6	2,21
7	2,18
8	2,06
9	2,22
10	2,07
Promedio	2,15

* $\mu\text{g/l}$

Calcular la S_{xx} que es el numerador de la varianza en x	
S_{xx}	1,79

Calculamos la incertidumbre de los resultados obtenidos a partir de la Curva de Calibración	
Valor de X_i MCR	2,00
Valor promedio de X_i	
MCR	2,15
U_c	0,04

- Calculamos la incertidumbre causada por la preparación de los patrones

Factor de Dilución 1

	1. pipeta de 5 ml	2. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0022	0,0041
U_{eT°	0,0009	0,0091
U_{eT}	0,0087	0,0346
U_c	0,0090	0,0360
U_r	0,0018	0,0007

Factor de Dilución 2

	3. pipeta de 20 ml	4. Matraz de 200 ml
U_{eR}	0,0067	0,0041
U_{eT°	0,0036	0,0364
U_{eT}	0,0173	0,0866
U_c	0,0189	0,0940
U_r	0,0009	0,0005

Factor de Dilución 3

	5. pipeta de 25 ml	2. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0052	0,0041
U_{eT°	0,0045	0,0091
U_{eT}	0,0173	0,0346
U_c	0,0187	0,0360
U_r	0,0007	0,0007

Factor de Dilución 4

	1. pipeta de 5 ml	6. pipeta de 10 ml	2. Matraz de 50 ml
U_{eR}	0,0022	0,0064	0,0041
U_{eT°	0,0009	0,0018	0,0091
U_{eT}	0,0087	0,0115	0,0346
U_c	0,0090	0,0133	0,0360
U_r	0,0018	0,0013	0,0007

Factor de Dilución 5

	6. pipeta de 10 ml	2. Matraz de 50 ml
U_c	0,0137	0,0393
U_r	0,0014	0,0008

Factor de Dilución 6

	1. pipeta de 5 ml	2. Matraz de 50 ml
U_c	0,0091	0,0393
U_r	0,0018	0,0008

Factor de Dilución 7

	1. pipeta de 5 ml	7. Matraz de 100 ml
U_{eR}	0,0022	0,0122
U_{eT°	0,0009	0,0182
U_{eT}	0,0087	0,0577
U_c	0,0090	0,0618
U_r	0,0018	0,0006

	pipetas	Matraces
$U_{c\ p-m}$	0,0043	0,0018
U_c	0,0046	

⇒ Calculamos la incertidumbre combinada del método

Incertidumbre combinada del método	
U_c	0,0403

⇒ Finalmente calculamos la incertidumbre expandida para la determinación de Molibdeno

Incertidumbre expandida del método	
U_{exp}	±0,080

Todo resultado obtenido a partir de la aplicación de la metodología establecida para la determinación de antimonio tienen asociado una incertidumbre igual a ±0,080 y deberá ser reportado como lo describe en la ecuación 1.6.

CONCLUSIONES

- ✚ La metodología implementada para la determinación de antimonio es adecuada para los fines propuestos, debido a que alcanzó un límite de detección de $0,30 \mu\text{g/l}$ permitiendo de esta forma evaluar el contenido de antimonio en el agua de las plantas de tratamiento del **amb** y con ello establecer que el agua cruda y tratada se encuentra dentro del intervalo máximo aceptable para antimonio según lo establece la Resolución 2115 de 2007 ($\text{Sb} \leq 0,02 \text{ mg/l}$).
- ✚ Los porcentajes de recuperación obtenidos ($2 \mu\text{g/l} = 100,50\%$ y $4 \mu\text{g/l} = 96,75\%$) con la metodología para la determinación de antimonio se encuentran dentro de los límites generales establecidos ($95\text{-}105\%$), haciendo de este un método altamente selectivo debido al uso del mecanismo complementario de atomización conocido como generación de hidruros; así mismo, este mecanismo está directamente relacionado con la alta sensibilidad obtenida en la metodología, debido a que con este dispositivo se logran obtener hidruros del metal de interés que luego son detectados sin tener en cuenta las interferencias de matriz presentes.
- ✚ En niveles inferiores al límite de detección ($0,30 \text{ mg/l}$), la metodología planteada para la determinación de molibdeno en el agua de las plantas de tratamiento del **amb** no es apropiada, debido a que no se alcanzan los niveles establecidos en la Resolución 2115 de 2007 ($\text{Mo} \leq 0.07 \text{ mg/l}$).
- ✚ Los porcentajes de recuperación obtenidos ($2 \text{ mg/l} = 52,50\%$ y $4 \text{ mg/l} = 55,50\%$) con la metodología para la determinación de molibdeno se encuentran dentro de los límites reportados para este elemento en estudios previos (60%); las

interferencias de matriz son la principal causa de la disminución de estos porcentajes de recuperación.

✚ Los valores de los parámetros de control de calidad analíticos de las metodologías para la determinación de antimonio y molibdeno son:

	Antimonio	Molibdeno
LDM	0,30*	0,30**
LCM	0,50*	0,50**
Intervalo validación	0,5-6,0*	0,5-5,0**
Sensibilidad	0,0063	0,0089
Coefficiente de correlación	0,999	0,999

* µg/l

** mg/l

✚ Luego de establecer la linealidad de los métodos se puede observar que coinciden con las pautas teóricas que el equipo establece en su manual de referencia “*cook book*” para la medición de antimonio y molibdeno.

✚ Las cartas de control realizadas en las metodologías desarrolladas, evidencian un comportamiento aleatorio de los datos obtenidos, esto demuestra que las metodologías no están sujetas a una alta influencia de errores sistemáticos; adicionalmente, los errores aleatorios presentes se encuentran controlados y por lo tanto dentro de los niveles esperados.

✚ Se determinó la veracidad de los métodos analíticos validados obteniéndose resultados del 98,02% y 92,53% para antimonio y molibdeno, respectivamente.

✚ Los coeficientes de variación obtenidos en las metodologías validadas para antimonio y molibdeno cumplen con el valor establecido por el *Laboratorio de*

Control de Calidad Aguas del amb siendo inferiores al 10%, lo cual refleja la buena precisión de estos métodos.

✚ Se logró establecer que la mayor contribución en la determinación de la incertidumbre para cada metodología, está asociada a la preparación y lectura de la curva de calibración, evidenciando así, que la fiabilidad en la estimación de la incertidumbre depende de la correcta identificación de las fuentes.

✚ De acuerdo a la evidencia estadística, se concluye que las metodologías analíticas para la determinación de antimonio y molibdeno son confiables para el *Laboratorio de Control de Calidad Aguas del amb*.

✚ Por medio de la verificación del material volumétrico empleado en la validación de las metodologías, se comprobó que este se encuentra dentro de los niveles de tolerancia reportados por el fabricante.

RECOMENDACIONES

- ✚ Para disminuir las interferencias de matriz que se presentan en la determinación de molibdeno por AA en llama, se recomienda la búsqueda de un procedimiento alternativo de preconcentración de las muestras de ensayo o de métodos analíticos que permitan la determinación de ese elemento.

- ✚ Debido a la disminución del contenido de antimonio en las muestras de agua tratada, se recomienda realizar estudios en cada uno de los procesos de potabilización (entrada y salida) para determinar en cuál de ellos se ocasiona tal efecto.

- ✚ Se propone la participación en un ensayo interlaboratorios para otorgarle mayor confiabilidad a los resultados obtenidos con las metodologías validadas internamente.

- ✚ Se sugiere efectuar monitoreo a las muestras de agua de las plantas de tratamiento para asegurar el constante cumplimiento del nivel admisible de antimonio establecido en la Resolución 2115 de 2007.

- ✚ Para el uso posterior de las metodologías validadas se recomienda:
 - Preparar diariamente el borohidruro de sodio.
 - Realizar doble digestión a las muestras de agua a analizar.
 - Ajustar el blanco de absorbancia en el equipo cada diez lecturas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL. Resolución 2115. (22, Junio, 2007). Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá: El Ministerio, 2007. p. 3-6.
- [2] COLOMBIA. MINISTERIO DE PROTECCIÓN SOCIAL. Decreto 1575(9, Mayo, 2007). Por el cual se establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Bogotá D.C.: El ministerio, 2007. p.1-14.
- [3] MERCK. ChemDAT. La base de datos de los productos químicos de Merck. Ficha de seguridad no. 107832, no. 112254. Darmstadt, Alemania. 2004.
- [4] ASIMOV, Isaac. Breve historia de la química. 1 ed. Madrid. Alianza Editorial, 2003. p. 23, 35. ISBN: 84-206-3979-6.
- [5] JIANG, Xiuming; WEN, Shengping y XIANG, Guoqiang. Cloud point extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of antimony(III) and antimony(V) in food packaging materials. En: Journal of Hazardous Materials. Octubre, 2010. vol. 175, issues: 1-3, p. 146-150.
- [6] QI, Cuicui, *et al.* Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals. En: Science of the Total Environment. Octubre, 2008. vol. 389, Issues: 3-4, p. 225-234.
- [7] SHRIVAS, Kamlesh; AGRAWAL, Kavita y HARMUKH, Neetu. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of

Central India. En: Journal of Hazardous Materials. Noviembre, 2008. vol. 155, Issue: 1-2, p. 173-178.

[8] VALDÉS, *et al.* Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid–liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous solutions. En: Chemical Engineering Journal. August, 2010. vol. 151. Issues 1-3, p. 333-341.

[9] MADRAKIAN, Tayyebeh y GHAZIZADEH, Fariba. Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples. En: Journal of Hazardous Materials. Septiembre, 2008. Vol. 153, issue: 1-2, p. 695-700.

[10] ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Guías para la calidad del agua potable: Molibdeno. 2006. Vol. 1. ISBN 92-4 -154696-4 Tomado de WORLD HEALTH ORGANIZATION(WHO). Molybdenum in Drinking-water. Report of Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Ginebra, 2003. 2 ed. vol. 2

[11] A. Léonard y G.B, Gerber. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. En: DNA Repair. Abril, 1996. Vol. 366, issue 1. p. 1-8.

[12] WANG, Deli; ALLER, Robert C. y SAÑUDO-WILHELMY, Sergio A. A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater. En: Marine Chemistry. Febrero, 2009. vol. 113, Issue 3-4, p. 250-256.

[13] ARGENTINA. SUBSECRETARIA DE RECURSOS HIDRICOS DE LA NACIÓN. DESARROLLOS DE NIVELES GUIA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE CORRESPONDIENTES A MOLIBDENO. Buenos aires: La Secretaria, 2003. III.1 p.

- [14] AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES (ATSDR). Reseña toxicológica del antimonio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. 1992.
- [15] WORLD HEALTH ORGANIZATION(WHO). Molybdenum in Drinking-water. Report of Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Ginebra, 2003. 2 ed. vol. 2
- [16] WORLD HEALTH ORGANIZATION(WHO). Op cit. Antimony in Drinking-water.
- [17] GUTIERREZ CLAVEROL, Manuel y LUQUE CABAL, Carlos. RECURSOS DEL SUBSUELO DE ASTURIAS. Oviedo: Servicio de Publicaciones Universidad de Oviedo, 1994. 299 p. ISBN 84-7468-751-9.
- [18] NAVARRO, Ginés. Química Agrícola. 2 ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003. 407 p. ISBN 84-8476-155-X.
- [19] DAS, Arabinda K. A review on molybdenum determination in solid geological samples En: Talanta. Febrero, 2007. vol. 71, Issue 3, p. 987-1000.
- [20] ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. 2009 Minerals Yearbook , ANTIMONY [ADVANCE RELEASE]. Washington D.C, 2011. 6.8 p.
- [21] ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. 1990 Minerals Yearbook , MOLYBDENUM [ADVANCE RELEASE]. Washington D.C, 2000. 4 p.
- [22] ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Op cit. MOLYBDENUM. 50.14 p.

[23] ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Mineral Commodity Profiles Antimony. Washington D.C., 2004. 8 p.

[24] ESTADOS UNIDOS. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Mineral Commodity Summaries. Washington D.C., 2011. 107 p.

[25] ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Guías para la calidad del agua potable: Antimonio. 2003. Tomado de WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Antimony in Drinking-water. Report of Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Ginebra, 2003. 2 ed. vol. 2

[26] PYRZYNSKA, Krystyna. Review Determination of molybdenum in environmental samples. En: Analytica Chimica Acta. Mayo, 2007. vol. 590. Issue 1, p. 40-48.

[27] HAMMEL, Wolfram; DEBUS, Reinhard Y STEUBING, Lore. Mobility of antimony in soil and its availability to plants En: Chemosphere. Diciembre, 2000. vol. 41. Issue 11 p. 1791-1798.

[28] HERNANDEZ, A.W. y BUSTAMANTE, C.J. EFECTOS CLINICO-HEMATOLOGICOS D ELA INTOXICACION POR MOLBDENO EN FORMA NATURAL EN CABRAS EN LA ZONA DE LA CORDILLERA ORIENTAL COLOMBIANA: CASOSO CLINICOS. En: Revista toxicológica. 2003. vol. 20, no. 002, 148. p. ISSN 0212-7113.

[29] SKOOG, Douglas A, *et al.* Química Analítica. 5 ed. México: Mc GRAW-HILL. 2007. p. 147-148.

[30] SANTIAGO, Sandra. Contribución a la determinación de la fracción de metales traza ligados a las proteínas similares a las metalotioneínas en muestras

de mejillón. Tesis de Doctorado. España: Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Química. 2006. p. 70-72.

[31] BEATY, Richard D y KERBER, Jack D. Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. 2 ed. Estados Unidos: THE PERKIN-ELMER CORPORATION. 1993. p. 4-3--4-5.

[32] DUARTE RANGEL, Luis Alfonso. Determinación de Talio Mediante la Generación de Hidruros por Espectroscopia de Absorción Atómica. Trabajo de grado licenciado en química. Mérida: Universidad de Los Andes Venezuela. Facultad de ciencias. Departamento de química, 2007. p. 12-20.

[33] GONZALEZ GARCIA, Jairo. CURSO DE ABSORCION ATOMICA. Medellín: ASOCIACION QUIMICA COLOMBIANA. 1986. p. 70-76.

[34] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. NTC ISO/IEC 17025. Bogotá: El instituto, 2005. p. 17-18.

[35] RIUS, F. Xavier, *et al.* LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. En: Grasas y Aceites. 2002. vol. 53, no 1, p. 128-143. ISSN 0017-3495

[36] EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2 ed. QUAM: 2000.1. ISBN 0 948926-15-5

[37] BOQUÉ, Ricard. EL LÍMITE DE DETECCIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICA En: Técnicas de laboratorio. Noviembre, 2004. no 296. p. 878-881. ISSN 0371-5728.

[38] MAROTO SÁNCHEZ, Alicia. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. Tesis de doctorado en química. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament de química analítica i química orgánica, 2002. p. 32-33.

[39] ORGANISMO ARGENTINO DE ACREDITACIÓN. GUIA PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO. DC-LE-05. Buenos Aires: OAA, 2003. 10 p.

[40] SKOOG, Douglas A, *et al.* Fundamentos de Química Analítica. 8 ed. México: THOMSOM. 2007. p. 26-28.

[41] DOMINGUEZ REBOIRAS, Miguel Ángel. Química. La ciencia básica. 1 ed. Argentina: Thomson, 2005. 23 p.

[42] CENTRO NACIONAL DE METROLOGIA (CENAM) y entidad mexicana de acreditación, a.c (ema). GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEAN LAS TÉCNICAS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE. México: ema, 2008. p. 60-61.

[43] RIU, Jordi y BOQUÉ, Ricard. CALIBRACIÓN LINEAL. En: Técnicas de laboratorio. 2003, no. 284, p. 676-680. ISSN 0371-5728.

[44] ESPAÑA. INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. CR-05. Madrid, 2009. p. 3-14.

[45] SCHMID, Wolfgang A. y LAZOS MARTINEZ, Rubén J. GUÍA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN. CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA. El Marqués, Qro, México: CENAM, 2000. 16.p.

[46] CLAVIJO DIAZ, Alfonso. Fundamentos de química analítica. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colección Textos, 2002. p. 67-69. ISBN 958-701-143-0.

[47] Standard Methods for the examination of water & wastewater, editado por D, Andrew, *et al.* 21 ed. 2005, Washington D.C., p.3-17-3-20, 3-33, 3-60, 3-86 . ISBN 0-87553-047-8.

[48] MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica. 4 ed. México: Pearson Prentice-Hall, 2008. p. 115-118. ISBN 8-42053-514-1

[49] INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. TP0131, Colombia, 2006. p. 2-12.

[50] ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA. Laboratorio de Control Calidad de Agua. TOMA DE MUESTRAS. P CC 507-001. Rev 2. Colombia, 2011.

ANEXOS

Anexo 1. Densidad del agua en función de la temperatura

TABLA DE LA DENSIDAD(Kg/m3) DEL AGUA LIBRE DE AIRE PARA 101 Pa COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA CELSIUS CON BASE A LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA DE 1990 (ITS-90)										
t	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	999,8396	999,8463	999,8528	999,8591	999,8553	999,8713	999,8771	999,8827	999,8882	999,8882
1	999,8986	999,9035	999,9082	999,9128	999,9172	999,9214	999,9254	999,9293	999,9330	999,9365
2	999,9399	999,9431	999,9461	999,9490	999,9516	999,9542	999,9565	999,9587	999,9607	999,9625
3	999,9642	999,9657	999,9671	999,9682	999,9693	999,9701	999,9708	999,9713	999,9717	999,9972
4	999,9720	999,9718	999,9716	999,9711	999,9705	999,9698	999,9689	999,9678	999,9666	999,9552
5	999,9637	999,9620	999,9602	999,9582	999,9560	999,9537	999,9513	999,9466	999,9459	999,9430
6	999,9339	999,9367	999,9333	999,9298	999,9281	999,9223	999,9184	999,9143	999,9100	999,9056
7	999,9011	999,8964	999,8915	999,8865	999,8814	999,8761	999,8707	999,8651	999,8594	999,8536
8	999,8476	999,8415	999,8352	999,8288	999,8222	999,8165	999,8057	999,8017	999,7946	999,7613
9	999,7799	999,7724	999,7647	999,7569	999,7490	999,7409	999,7327	999,7244	999,7159	999,7073
10	999,6985	999,6896	999,6806	999,5714	999,6622	999,6527	999,6432	999,6335	999,6237	999,6137
11	999,6037	999,5934	999,5831	999,5726	999,5620	999,5513	999,5405	999,5295	999,5184	999,5071
12	999,4958	999,4843	999,4726	999,4509	999,4490	999,4370	999,4249	999,4127	999,4003	999,3678
13	999,3752	999,3624	999,3495	999,3366	999,3234	999,3102	999,2968	999,2834	999,2698	999,2560
14	999,2422	999,2282	999,2141	999,1999	999,1856	999,1712	999,1566	999,1419	999,1271	999,1122
15	999,0971	999,0820	999,0667	999,0513	999,0358	999,0202	999,0045	998,9886	998,9726	998,9566
16	998,9404	998,9204	998,9076	998,8911	998,8744	998,8576	998,8407	998,8237	998,8066	998,7894
17	998,7721	998,7546	998,7371	998,7194	998,7016	998,6837	998,6657	998,6478	998,6293	998,6110
18	998,5826	998,5740	998,5553	998,5365	998,5177	998,4987	998,4796	998,4604	998,4410	998,4216
19	998,4021	998,3824	998,3627	998,3428	998,3229	998,3028	998,2826	998,2623	998,2419	998,2214
20	998,2008	998,1801	998,1593	998,1384	998,1174	998,0963	998,0751	998,0537	998,0323	998,0108
21	997,9891	997,9674	997,9455	997,9236	997,9015	997,8794	997,8571	997,8346	997,8123	997,7896
22	997,7671	997,7443	997,7215	997,6985	997,6755	997,6528	997,6300	997,6057	997,5822	997,5586
23	997,5350	997,5112	997,4874	997,4634	997,4394	997,4152	997,3910	997,3666	997,3422	997,3176
24	997,2930	997,2683	997,2434	997,2185	997,1935	997,1683	997,1431	997,1178	997,0924	997,0669
25	997,0413	997,0166	996,9898	996,9639	996,9378	996,9115	996,8857	996,8594	996,8330	996,8066
26	996,7800	996,7534	996,7267	996,6998	996,6729	996,6459	996,6188	996,5916	996,5643	996,5369
27	996,5095	996,4819	996,4542	996,4265	996,3986	996,3707	996,3427	996,3146	996,2864	996,2581
28	996,2297	996,2012	996,1726	996,1440	996,1152	996,0864	996,0574	996,0284	995,9893	995,9701
29	995,9408	995,9115	994,8820	995,8525	995,8226	995,7931	995,7533	995,7334	995,7034	995,6733
30	995,6431	995,6129	995,5826	995,5521	995,5216	995,4910	995,4603	995,4296	995,3987	995,3677
31	995,3367	995,3056	995,2744	995,2431	995,2117	995,1803	995,1487	995,1171	995,0854	995,0536
32	995,0217	994,9897	994,9577	994,9255	994,8933	994,8610	994,8286	994,7962	994,7636	994,7310
33	994,6983	994,6654	994,6325	994,5995	994,5665	994,5334	994,5002	994,4669	994,4335	994,4000
34	994,3665	994,3329	994,2992	994,2654	994,2315	994,1976	994,1635	994,1294	994,0952	994,0609
35	994,0268	993,9922	993,9576	993,9231	993,8884	993,8536	993,8188	993,7839	993,7489	993,7138
36	993,5787	993,6434	993,6081	993,5728	993,5373	993,5016	993,4661	993,4304	993,3947	993,3588
37	993,3229	993,2869	993,2508	993,2146	993,1784	993,1421	993,1057	993,0692	993,0327	992,8961
38	992,9594	992,9226	992,8857	992,8488	992,8118	992,7747	992,7376	992,7004	992,6631	992,6257
39	992,5882	992,5507	992,5131	992,4755	992,4377	992,3999	992,3620	992,3240	992,2880	992,2479
				40	992,2097					

Anexo 2. Valores de la distribución de t student

Valor de t para un intervalo de confianza de valor crítico de $ t $ para valores de P de un número de grados de libertad	95*	99
	0.05	0.01
1	12.71	31.82
2	4.30	6.96
3	3.18	4.54
4	2.78	3.75
5	2.57	3.36
6	2.45	3.14
7	2.36	3.00
8	2.31	2.90
9	2.26	2.82
10	2.23	2.76
12	2.18	2.68
14	2.14	2.62
16	2.12	2.58
18	2.10	2.55
20	2.09	2.53
30	2.04	2.46
50	2.01	2.40
∞	1.96	2.33

*Porcentaje (%)

Fuente: MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica.

4 ed. México: Pearson Prentice-Hall, 2008. 263 p. ISBN 8-42053-514-1.

Anexo 3. Manejo y Operación del Equipo de Absorción Atómica SHIMADZU 7000



1. OBJETIVO

Indicar en forma clara y precisa los pasos a seguir para el manejo y operación del equipo de Absorción Atómica marca Shimadzu AA 7000

2. ALCANCE


Este procedimiento aplica para el equipo de Absorción Atómica marca Shimadzu AA 7000 del Laboratorio de Control de Calidad del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga S.A. ESP

3. RESPONSABILIDADES

Los responsables del manejo del equipo serán el Jefe del Laboratorio y el Supervisor de Calidad.

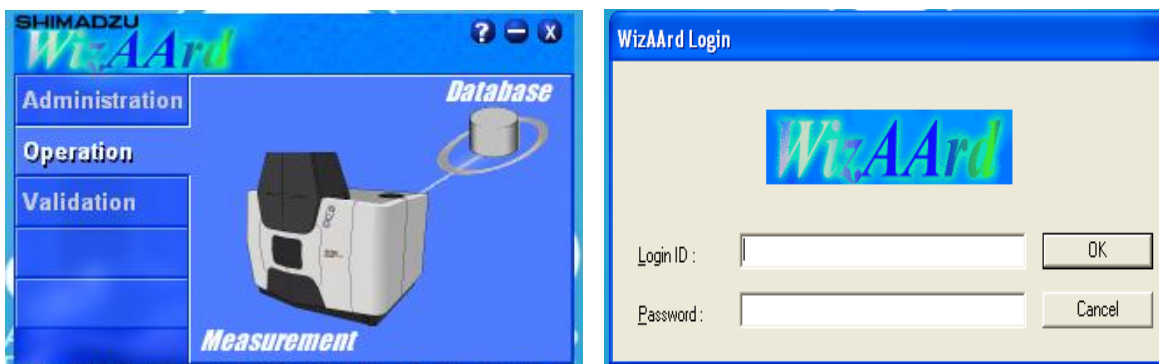
4. DEFINICIONES

No Aplica

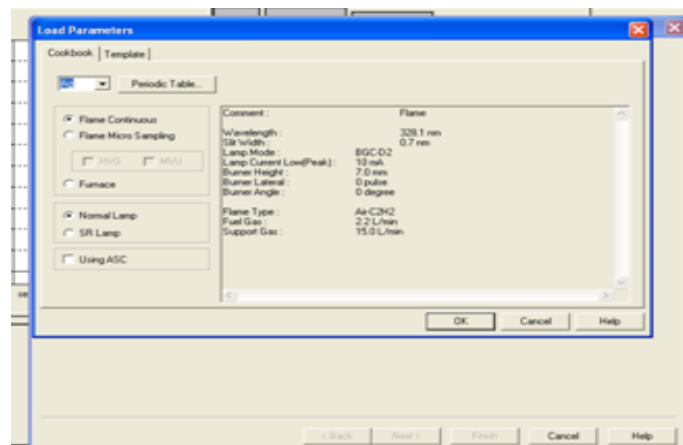
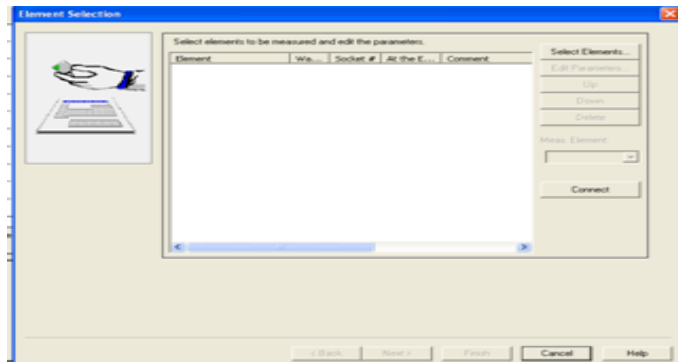
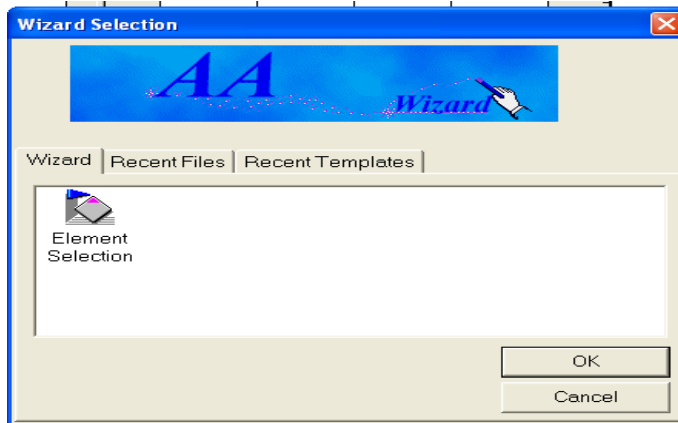
Página2	MANUAL DE OPERACIÓN DE EQUIPOS	
M CC 505-001		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

5. DESCRIPCIÓN

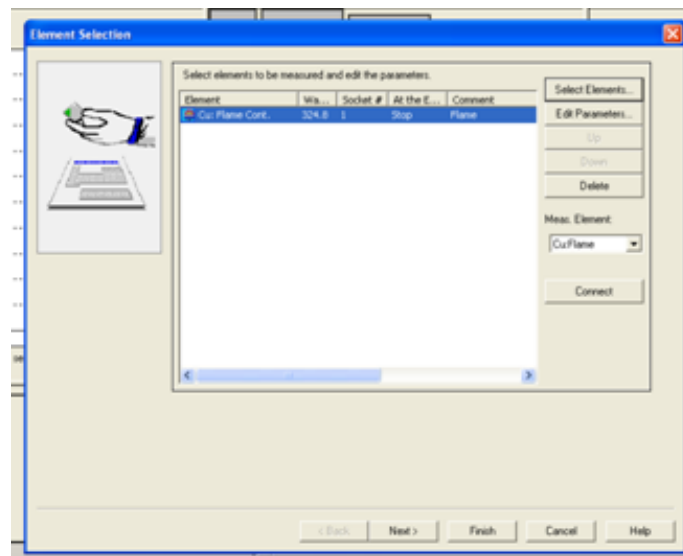
1. Entrar al computador personal y buscar el software WizAArd y colocar el cable análogo del equipo AA-7000 en el puerto 4.
2. Al cargar el software aparece una pantalla donde se encuentran tres opciones; dar clic en **Operation**, y aparece la pantalla **WizAArd Login**, donde aparece el espacio **Login ID**: se escribe la palabra **admin** se pulsa **OK**.



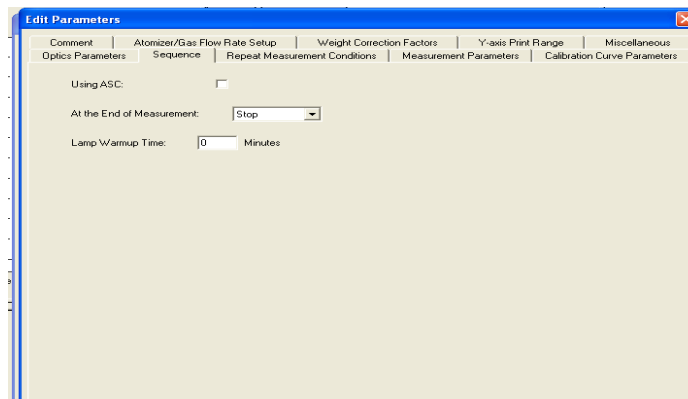
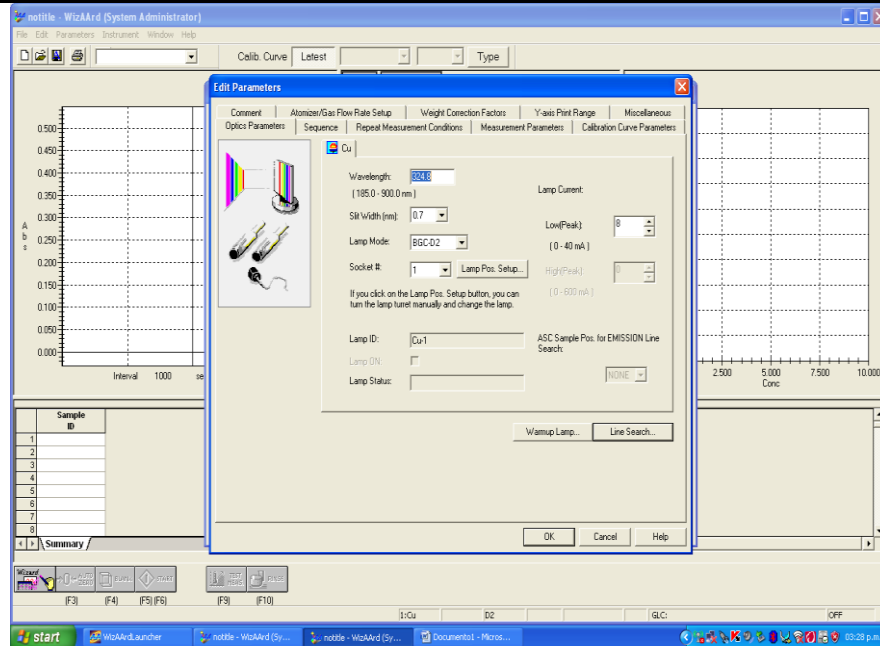
3. Aparece la pantalla **Wizard Selection** en donde se escoge la opción **Element Selection** que sirve para buscar el metal que se va analizar y se da clic en **OK**, a continuación aparece la pantalla **Element Selection** en la parte derecha se da clic sobre la ventana **Select Elements** y se observa la pantalla donde aparece un listado de los metales pesados con las condiciones programadas que tiene el equipo para su medición.



Página 4	MANUAL DE OPERACIÓN DE EQUIPOS	
M CC 505-001		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

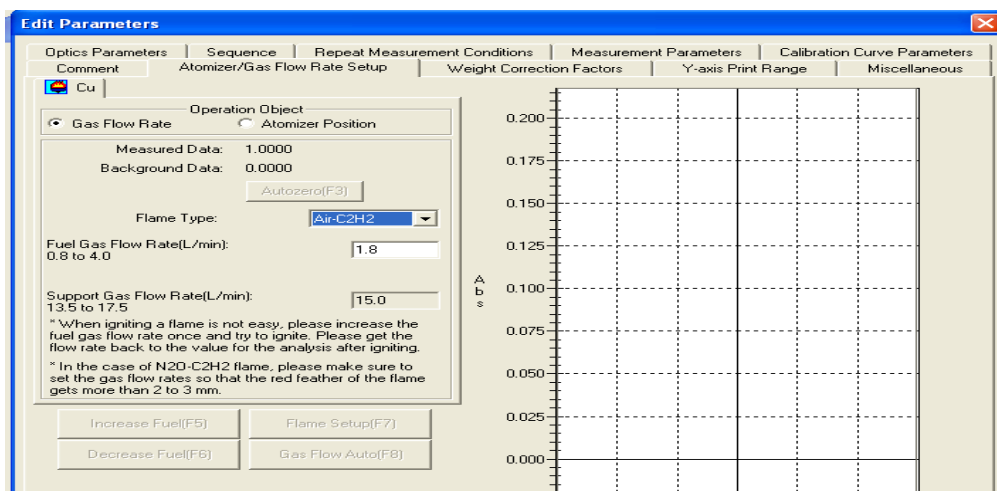


4. Cuando se escoge el metal a analizar se crea la ventana **Edit Parameters** y pulsamos la opción **Comment** se escribe algún comentario sobre el metal a analizar. Se da clic en **Sequence** y en la opción **Af the end of Measurement** se escoge **Stop**. En esta ventana de **Edit Parameters** se enciende la lámpara **Lamp On** y se busca la línea de máxima absorbancia con **Line Search**.



- En la ventana principal se pulsa Clic sobre la opción **Atomizer/Gas Flow Rate Setup** que es donde ajustamos el flujo de gases y la altura del quemador de manera automática primero en la opción **Gas Flow Rate** y después con **Atomizer Position**, la ventana **Autozero (F3)** se coloca el equipo en cero con agua destilada, también se pueden utilizar las cuadro opciones para realizar este ajuste de la condiciones de medición del equipo con las ventanas **Increase**

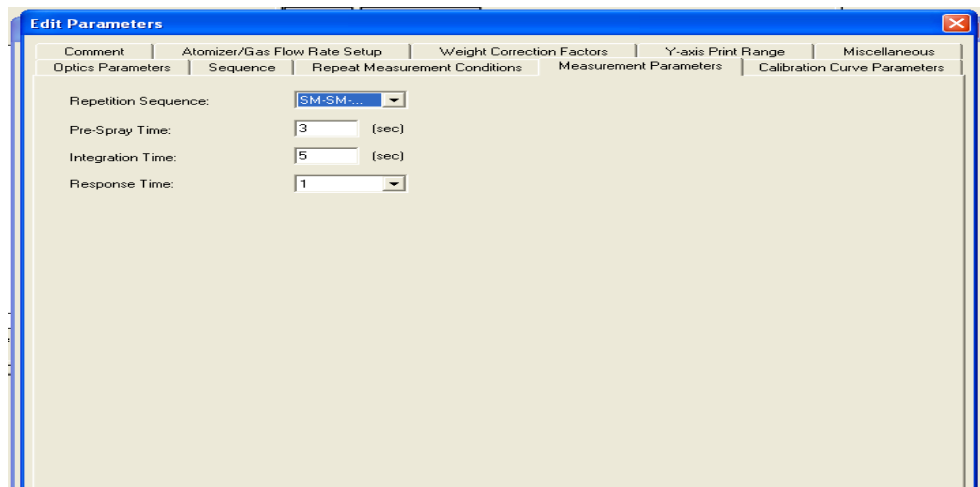
Fuel (F5), Flame Setup (F7), Decrease Fuel (F6) y Gas Flow Auto (F8), en esta ventana hay una grafica al lado izquierdo de la pantalla donde aparece los valores de las absorbancias obtenidas en las mediciones.



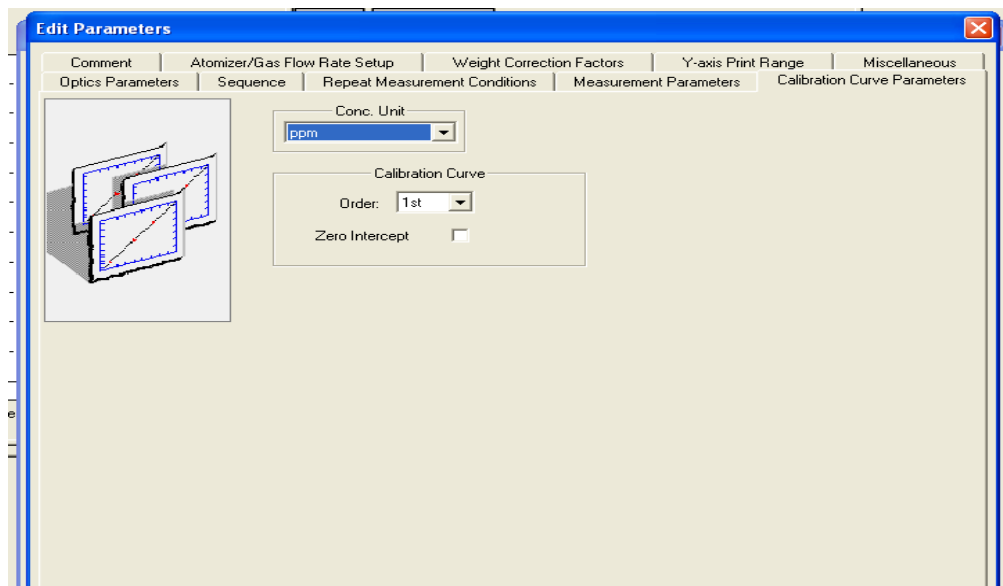
6. En la ventana **Repeat Measurement Conditions** se dejan los valores que por defecto trae el equipo.

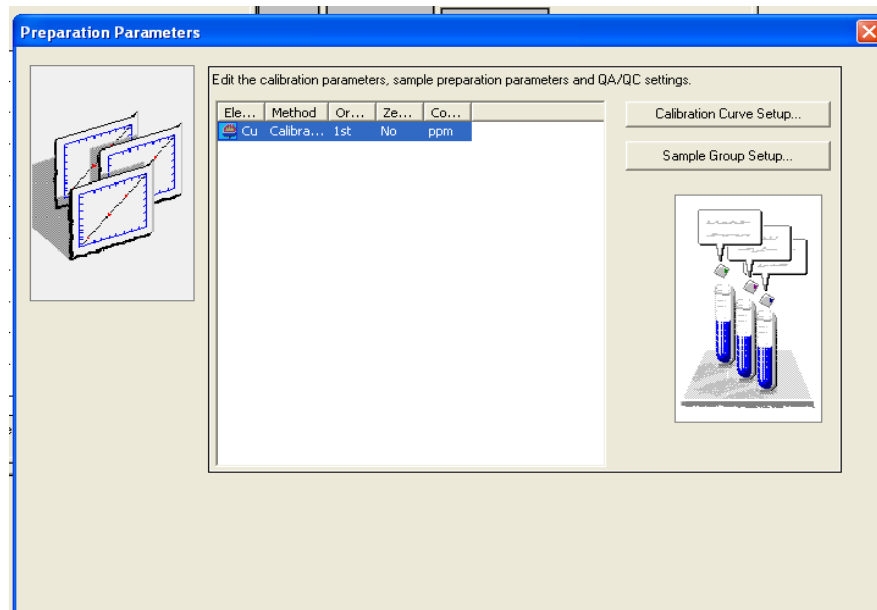
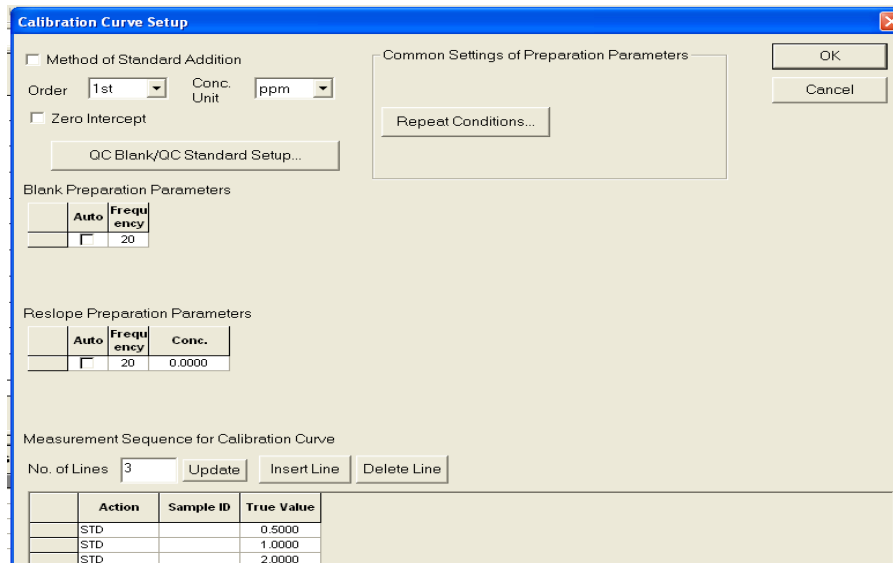
	Num. of Reps.	Max. Num. of Reps.	RSD Limit	SD Limit	Retry
Blank	1	1	99.90	0.0000	<input type="checkbox"/>
Standard	1	1	99.90	0.0000	<input type="checkbox"/>
Sample	1	1	99.90	0.0000	<input type="checkbox"/>
Reslope	1	1	99.90	0.0000	<input type="checkbox"/>

7. Se escoge el valor que por defecto programa el equipo el más utilizado es **SM-SM**

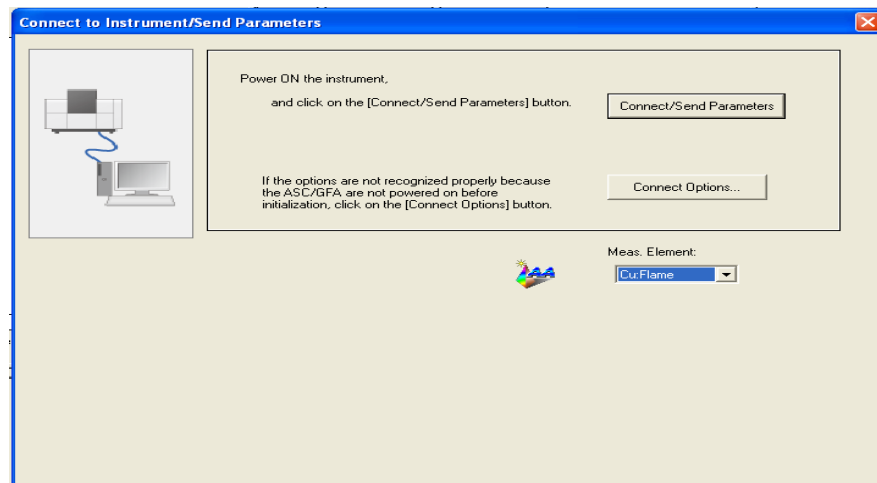


8. Se da clic en la opción **Calibration Curve Parameters** se escoge las unidades de los patrones y el tipo de curva de calibración. Se introducen los valores de los patrones que van hacer utilizados en la curva de calibración.

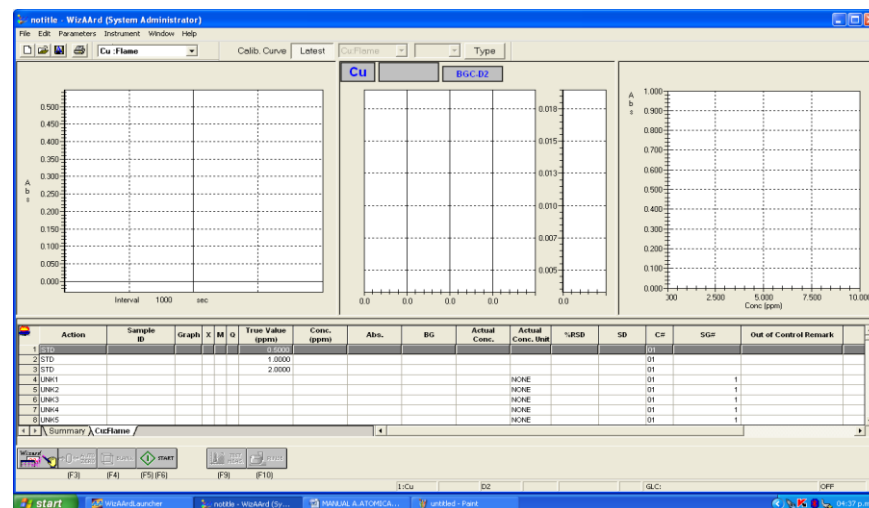




9. El equipo se conecta al computador en esta pantalla se pulsa **Connect/Send Parameters** y el software reconoce el equipo.



10. Esta es la pantalla final para empezar a realizar las mediciones de los patrones y las muestras del metal que se escogió para analizar.



Anexo 4. Manual de Procedimientos de Lavado y Secado del Material


5. DESCRIPCIÓN

Se puede efectuar el lavado por medios manuales o por máquinas destinadas a este fin, lo importante es que la limpieza sea completa y que no queden residuos de otros ensayos, de detergentes u otros elementos empleados en la limpieza.

Será responsabilidad del encargado del lavado del material del laboratorio, demostrar que el material lavado está libre de residuos tóxicos o inhibidores provenientes del proceso de lavado.

5.1. PARA ANÁLISIS FISICOQUÍMICO

- Los recipientes nuevos de vidrio se limpian con agua y detergente para eliminar el polvo; después se limpian con un limpiador neutro o alcalino (EXTRAN al 1%) y se enjuagan con abundante agua y luego con agua destilada o desionizada. Después de uso se deben lavar con detergente alcalino y agua, luego se les agrega un poco de solución de ácido nítrico al 10 % y finalmente se lavan con agua destilada o desionizada.
- Los balones se lavan agregándoles agua de la llave y Extran al 1% y luego con la ayuda del frasco lavador de solución al 10 % de ácido nítrico se agrega un chorro de esta solución. Después se enjuaga con abundante agua de la llave y finalmente se enjuaga con agua destilada o desionizada.
- Los recipientes de polietileno se limpian con una solución al 10% de ácido nítrico, dejándolos durante 30 minutos; finalmente se enjuagan con agua y luego con agua destilada o desionizada. También se pueden lavar con solución detergente neutro o alcalino y abundante agua de la llave, siempre teniendo en cuenta que no queden residuos de las sustancias utilizadas en el proceso de lavado.

Página 4	LAVADO Y SECADO DE RECIPIENTES	
I CC 504-002		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		


- La vidriería que se usa para la determinación de silicatos, boro, surfactantes y fosfatos no se lava con detergente, solo con ácido.
- Se debe ubicar el material en el área de secado, se deja escurrir y el secado debe ser por goteo, todo el material se debe acomodar boca abajo. Finalmente se debe guardar el material para protegerlo del polvo.
- Las pipetas utilizadas se sumergen en una solución de detergente neutro o alcalino (Extran al 1%) y después todas se sacan se escurren y se colocan en el lava pipetas, permitiendo que el agua de lavado haga 3 sifones. Posteriormente se sacan se escurren y se lavan con agua desionizada o destilada utilizando un frasco lavador. Se dejan escurrir y luego se colocan en el portapipetas respectivo para pipetas graduadas o volumétricas.

Anexo 5. Instructivo de Utilización de Material de Referencia

4.2 VERIFICACION DE MATERIAL VOLUMETRICO AJUSTADOS POR VERTIDO “EX” (Buretas, Buretas Automáticas, Pipetas aforadas y Pipetas graduadas por expulsión)

- La verificación se realiza con agua destilada, a la que se le determina la temperatura con un termómetro calibrado.
- Determinar el peso del recipiente de pesar o pesa sustancias con una balanza analítica de cuatro dígitos calibrada.
- Llenar la pipeta mediante un auxiliar de pipeteado hasta sobrepasar la marca anular del volumen nominal de aprox. 5mm. En el caso de las buretas automáticas ellas mismas se cargan.
- Limpiar el exterior de la punta del material volumétrico con un paño de celulosa seco.
- Ajustar el aparato de medida hasta exactamente el menisco en el caso de las pipetas y buretas manuales.
- Colocar la punta del material volumétrico tocando la pared inclinada del recipiente y dejar salir el líquido en el recipiente de pesar.
- Después del tiempo de espera de 15 segundos, escurrir la punta en la pared interior del recipiente. Si permanece una gota en la punta, escurrirla en la pared interior del pesa sustancias esto para el caso de las pipetas.
- Volver a determinar el peso del recipiente de pesar.
- Realizar este proceso mínimo cinco veces.
- Determinar la densidad de la solución, mediante el uso de una tabla de densidades.
- Corregir los datos de la pesada inicial por efecto del desplazamiento de aire así:

$$W_1 = W_2 + W_2 * \frac{\delta_{aire}}{\delta_1} - \frac{\delta_{aire}}{\delta_2}$$

Página 5	UTILIZACION DE MATERIALES DE REFERENCIA	
I CC 506-001		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

Donde:

W1 = peso corregido de la solución en gr

W2 = peso de la solución en gr

δ_1 = densidad del agua destilada

δ_2 = densidad de las pesas (Mettler=8 gr/ml)

δ = densidad del aire=0,0012 gr/ml

- Se determina el volumen dispensado por el material volumétrico dividiendo el peso corregido entre la densidad del agua destilada.

$$V_t = \frac{W_1}{\delta_1}$$

- Se determina el volumen dispensado a la temperatura de referencia con respecto a la temperatura durante el tiempo de la verificación del material volumétrico.


$$V_{20^{\circ}C} = V_t + 0.00025 \ 20^{\circ}C - T^{\circ} * V_t$$

T°=Temperatura del agua destilada durante las determinaciones

- Los volúmenes determinados se apuntan en el formato respectivo y se promedian los resultados.

4.3 VERIFICACION DE MATERIAL VOLUMETRICO AJUSTADOS POR CONTENIDO “IN” (Balones volumétricos, probetas graduadas)

- La verificación se realiza con agua destilada, a la que se le determina la temperatura con un termómetro calibrado.

Página 6	UTILIZACION DE MATERIALES DE REFERENCIA	
I CC 506-001		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

- Determinar el peso del material volumétrico con una balanza analítica de cuatro dígitos calibrada.
- Llenar el material volumétrico con agua destilada hasta el menisco. Tener la precaución de secar la pared de vidrio por encima del menisco utilizando papel que no deje motas, ya que estas gotas de agua adheridas aumentan el error.
- Determinar el peso del material volumétrico con la carga de agua destilada.
- Realizar esta operación mínimo cinco veces desocupando y llenando nuevamente el material volumétrico.
- Determinar la densidad del agua destilada mediante el uso de tablas de densidades.
- Corregir los datos de la pesada inicial por efecto del desplazamiento de aire así:

$$W_1 = W_2 + W_2 * \frac{\delta_{aire}}{\delta_1} - \frac{\delta_{aire}}{\delta_2}$$

Donde:

W1 = peso corregido de la solución en gr

W2 = peso de la solución en gr


δ1 = densidad del agua destilada

δ2 = densidad de las pesas (Mettler=8 gr/ml)

δ = densidad del aire=0,0012 gr/ml

- Se halla el volumen de la solución dividiendo el peso nominal de la solución entre la densidad de la solución.

$$V_t = \frac{W_1}{\delta_1}$$

Página 6	UTILIZACION DE MATERIALES DE REFERENCIA	
I CC 506-001		
Rev.: 0		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

- Se determina el volumen del recipiente a la temperatura de referencia con respecto a la temperatura durante el tiempo de la verificación del material volumétrico.

$$V_{20^{\circ}C} = V_t + 0.00025 (20^{\circ}C - T^{\circ}) * V_t$$

- Los volúmenes determinados se apuntan en el formato respectivo y se promedian los resultados.

Anexo 6. Formato Verificación de Volumen

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN AFORADAS (OS)

TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Aforo de _____
de _____ ml

***Corrección de datos por pesada inicial por efecto del aire desplazado**

$W1 = W2 + W2 * (\delta_{aire} / \delta 1 - \delta_{aire} / \delta 2)$ donde:

W1: peso corregido de la solución (g)

W2: peso aparente de la solución (g)

$\delta 1$: densidad de la solución

$\delta 2$: densidad de las pesas (Mettler = 8.0 g/ml)

δ : densidad del aire = 0.0012 g/ml

***Se obtiene el volumen de la siguiente expresión**

$$V_t = W_1 / \delta_1$$

***Efecto de la temperatura en la medida del volumen**

$V_{20^\circ C} = V_t + 0.00025(20^\circ - T^\circ) * (V_t)$ donde:

0.025 * 100: coeficiente de expansión de slnes diluidas

T°: Temp a la cual se tomó el volumen

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de \pm ___ ml

La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot.

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: ___ ml

Humedad relativa: ___%

Temperatura ambiente: ___°C

Vt: Volumen medido

FECHA:		Mes/Día/Año							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
Promedio	-----			-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			

REALIZADO POR:

Anexo 7. Instructivo de Toma, Preservación y Transporte de Muestras de Ensayo

4. DEFINICIONES

TÉRMINO	SIGNIFICADO
TOMA MUESTRA	Un dispositivo utilizado para obtener una muestra de agua, bien sea en forma discreta o continua.
MUESTREO	El proceso de sacar una porción, procurando que sea representativa, de una masa de agua para el propósito de examinar diversas características definidas.
LISTAS DE CHEQUEO	Formato de inspección para equipos y reactivos utilizados en un monitoreo.


5. DESCRIPCIÓN

5.1 Generalidades de la Toma de Muestras

Aunque la recolección de una muestra de agua parece sencilla, pueden producirse errores en la misma, necesiéndose especial cuidado, ya que pueden surgir problemas independientemente de la técnica de muestreo utilizado. Las muestras deben satisfacer dos condiciones:

- El agua que es tomada en el recipiente debe ser una muestra representativa del sistema de suministro de agua de la localidad y en cantidad suficiente para los análisis que se van a realizar.
- La concentración de las sustancias que se van a determinar no deben modificarse entre el momento de la toma y el análisis.

Es esencial que el personal responsable del diseño de programas de muestreo se asegure que se están tomando en cuenta y cumpliendo los requisitos de las regulaciones de seguridad pertinentes y que el personal que desarrolla el muestreo este informando de las precauciones necesarias que se deben tomar en el desarrollo de su trabajo. A continuación se establece la definición para las clases de muestreos que se pueden realizar:

Página 4	TOMA, PRESERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE ENSAYO	
P CC 507-001		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

Muestras simples: Se define como aquella tomada en un momento determinado (puntual) y resulta apropiada para caracterizar la calidad del agua en un momento dado (vigilancia) o proveer valores mínimos o máximos de determinados parámetros (control).


Muestras compuestas: Se define como la formada por las mezclas de muestras separadas a espacios periódicos de tiempo, o una porción continua de flujo, que sirven para determinar las concentraciones medias de su analitos(caracterización de fuentes).

5.1.1 Ubicación del punto de toma muestra

Actualmente la red de monitoreo para el Laboratorio de Control de Calidad de Aguas, cuenta con setenta y siete (77) puntos especiales o cajillas ubicadas estratégicamente a lo largo y ancho de toda la red de Distribución, desde la salida de las plantas de tratamiento hasta el sitio más lejano donde está llegando el suministro de agua potable. En el Instructivo *Análisis Diario para Muestras de Red y Plantas I CC 507 001*, se describe la ubicación de los puntos de Toma de Muestra. Estos puntos de muestreo se encuentran instalados dentro de una cajilla tipo medidor, pintados de color azul y marcados con su número correspondiente; internamente constan de un accesorio hidráulico instalado directamente a la red principal y una llave antifraude.

5.1.2 Frecuencia de muestreo

Para asegurar la confiabilidad del agua suministrada por el **amb**, el laboratorio de Control de Calidad establece diariamente una ruta de monitoreo que cubre los municipios que conforman el Área Metropolitana para tomar como mínimo 14 muestras. La frecuencia, el número de muestras y los ensayos realizados a cada una de ellas se establece con base a lo consignado en la Resolución 2115 de 2007.

Página 5	TOMA, PRESERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE ENSAYO	
P CC 507-001		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

5.2 TOMA DE MUESTRA

5.2.1 Volumen de Muestra

El volumen de muestra necesario para realizar los diferentes ensayos fisicoquímicos de las muestras de agua de la red de distribución es de 500 ml y para los ensayos microbiológicos es de 100 ml. Para los muestreos semestrales se debe tomar un volumen mínimo de 1000 ml para los análisis fisicoquímicos y el mismo volumen de 100 ml para los análisis microbiológicos. En el anexo 1 se establece el volumen mínimo necesario para efectuar cada uno de los ensayos y el tipo de envase utilizado.


5.2.2 Preservación y transporte de las muestras

Además de la cadena de custodia establecida para preservar la integridad de las muestras desde el momento de la toma hasta la entrega en el laboratorio al personal encargado, es importante mantener una cadena de frío, donde las temperaturas máximas y mínimas en el transporte de las muestras no permitan que se alteren las sustancias de interés a evaluar. En el anexo 1 se establece el tipo de preservantes que se requieren para efectuar cada uno de los ensayos.

5.2.3 Identificación y registro

La información de las muestras tomadas, se registra en el formato *F CC 507-001 Control Microbiológico y Fisicoquímico Red de Distribución*, donde se establece el nombre del encargado de la toma de las muestras, del transporte, de la recepción en el laboratorio y de quien ejecuta los ensayos. Además se debe registrar la siguiente información:

- Municipio y barrio donde está ubicada la cajilla
- Fecha de toma de las muestras

Página 6	TOMA, PRESERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE ENSAYO	
P CC 507-001		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		


- Mediciones en situ del Cloro residual. Esta labor la realiza la persona encargada de la toma de las muestras.

5.3 ASPECTOS IMPORTANTES EN LA TOMA DE MUESTRAS.

5.3.1 Muestras para análisis fisicoquímicos

En la red de distribución:

- Las muestras deben recogerse en los diferentes puntos en la red de distribución, cumpliendo siempre con el número mínimo de muestras diarias determinado en la Resolución 2115 de 2007, que se establece según la población atendida por Municipio en el área de cobertura; esto es para Bucaramanga 6 muestras, para Floridablanca 5 muestras y para Girón 3 muestras.
- La cajilla debe estar ubicada en un sitio de fácil acceso, debe estar aseada y libre de escombros.
- Antes de conectar la bayoneta al accesorio hidráulico o silla, estos se deben desinfectar, aplicando por medio de una bomba manual, hipoclorito concentrado, para garantizar la eliminación de bacterias alrededor de este.
- Con la ayuda de la cruceta se desbloquea la llave antifraude
- Conectar la bayoneta al accesorio o silla hasta que esta se enganche y permita la salida a flujo libre del agua.
- Dejar salir durante uno y tres minutos, agua suficiente que permita la evacuación de agua atrapada en las colas de estos sitios de la red.
- Es importante que antes de llenar los recipientes para las muestras fisicoquímicas, estos se purguen con la misma agua y posteriormente llenarlos completamente. En lo posible no dejar burbujas de aire atrapadas en el recipiente.

Página 7	TOMA, PRESERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE ENSAYO	
P CC 507-001		
LABORATORIO CONTROL CALIDAD AGUA		

- Las muestras deben estar etiquetadas o marcadas unívocamente para evitar confusiones al momento del desarrollo del análisis.
- Guardar las muestras en la nevera para almacenamiento de muestras en la red de distribución, donde se mantienen refrigeradas a una temperatura entre 8 °C y 12 °C, mientras dura el monitoreo.

PARAMETRO	ENVASE	VOLUMEN*	PRESERVACION	TIEMPO DE ALMACENAMIENTO
Acidez	P,V	100	Refrigerar	24h
Alcalinidad	P,V	200	Refrigerar	24h
BOD	P,V	1000	Refrigerar	6h
COD	P,V	100	Analizar rápidamente, adicionar H ₂ SO ₄ pH<2	7d
Cloruros	P,V	50	N.R.	28d
Cloro residual	P,V	500	analizar inmediatamente	0.5h
Color	P,V	500	Refrigerar	
Conductividad	P,V	500	Refrigerar	48h
Cianuro total	P,V	500	Adicionar NaOH pH>12 y refrigerar en oscuridad	28d
Susceptible a cloración	P,V	500	Adicionar 100 mg Na ₂ S ₂ O ₃ /L	inmediato
Dureza	P,V	100	Adicionar HNO ₃ pH<2	6 meses
Metales, general	PA,VA	500	Adicionar HNO ₃ pH<3	6 meses
Cromo VI	PA,VA	300	Refrigerar	24h
Mercurio	PA,VA	500	Adicionar HNO ₃ pH<2 y refrigerar	28d
Amoniaco	P,V	500	Analizar rápidamente o adicionar H ₂ SO ₄ pH<2 y refrigerar	7d
Nitrato	P,V	100	Analizar rápidamente o refrigerar	48h
Nitrito	P,V	100	Analizar rápidamente o refrigerar	ninguno
N orgánico	P,V	500	Adicionar H ₂ SO ₄ pH<2, refrigerar	7d
Grasa y aceite	V	1000	Adicionar HCl pH<2 y refrigerar. Analizar rápidamente	28d

PARAMETRO	ENVASE	VOLUMEN*	PRESERVACION	TIEMPO DE ALMACENAMIENTO
Pesticidas	V, tapa de teflón	1000	Refrigerar, adicionar 1000mg/l ácido ascórbico si hay Cl residual	7d
Fenoles	P,V	500	Refrigerar, adicionar H ₂ SO ₄ pH<2	Refrigerar
Oxígeno disuelto	V winckler	300	Analizar inmediatamente	0.5h
PH	P,V	50	Analizar inmediatamente	2h
Fosfato	V	100	Refrigerar	48h
Silica	P	200	Refrigerar	28d
Sólidos	P,V	200	Refrigerar	7d
Sulfatos	P,V	100	Refrigerar	28d
Turbiedad	P,V	100	Analizar inmediatamente, refrigerar	24h

*mililitros

Nota: P: envase plástico, V: envase de vidrio, d: días, h: horas, PA: plástico enjuagado con HNO₃ 1+1, VA: vidrio enjuagado con HNO₃ 1+1.

Anexo 8. Fórmulas estadísticas fundamentales

✚ **Promedio, \bar{x} o media aritmética:** es la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas.

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





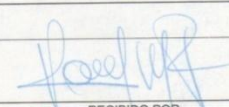
✚ **Desviación estándar, s :** medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio.

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

✚ **Coefficiente de variación, CV o desviación estándar relativa, DER:** es una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

**Anexo 9. Certificado de mantenimiento preventivo equipo Absorción
Atómica SHIMADZU AA-7000 Series**

 <p>Casa Científica REACTIVOS QUIMICOS EQUIPO Y MATERIAL DE VIDRIO PARA LABORATORIO</p>		
INFORME DE SERVICIO		
FECHA <u>16 FEBRERO DE 2011</u>	INFORME	
EMPRESA <u>PROYECTO METROPOLITANO DE BUKARAHANGA</u>	Nº 4453	
PERSONA A CARGO <u>CARLOS PARRA</u>		
MOTIVO DE LA VISITA	<input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> ORDEN DE SERVICIO <input checked="" type="checkbox"/> GARANTIA	<input type="checkbox"/> INSTALACION <input checked="" type="checkbox"/> MTO. PREVENTIVO <input type="checkbox"/> MTO. CORRECTIVO
		<input type="checkbox"/> CALIFICACION <input type="checkbox"/> REVISION Y/O VERIFICACION
EQUIPO <u>AA</u> MODELO: <u>7000</u> MARCA: <u>SHIMADZU</u> SERIAL No. <u>A30664700101</u>		
CONFIGURACION:		
ESTADO DE RECEPCION: <u>Apagado</u>		
DESCRIPCION DEL SERVICIO	<p>- Se desconecta y se procede a realizar mantenimiento preventivo al analizador: limpieza de subjetas ventiladores y tarjetas electrónicas; limpieza de bombas de lava sistema de drenaje y sensores de agua; se limpia cámara de nebulización; se calibra celda de absorción.</p> <p>- Se realiza test de exactitud de longitud de onda. Deriva de línea base; ruido con excepciones del ^{60}Co y ^{137}Cs y sin excepciones absorbancia exactitud en repetibilidad límite de lectura de flama (3 sigmas) y estabilidad de flama con resultados de (se anexo todos los resultados).</p> <p>- Se otorga dudas de manejo del software y del generador de hidruros a usuarios.</p>	
ESTADO A LA ENTREGA: <u>Operando correctamente</u>		
TIEMPO DEL SERVICIO: <u>1 día</u>		
 TRABAJO REALIZADO POR	 RECIBIDO POR	
Carrera 27A No. 49A - 41 - PBX 312 63 10 - Fax. 312 63 04 - A.A. 52680 - Bogotá, D.C. E-mail casacam@casacientifica.com http.www.casacientifica.com		

Anexo 10. Certificado de calibración de la balanza analítica

Certificado de Calibración	
	Certificate of Calibration
Acreditación N° 25295 de Septiembre 04 de 2003	Número: 9998 C Number
LABORATORIO DE METROLOGIA DETECTO DE COLOMBIA LTDA MASA Y BALANZAS	
INSTRUMENTO : BALANZA ANALITICA <i>Apparatus</i>	
FABRICANTE : METTLER <i>Manufacturer</i>	
MODELO : H 31 AR <i>Model</i>	
NUMERO DE SERIE : 799966 <i>Serial Number</i>	
RANGO DE MEDICION : 0,01 g - 160 g <i>Measurement Range</i>	
SOLICITANTE : ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA <i>Customer</i>	
DIRECCION DEL SOLICITANTE : PLANTA LA FLORA <i>Customer Address</i>	
FECHA DE RECEPCION DEL EQUIPO : 2009 -06 -02 <i>Date of equipment reception</i>	
FECHA DE CALIBRACION : 2009 -06 -02 <i>Date of calibration</i>	
NUMERO DE PAGINAS DEL INFORME INCLUYENDO ANEXOS : Seis (6) <i>Number of pages of this Certificate and Documents Attached</i>	
FIRMA(S) AUTORIZADA(S) <i>Authorized signatory (ies)</i>	
 Tec. Milton Jair Cifuentes. Calibrado por - Calibrated by:	 Ing. Jesús Eduardo Potes S. Revisado por - Checked by:
<p>Este certificado expresa fielmente el resultado de las mediciones realizadas. No podrá ser reproducido total o parcialmente, excepto cuando se haya obtenido previamente permiso por escrito del laboratorio que lo emite.</p> <p><i>This certificate is an accurate record of the results of measurements performed. This Certificate may not be total or partially reproduced, except with the prior written permission of the issuing laboratory.</i></p> <p>Los resultados contenidos en el presente certificado se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio que lo emite no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse del uso inadecuado de los instrumentos calibrados.</p> <p><i>The results of this certificate refer to the moment and conditions in which the measurements were made. The issuing Laboratory assumes no responsibility for damages ensuing misuse of the calibrated instrument.</i></p>	
Cali Calle 5B4 No. 38-75 B/. San Fernando - PBX: 558 6060 Fax: 558 6161 Bogotá D.C. Calle 91 No. 49 A-24 B/. La Castellana PBX: 634 8182 Fax: 634 8173 E-mail: cali@detectodecolombia.com E-mail: detectobogota@hotmail.com E-mail: detectomed@telmex.net.co www.detectocolombia.com	

Anexo 11. Verificación de Material Volumétrico

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA GRAVIMÉTRICA	Aforo de pipeta de 0,5 ml
---------------------------------	----------------------------------

ESPECIFICACIONES Y CÁLCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de $\pm 0,005$ ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0501

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 0,5 ml

Humedad relativa: 53%

Temperatura ambiente: 22,8 °C

FECHA:	septiembre 15 de 2010								
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	$\delta 1$: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	0,5	22,8	0,9975822	63,1269	63,6179	0,4910	0,4915	0,4927	0,4924
2	0,5	22,8	0,9975822	63,6179	64,1079	0,4900	0,4905	0,4917	0,4914
3	0,5	22,8	0,9975822	64,1079	64,6056	0,4977	0,4982	0,4994	0,4991
4	0,5	22,8	0,9975822	64,6056	65,0983	0,4927	0,4932	0,4944	0,4941
5	0,5	22,8	0,9975822	65,0983	65,5931	0,4948	0,4953	0,4965	0,4962
6	0,5	22,8	0,9975822	65,5931	66,0823	0,4892	0,4897	0,4909	0,4906
7	0,5	22,8	0,9975822	66,0823	66,5823	0,5000	0,5005	0,5017	0,5014
8	0,5	22,8	0,9975822	66,5823	67,0634	0,4811	0,4816	0,4828	0,4824
9	0,5	22,8	0,9975822	67,0634	67,5571	0,4937	0,4942	0,4954	0,4951
10	0,5	22,8	0,9975822	67,5571	68,0654	0,5083	0,5088	0,5101	0,5097
Promedio	-----	22,8	0,9975822	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0073
									PROMEDIO REAL CORREGIDO
									0,4952

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 1 ml**

ESPECIFICACIONES Y CÁLCULOS
El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,007 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0506

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA
Volumen de la pipeta: 1 ml
Humedad relativa: 54%
Temperatura ambiente: 20,5 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	1,0	20,3	0,9981384	63,1275	64,1199	0,9924	0,9934	0,9953	0,9952
2	1,0	20,3	0,9981384	64,1199	65,1154	0,9955	0,9965	0,9984	0,9983
3	1,0	20,3	0,9981384	65,1154	66,1054	0,9900	0,9910	0,9929	0,9928
4	1,0	20,3	0,9981384	66,1054	67,0986	0,9932	0,9942	0,9961	0,9960
5	1,0	20,3	0,9981384	67,0986	68,0992	1,0006	1,0017	1,0035	1,0034
6	1,0	20,3	0,9981384	68,0992	69,0843	0,9851	0,9861	0,9880	0,9879
7	1,0	20,3	0,9981384	69,0843	70,0835	0,9992	1,0003	1,0021	1,0020
8	1,0	20,3	0,9981384	70,0835	71,0817	0,9982	0,9993	1,0011	1,0010
9	1,0	20,3	0,9981384	71,0817	72,0734	0,9917	0,9927	0,9946	0,9945
10	1,0	20,3	0,9981384	72,0734	73,0645	0,9911	0,9921	0,9940	0,9939
Promedio	-----	20,3	0,9981384	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0047
								PROMEDIO REAL CORREGIDO	0,9965

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 2 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,01 ml
 La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
 balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 1104

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 2 ml
 Humedad relativa: 51 %
 Temperatura ambiente: 20,5 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	2,0	20,5	0,9980963	63,1283	65,1158	1,9875	1,9896	1,9934	1,9931
2	2,0	20,5	0,9980963	65,1158	67,1099	1,9941	1,9962	2,0000	1,9998
3	2,0	20,5	0,9980963	67,1099	69,1027	1,9928	1,9949	1,9987	1,9985
4	2,0	20,5	0,9980963	69,1027	71,0926	1,9899	1,9920	1,9958	1,9955
5	2,0	20,5	0,9980963	71,0926	73,0868	1,9942	1,9963	2,0001	1,9999
6	2,0	20,5	0,9980963	73,0868	75,0767	1,9899	1,9920	1,9958	1,9955
7	2,0	20,5	0,9980963	75,0767	77,0754	1,9987	2,0008	2,0046	2,0044
8	2,0	20,5	0,9980963	77,0754	79,0634	1,9880	1,9901	1,9939	1,9936
9	2,0	20,5	0,9980963	79,0634	81,0513	1,9879	1,9900	1,9938	1,9935
10	2,0	20,5	0,9980963	81,0513	83,0457	1,9944	1,9965	2,0003	2,0001
Promedio	-----	20,5	0,9980963	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0037
								PROMEDIO REAL CORREGIDO	1,9974

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACION DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 3 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS
 El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,01 ml
 La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0003

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA
 Volumen de la pipeta: 3 ml
 Humedad relativa: 51 %
 Temperatura ambiente: 20,6 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	3,00	21,2	0,9979455	63,1277	66,1277	3,0000	3,0032	3,0093	3,0084
2	3,00	21,2	0,9979455	66,1277	69,1221	2,9944	2,9976	3,0037	3,0028
3	3,00	21,2	0,9979455	69,1221	72,1128	2,9907	2,9938	3,0000	2,9991
4	3,00	21,2	0,9979455	72,1128	75,1023	2,9895	2,9926	2,9988	2,9979
5	3,00	21,2	0,9979455	75,1023	78,0948	2,9925	2,9956	3,0018	3,0009
6	3,00	21,2	0,9979455	78,0948	81,0870	2,9922	2,9953	3,0015	3,0006
7	3,00	21,2	0,9979455	81,0870	84,0805	2,9935	2,9967	3,0028	3,0019
8	3,00	21,2	0,9979455	84,0805	87,0627	2,9822	2,9853	2,9915	2,9906
9	3,00	21,2	0,9979455	87,0627	90,0418	2,9791	2,9822	2,9884	2,9875
10	3,00	21,2	0,9979455	90,0418	92,9899	2,9481	2,9512	2,9573	2,9564
Promedio	-----	21,2	0,9979455	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0147
PROMEDIO REAL CORREGIDO									2,9946

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA Aforo de pipeta de 4 ml

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,015 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0001

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 4 ml
Humedad relativa: 51 %
Temperatura ambiente: 20,6 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ_1 : densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	4,00	24,6	0,9971431	62,8082	66,7658	3,9576	3,9618	3,9731	3,9686
2	4,00	24,6	0,9971431	66,7658	70,7171	3,9513	3,9555	3,9668	3,9622
3	4,00	24,6	0,9971431	70,7171	74,6691	3,9520	3,9562	3,9675	3,9629
4	4,00	24,6	0,9971431	74,6691	78,6203	3,9512	3,9554	3,9667	3,9621
5	4,00	24,6	0,9971431	78,6203	82,5648	3,9445	3,9487	3,9600	3,9554
6	4,00	24,6	0,9971431	82,5648	86,3515	3,7867	3,7907	3,8016	3,7972
7	4,00	24,6	0,9971431	86,3515	90,4697	4,1182	4,1225	4,1343	4,1296
8	4,00	24,6	0,9971431	90,4697	94,4986	4,0289	4,0331	4,0447	4,0400
9	4,00	24,6	0,9971431	94,4986	98,5411	4,0425	4,0468	4,0584	4,0537
10	4,00	24,6	0,9971431	98,5411	102,5702	4,0291	4,0333	4,0449	4,0402
Promedio	-----	24,6	0,9971431	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0879
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			3,9872

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 5ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,015 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0302

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 5 ml
Humedad relativa: 53 %
Temperatura ambiente: 21,3 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010								
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml	
1	2,0	22,0	0,9977671	63,1276	68,1225	4,9949	5,0002	5,0113	5,0088	
2	2,0	22,0	0,9977671	68,1225	73,1265	5,0040	5,0093	5,0205	5,0180	
3	2,0	22,0	0,9977671	73,1265	78,1272	5,0007	5,0060	5,0172	5,0147	
4	2,0	22,0	0,9977671	78,1272	83,1203	4,9931	4,9984	5,0095	5,0070	
5	2,0	22,0	0,9977671	83,1203	88,1049	4,9846	4,9898	5,0010	4,9985	
6	2,0	22,0	0,9977671	88,1049	93,0927	4,9878	4,9931	5,0042	5,0017	
7	2,0	22,0	0,9977671	93,0927	98,0821	4,9894	4,9947	5,0058	5,0033	
8	2,0	22,0	0,9977671	98,0821	103,0778	4,9957	5,0010	5,0122	5,0096	
9	2,0	22,0	0,9977671	103,0778	108,0613	4,9835	4,9887	4,9999	4,9974	
10	2,0	22,0	0,9977671	108,0613	113,0493	4,9880	4,9933	5,0044	5,0019	
Promedio	-----	22,0	0,9977671	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0068	
								PROMEDIO REAL CORREGIDO		5,0061

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 10 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,02 ml
 La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
 balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot.
 1005

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 10 ml

Humedad relativa: 48 %

Temperatura ambiente: 20,9 °C

FECHA:		septiembre 1 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	10,00	21,6	0,9978571	63,1287	73,1303	10,0016	10,0121	10,0336	10,0296
2	10,00	21,6	0,9978571	73,1303	83,1161	9,9858	9,9963	10,0178	10,0138
3	10,00	21,6	0,9978571	83,1161	93,1289	10,0128	10,0233	10,0449	10,0408
4	10,00	21,6	0,9978571	93,1289	103,0972	9,9683	9,9788	10,0002	9,9962
5	10,00	21,6	0,9978571	103,0972	113,0870	9,9898	10,0003	10,0218	10,0178
6	10,00	21,6	0,9978571	113,0870	123,0767	9,9897	10,0002	10,0217	10,0177
7	10,00	21,6	0,9978571	123,0767	133,0629	9,9862	9,9967	10,0182	10,0142
8	10,00	21,6	0,9978571	133,0629	143,0174	9,9545	9,9650	9,9864	9,9824
Promedio	-----	21,6	0,9978571	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,0182
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			10,0141

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 20 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,03 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro
utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala.
Lot. 0304

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 20 ml

Humedad relativa: 62 %

Temperatura ambiente: 22,4 °C

FECHA:		Marzo 22 de 2011							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	20,00	23,8	0,9973422	88,36	108,31	19,95	19,97	20,02	20,01
2	20,00	23,8	0,9973422	108,31	128,22	19,91	19,93	19,98	19,97
3	20,00	23,8	0,9973422	128,22	148,14	19,92	19,94	19,99	19,98
4	20,00	23,8	0,9973422	148,14	168,09	19,95	19,97	20,02	20,01
5	20,00	23,8	0,9973422	168,09	188,03	19,94	19,96	20,01	20,00
6	20,00	23,8	0,9973422	188,03	207,97	19,94	19,96	20,01	20,00
Promedio	-----	23,8	0,9973422	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,02
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			19,99

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 25 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,03 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot.
9806

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 25 ml

Humedad relativa: 59 %

Temperatura ambiente: 22,8 °C

FECHA:		Marzo 25 de 2011							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	25,00	24,4	0,9971935	148,27	173,16	24,89	24,92	24,99	24,96
2	25,00	24,4	0,9971935	173,16	198,09	24,93	24,96	25,03	25,00
3	25,00	24,4	0,9971935	198,09	223,01	24,92	24,95	25,02	24,99
4	25,00	24,4	0,9971935	223,01	247,92	24,91	24,94	25,01	24,98
5	25,00	24,4	0,9971935	247,92	272,82	24,90	24,93	25,00	24,97
6	25,00	24,4	0,9971935	272,82	297,72	24,90	24,93	25,00	24,97
7	25,00	24,4	0,9971935	297,72	322,62	24,90	24,93	25,00	24,97
Promedio	-----	24,4	0,9971935	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,01
									PROMEDIO REAL CORREGIDO
									24,98

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN EN PIPETAS AFORADAS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de pipeta de 50 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,05 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot.
0504

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen de la pipeta: 50 ml

Humedad relativa: 61 %

Temperatura ambiente: 22,4 °C

FECHA:		Marzo 25 de 2011							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	50,00	23,1	0,9975112	148,29	198,10	49,81	49,86	49,99	49,95
2	50,00	23,1	0,9975112	198,10	247,90	49,80	49,85	49,98	49,94
3	50,00	23,1	0,9975112	247,90	297,64	49,74	49,79	49,92	49,88
4	50,00	23,1	0,9975112	297,64	347,38	49,74	49,79	49,92	49,88
5	50,00	23,1	0,9975112	347,38	397,19	49,81	49,86	49,99	49,95
	50,00	23,1	0,9975112	397,19	446,95	49,76	49,81	49,94	50,19
Promedio	-----	23,1	0,9975112	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,11
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			49,96

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN DE MATRACES AFORADOS

**TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA**

Aforo de matraz 25 ml

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,04 ml
La densidad del agua se calculo con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 1005

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen del balón: 25 ml
Humedad relativa: 53%
Temperatura ambiente: 21,3 °C

FECHA:		septiembre 8 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	25,00	23,0	0,9975350	23,83	48,72	24,89	24,92	24,98	24,96
2	25,00	23,0	0,9975350	23,82	48,71	24,89	24,92	24,98	24,96
3	25,00	23,0	0,9975350	23,80	48,71	24,91	24,94	25,00	24,98
4	25,00	23,0	0,9975350	23,80	48,71	24,91	24,94	25,00	24,98
5	25,00	23,0	0,9975350	23,79	48,71	24,92	24,95	25,01	24,99
6	25,00	23,0	0,9975350	23,80	48,72	24,92	24,95	25,01	24,99
Promedio	-----	23,0	0,9975350	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,01
									PROMEDIO REAL CORREGIDO
									24,98

**REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA
RODRIGUEZ**

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN DE MATRACES AFORADOS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de matraz 50 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,06 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0410

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen del balón: 50 ml
Humedad relativa: 54%
Temperatura ambiente: 21,3 °C

FECHA:		septiembre 8 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	50,00	23,1	0,9975112	42,27	92,07	49,80	49,85	49,98	49,94
2	50,00	23,1	0,9975112	42,27	92,08	49,81	49,86	49,99	49,95
3	50,00	23,1	0,9975112	42,27	92,09	49,82	49,87	50,00	49,96
4	50,00	23,1	0,9975112	42,27	92,08	49,81	49,86	49,99	49,95
5	50,00	23,1	0,9975112	42,28	92,08	49,80	49,85	49,98	49,94
6	50,00	23,1	0,9975112	42,27	92,09	49,82	49,87	50,00	49,96
Promedio	-----	23,1	0,9975112	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,01
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			49,95

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN DE MATRACES AFORADOS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de matraz 100 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,1 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 0403

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen del balón: 100 ml
Humedad relativa: 53%
Temperatura ambiente: 20,5 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	100,00	21,8	0,9978123	60,11	159,75	99,64	99,74	99,96	99,92
2	100,00	21,8	0,9978123	60,11	159,71	99,60	99,70	99,92	99,88
3	100,00	21,8	0,9978123	60,11	159,77	99,66	99,76	99,98	99,94
4	100,00	21,8	0,9978123	60,46	160,05	99,59	99,69	99,91	99,87
5	100,00	21,8	0,9978123	60,45	160,10	99,65	99,75	99,97	99,93
6	100,00	21,8	0,9978123	60,45	160,07	99,62	99,72	99,94	99,90
Promedio	-----	21,8	0,9978123	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,03
									PROMEDIO REAL CORREGIDO
									99,91

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN DE MATRACES AFORADOS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de matraz 200 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,15 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una
balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 9706

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen del balón: 200 ml
Humedad relativa: 58%
Temperatura ambiente: 22,4 °C

FECHA:		septiembre 7 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	200,00	23,2	0,9975112	86,54	285,98	199,44	199,65	200,15	199,99
2	200,00	23,2	0,9975112	86,54	286,00	199,46	199,67	200,17	200,01
3	200,00	23,2	0,9975112	86,54	286,00	199,46	199,67	200,17	200,01
4	200,00	23,2	0,9975112	86,54	285,98	199,44	199,65	200,15	199,99
5	200,00	23,2	0,9975112	86,54	285,98	199,44	199,65	200,15	199,99
6	200,00	23,2	0,9975112	86,54	286,00	199,46	199,67	200,17	200,01
Promedio	-----	23,2	0,9975112	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,011
									PROMEDIO REAL CORREGIDO
									200,00

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

VERIFICACIÓN DE VOLUMEN DE MATRACES AFORADOS

TÉCNICA
GRAVIMÉTRICA **Aforo de matraz 500 ml**

ESPECIFICACIONES Y CALCULOS

El error máximo permitido para este volumen es de +/- 0,25 ml
La densidad del agua se calculó con picnómetro utilizando una balanza analítica de 0,1 mg de desviación de escala. Lot. 9507

ESPECIFICACIONES DE LA PRUEBA

Volumen del balón: 500 ml
Humedad relativa: 53%
Temperatura ambiente: 21,3 °C

FECHA:		septiembre 8 de 2010							
Medida No.	Volumen teórico (ml)	Temperatura solución °C	δ1: densidad de la solución	Peso vaso vacío (g)	Peso vaso + muestra (g)	W2: Peso aparente (g)	W1: Peso corregido (g)	Vt: Volumen medido (ml)	V 20°C: volumen real en ml
1	500,00	23,8	0,9973422	172,81	671,22	498,41	498,93	500,26	499,79
2	500,00	23,8	0,9973422	172,81	671,22	498,41	498,93	500,26	499,79
3	500,00	23,8	0,9973422	172,82	671,21	498,39	498,91	500,24	499,77
4	500,00	23,8	0,9973422	172,82	671,21	498,39	498,91	500,24	499,77
5	500,00	23,8	0,9973422	172,80	671,21	498,41	498,93	500,26	499,79
6	500,00	23,8	0,9973422	172,80	671,21	498,41	498,93	500,26	499,79
Promedio	-----	23,8	0,9973422	-----	-----	DESVIACIÓN ESTANDAR			0,01
						PROMEDIO REAL CORREGIDO			499,78

REALIZADO POR: LAURA MOSCOSO - SILVIA RODRIGUEZ

Anexo 12. Condición de Operación del equipo de Absorción Atómica SHIMADZU AA-7000 Series para Sb

Sb (217.6nm)

File Comment:

Comment:

HVG

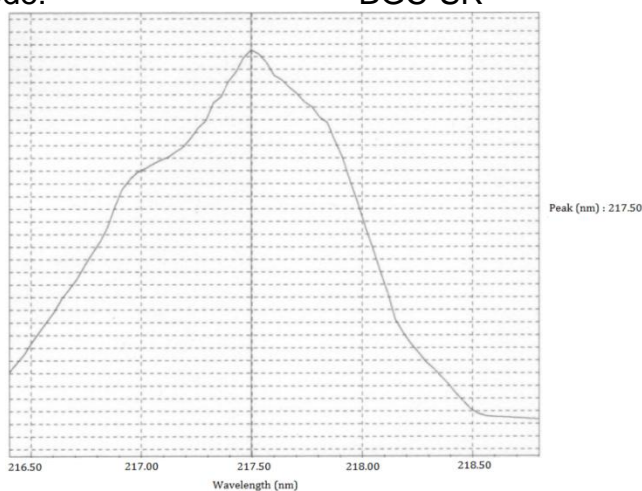
Instrument information

Device Name:	AA		
<u>Type</u>	<u>Model Name</u>	<u>ROM Version</u>	<u>S/N</u>
AA	AA-7000	1,01	A30664700101
ASC			
GFA			

Optics

Parameters

Element:	Sb
Socket #:	1
Lamp Corrent Low (peak) (mA):	15
Lamp Corrent High (peak) (mA):	500
Wavelength(nm):	217,6
Slit Width(nm):	0,7
Lamp Mode:	BGC-SR



C:/Program Files/Shimadzu/WizArd/LaboratorioAMB/ANTIMONIO PRUEBA 4 09-06-11.aa

Atomizer/Gas Flow Rate Setup

Fuel Gas Flow Rate(L/min): 2
 Support Gas Flow Rate (L/min): 15
 Flame Type: Air-C₂H₂
 Burner Height(mm): 16
 Burner Lateral Pos. (pulse): 0

Measurement Parameters

Order: 1 st
 Zero Intercept: Non-pass
 Conc. Unit: µg/L
 Repetition Sequence: SM-M-M-...
 Pre-Spray Time (sec): 3
 Integration Time (sec): 5
 Response Time: 2

	<u>Num Reps.</u>	<u>Max Reps.</u>	<u>RSD Limit</u>	<u>SD Limit</u>
Blank	2	3	3,00	0,0010
Standard	2	3	3,00	0,0010
Sample	2	3	3,00	0,0010
Reslope	2	3	3,00	0,0010

Parámetros de generador de hidruros

Modo: llama
 velocidad de la bomba: 45
 3** NaBH₄ y 1**
 Concentración de borohidruro de sodio: NaOH
 Concentración de HCl: 3**
 Presión del gas de arrastre: 0,32***

* rpm

** %m/v

*** Kilopascales

**Anexo 13. Condición de Operación del equipo de Absorción Atómica
SHIMADZU AA-7000 Series para Mo**

Mo (313.3nm)

File Comment:

Comment:

Flame

Instrument information

Device Name:

AA

Type

Model Name

ROM Version

S/N

AA

AA-7000

1,01

A30664700101

ASC

GFA

Optics Parameters

Element:

Mo

Socket #:

4

Lamp Current Low (peak) (mA):

10

Wavelength(nm):

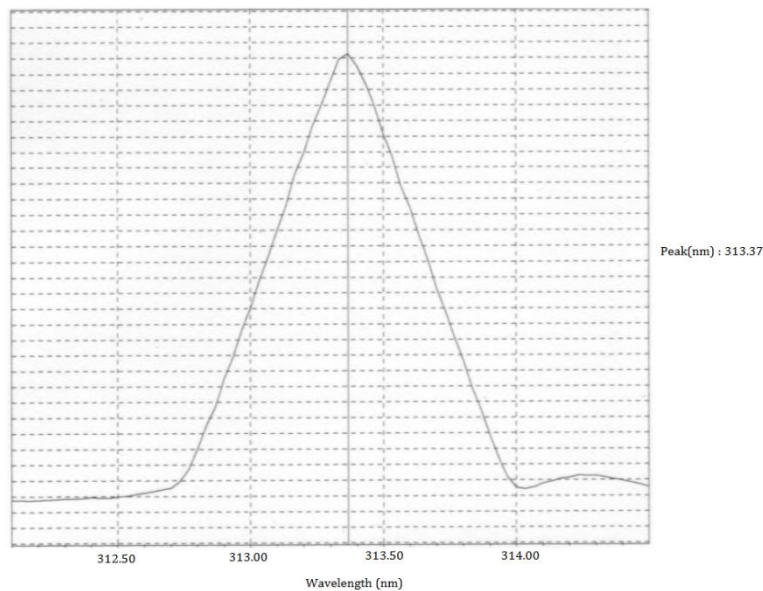
313,3

Slit Width(nm):

0,7

Lamp Mode:

BGC-SR



C:/Program Files/Shimadzu/WizArd/LaboratorioAMB/Prueba Mo Laura-
Juliana/Molibdeno 24 de Febrero-2011.aa

Atomizer/Gas Flow Rate Setup

Fuel Gas Flow Rate(L/min): 7
 Support Gas Flow Rate (L/min): 11
 Flame Type: N₂O-C₂H₂
 Burner Height(mm): 8
 Burner Lateral Pos. (pulse): 0
 Burner Angle (degree): 0
 Burner Angle(degree): 0

Measurement Parameters

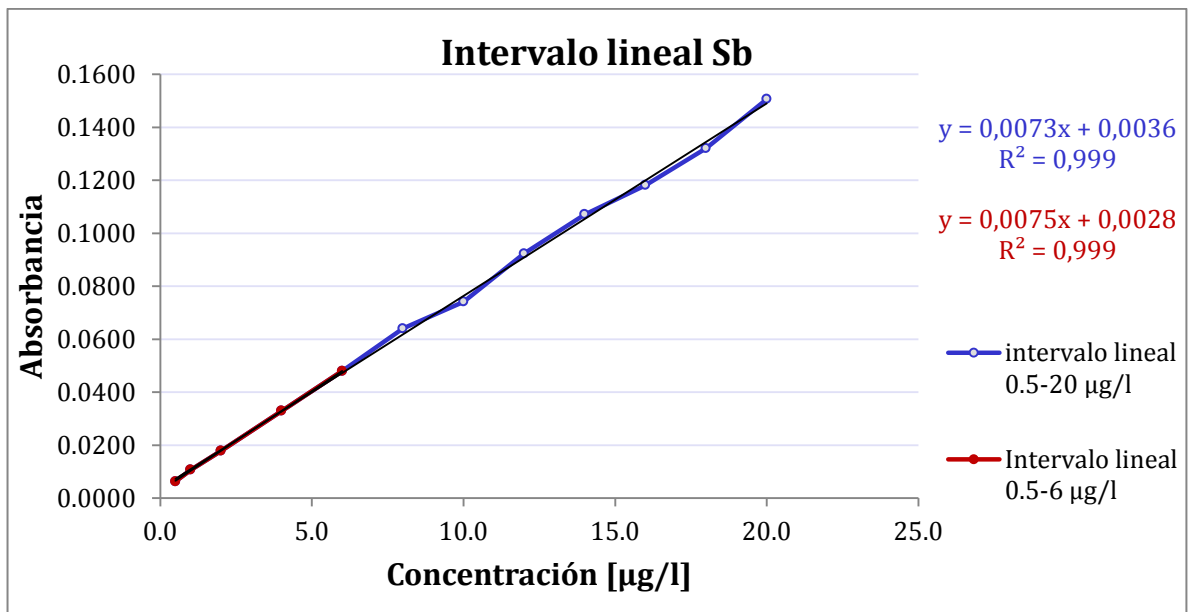
Order: 1 st
 Zero Intercept: Non-pass
 Conc. Unit: mg/L
 Repetition Sequence: SM-M-M-...
 Pre-Spray Time (sec): 3
 Integration Time (sec): 5
 Response Time: 2

	<u>Num Reps.</u>	<u>Max Reps.</u>	<u>RSD Limit</u>	<u>SD Limit</u>
Blank	2	3	3,00	0,0010
Standard	2	3	3,00	0,0010
Sample	2	3	3,00	0,0010
Reslope	1	1	3,00	0,0010

Anexo 14. Intervalo de lineal de antimonio

Patrón*	Absorbancia	Promedio	Log []		
0,5	0,0060	0,0062	0,0065	0,0062	-0,8873
1	0,0108	0,0105	0,0107	0,0107	-0,1276
2	0,0173	0,0183	0,0178	0,0178	0,2396
4	0,0326	0,0332	0,0330	0,0329	0,5841
6	0,0481	0,0480	0,0478	0,0480	0,7728
8	0,0647	0,0633	0,0640	0,0640	0,9113
10	0,0736	0,0746	0,0741	0,0741	0,9803
12	0,0925	0,0921	0,0923	0,0923	1,0822
14	0,1078	0,1064	0,1071	0,1071	1,1504
16	0,1181	0,1181	0,1181	0,1181	1,1950
18	0,1318	0,1323	0,1320	0,1320	1,2456
20	0,1493	0,1519	0,1506	0,1506	1,3049

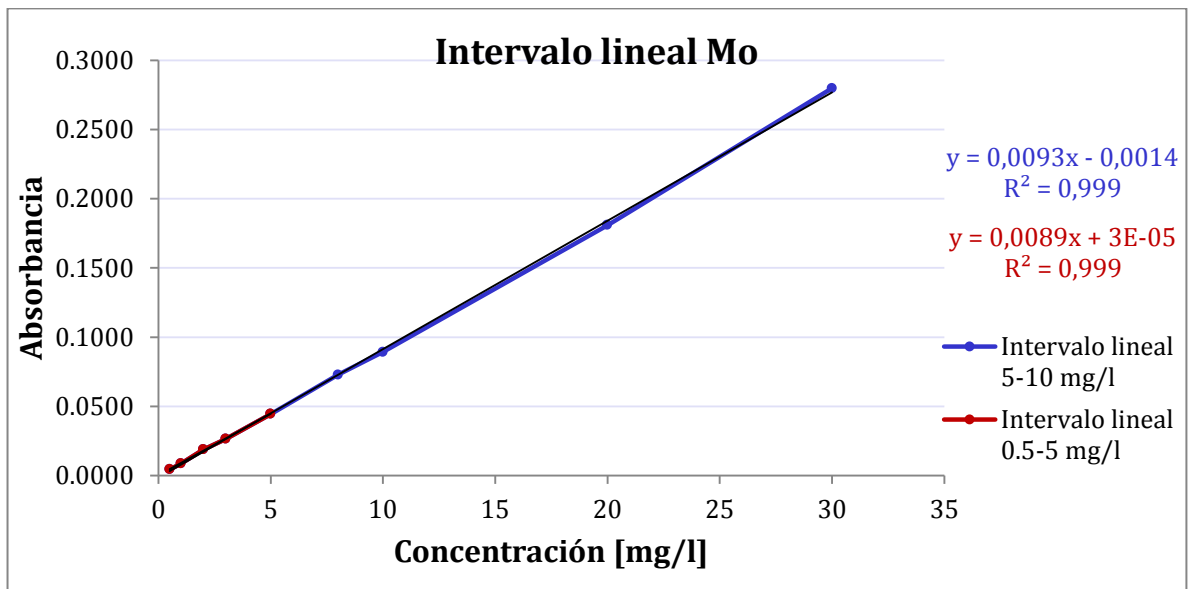
*microgramos/litros



Intervalo de lineal de molibdeno

Patrón*	Absorbancia	Promedio	Log []
0,5	0,0048	0,0039	-0,2101
1	0,0086	0,0089	0,0301
2	0,0187	0,0185	0,3362
3	0,0286	0,0255	0,4756
5	0,0458	0,0435	0,6930
8	0,0700	0,0742	0,9019
10	0,0819	0,0932	0,9886
20	0,1788	0,1819	1,2923
30	0,2676	0,2857	1,4806

*miligramos/litros

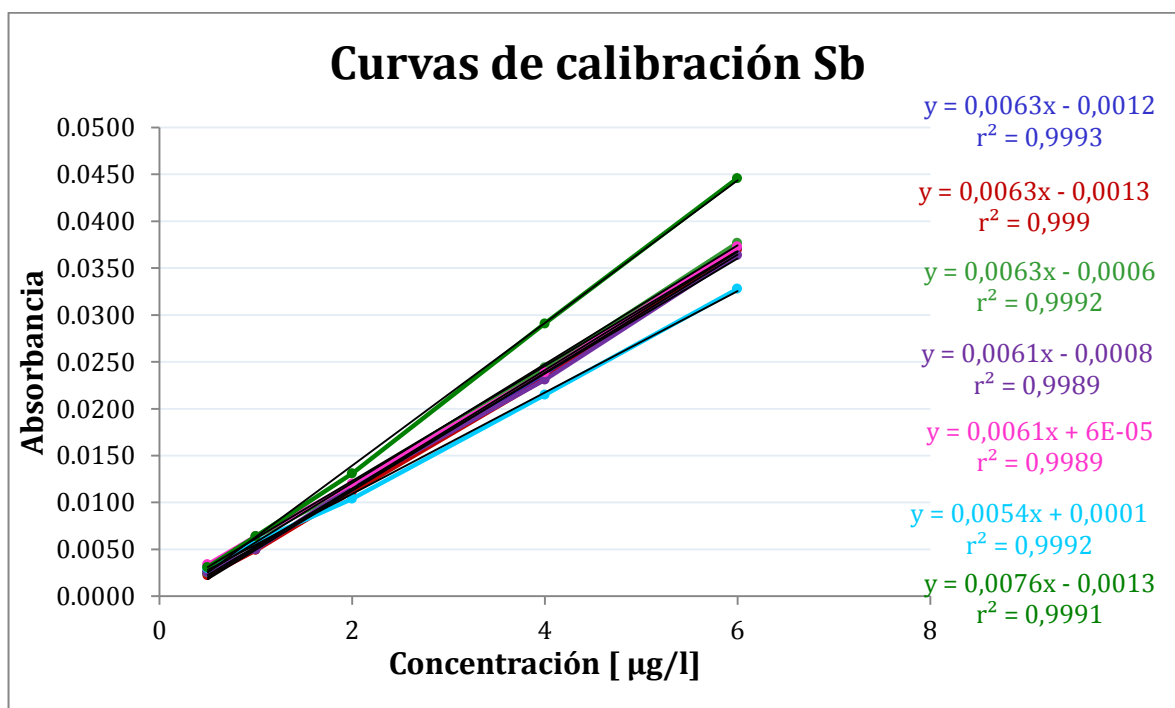


Anexo 15. Curvas de Calibración de Sb y Mo

Antimonio

Patrón*	Absorbancia							Promedio
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	
0,5	0,0024	0,0022	0,0025	0,0026	0,0034	0,0030	0,0031	0,0027
1	0,0050	0,0049	0,0063	0,0050	0,0064	0,0058	0,0064	0,0057
2	0,0114	0,0111	0,0117	0,0117	0,0120	0,0104	0,0131	0,0116
4	0,0236	0,0232	0,0244	0,0231	0,0239	0,0215	0,0291	0,0241
6	0,0371	0,0369	0,0377	0,0364	0,0373	0,0328	0,0446	0,0375
r ²	0,9993	0,9990	0,9992	0,9989	0,9989	0,9992	0,9991	0,9994
m	0,0063	0,0063	0,0063	0,0061	0,0061	0,0054	0,0076	0,0063
b	-0,0012	-0,0013	-0,0006	-0,0008	0,0001	0,0001	-0,0013	-0,0007

*microgramos/litro



Molibdeno

Patrón*	Absorbancia							Promedio
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	
0,5	0,0049	0,0050	0,0047	0,0040	0,0038	0,0041	0,0060	0,0046
1	0,0092	0,0088	0,0096	0,0078	0,0080	0,0078	0,0091	0,0086
2	0,0185	0,0201	0,0185	0,0185	0,0190	0,0187	0,0202	0,0191
3	0,0252	0,0289	0,0302	0,0248	0,0252	0,0289	0,0247	0,0268
5	0,0438	0,0431	0,0428	0,0450	0,0458	0,0454	0,0468	0,0447
r ²	0,9979	0,9908	0,9868	0,9958	0,9954	0,9965	0,9871	0,9990
m	0,0086	0,0086	0,0086	0,0091	0,0092	0,0094	0,0090	0,0089
b	0,0006	0,0014	0,0014	0,0008	0,0009	0,0005	0,0007	0,0003

*microgramos/litro

