

Verificación de métodos fisicoquímicos para análisis de fósforo reactivo y fósforo total en matrices de agua superficial, subterránea, potable, residual (doméstica y no doméstica) en la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S de Bucaramanga.

Michel Dayana Blanco Ortega

Trabajo de grado para optar el título de químico

Modalidad: práctica empresarial

Director

Julio Roberto Pinzón Joya

PhD en Química

Codirector

Víctor Manuel González García

Ing. Biotecnología

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

*A mis padres por ser el motor principal de mi vida
por ser mi ejemplo para seguir
por cuidarme, quererme, aceptarme y
luchar conmigo para los grandes proyectos.*

*A mi hermano por llevar al límite mi vida.
A mis abuelos y familiares por apoyarme en cada etapa.*

*A mi apoyo incondicional y sentimental
que este sea el inicio de grandes proyectos*

*A mis compañeros y amigos de Universidad
por ayudarme en este tiempo y
brindarme las mejores experiencias en la universidad.*

Agradeciendo a Dios por darme cada día sabiduría.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme estos años conocimiento, valores y ética para ser una gran profesional.

A mi profesor director por apoyarme en la entrega del proyecto.

Al laboratorio Control y Gestión Ambiental por brindar sus instalaciones, recursos y apoyo durante el año de prácticas y la auditoría para sacar adelante el proyecto. En especial a sus gerentes el ingeniero Víctor Rafael Gutiérrez y la microbióloga Sandra Jaimes.

Al ingeniero Víctor Manuel González por su excelente trabajo como codirector del proyecto. Por su paciencia, conocimiento, enseñanza y entrega en el transcurso de mi práctica empresarial.

A la ingeniera Natalia Lozano por ser mi apoyo y compañía en el laboratorio.

A todos los partícipes durante la auditoría que estuvieron pendientes de nuestro proceso en el laboratorio CGA.

A mi familia, amigos y compañeros por que aportaron en este proyecto sus conocimientos en durante todo el año.

A Fernando por ayudarme y apoyarme incondicionalmente.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	10
1. Justificación	12
2. Objetivos	14
3. Marco referencia	15
4. Metodología.....	37
5. Resultados y discusión	47
6. Conclusiones	77
7. Recomendaciones	78
Referencias	79
Apendices	85

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Factores de cobertura para los niveles de confianza.	36
Tabla 2. Parámetros establecidos para la acreditación 2020 en el laboratorio CGA SAS.	37
Tabla 3. Condiciones de muestro en CGA.	38
Tabla 4. Datos de la curva de Ringbom.....	47
Tabla 5. Datos de la curva de trabajo fósforo reactivo disuelto.....	49
Tabla 6. Criterios estadísticos para la confirmación de linealidad fósforo reactivo disuelto.....	50
Tabla 7. Prueba de homogeneidad de varianza Cochran fósforo reactivo disuelto.....	50
Tabla 8. Coeficiente de correlación significativo fósforo reactivo disuelto.....	51
Tabla 9. Blancos de reactivo para la estimación LMD y LMC.....	51
Tabla 10. Evaluación de los límites de cuantificación para fósforo reactivo disuelto.....	52
Tabla 11. Datos de los lotes para LFB, muestras y LFM fósforo reactivo disuelto.....	52
Tabla 12. Datos de la curva de Ringbom fósforo total.....	62
Tabla 13. Datos de la curva de trabajo obtenidos fósforo total.....	63
Tabla 14. Criterios estadísticos para la confirmación de la linealidad fósforo total.....	64
Tabla 15. Prueba de homogeneidad de varianza Cochran fósforo total.....	64
Tabla 16. Coeficiente de correlación significativo fósforo total.....	65
Tabla 17. Blancos de reactivo para la estimación LMD y LMC fósforo total.....	65
Tabla 18. Evaluación de los límites de cuantificación para fósforo total.....	66
Tabla 19. Datos de los lotes para LFB, muestras y LFM de fósforo total.....	67
Tabla 20. Resultados Inter laboratorio.....	76

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Molécula de Agua	15
Figura 2. Ciclo Hidrológico.....	16
Figura 3. Descripción del agua subterránea.....	18
Figura 4. Formas de fósforo.....	24
Figura 5. Carta de control de medias	33
Figura 6. Gráfico de la curva de calibración y Ringbom para fósforo reactivo disuelto	48
Figura 7. Gráfico de la curva de trabajo para fósforo reactivo disuelto.....	49
Figura 8. Carta de control de medias para fósforo reactivo disuelto	54
Figura 9. Carta de control de rango para fósforo reactivo disuelto.....	54
Figura 10. Diagrama causa-efecto para la determinación de fósforo reactivo disuelto	55
Figura 11. Gráficos de contribución la incertidumbre para cada matriz fósforo reactivo disuelto	60
Figura 12. Gráfico de Curvas de calibración y Ringbom fósforo total	62
Figura 13. Gráfico de la curva de trabajo para fósforo total.	63
Figura 14. Carta de control de medias para fósforo total.....	68
Figura 15. Carta de control de rango para fósforo total	69
Figura 16. Diagrama causa-efecto para la determinación de fósforo total.....	70
Figura 17. Gráficos de contribución la incertidumbre para cada matriz de fósforo total.....	74

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Datos de las curvas de calibración junto con su duplicado para fósforo reactivo disuelto	85
Apéndice B. Cálculos de las correlaciones de las curvas de calibración para fósforo reactivo disuelto	86
Apéndice C. Datos tomados según el lote de los LFB, muestras y LFM para fósforo reactivo disuelto	87
Apéndice D. Datos para preparar la matriz fortificada de laboratorio según muestra	90
Apéndice E. Datos de las curvas de calibración junto con su duplicado para fósforo total.	91
Apéndice F. Cálculos de las correlaciones de las curvas de calibración para fósforo reactivo disuelto	93
Apéndice G. Datos tomados según el lote de los LFB, muestras y LFM para fósforo reactivo disuelto.....	94
Apéndice H. Datos para preparar la matriz fortificada de laboratorio según muestra	97

Resumen

Título: Verificación de métodos fisicoquímicos para análisis de fósforo reactivo y fósforo total en matrices de agua superficial, subterránea, potable, residual (doméstica y no doméstica) en la empresa Control y Gestión ambiental S.A.S de Bucaramanga.*

Autor: Michel Dayana Blanco Ortega**

Palabras Clave: Verificación, calidad del agua, acreditación, fósforo reactivo disuelto y fósforo total.

Descripción:

El agua es un recurso esencial e importante en el desarrollo de los seres vivos. En la región es utilizada para diversas tareas domésticas, de campo y, en la manufactura industrial, etc. Por esta razón, su cuidado y preservación es primordial para la conservación de la vida.

Para evaluar la calidad de agua existen normas legales que deben cumplirse, en ellas se definen los parámetros básicos como pH, conductividad, DBO, DQO₅, hidrocarburos totales, sulfatos, fósforo reactivo, fósforo total, nitratos, nitritos, cloruros, cloro residual, fluoruros, calcio, alcalinidad total, cloruros, aluminio, dureza total, hierro total, magnesio, manganeso, molibdeno mercurio, metales, entre otros; estas variables determinan la calidad del agua, mediante límites permisibles, con el propósito de disminuir el efecto negativo en todo el ecosistema. En Colombia estas pruebas las realizan laboratorios acreditados por el IDEAM. Es el caso del laboratorio de aguas de la empresa Control y Gestión ambiental SAS donde se logró iniciar la acreditación del laboratorio mediante la verificación de los métodos analíticos, en este caso, fósforo reactivo disuelto y fósforo total por el método espectrofotométrico. En el laboratorio se estableció cuantitativamente mediante las pruebas de verificación las concentraciones junto con la evaluación estadística para las matrices de agua potable, natural, residual doméstica y no doméstica.

* Trabajo de Grado modalidad práctica empresarial

** Facultad de Ciencias. Escuela de química. Director: Julio R Pinzón. PhD. en Química. Codirector: Víctor Manuel González García. Ingeniero biotecnológico.

Abstract

Title: Verification of physicochemical methods for the analysis of reactive phosphorus and total phosphorus in matrices of surface water, groundwater, drinking water, waste (domestic and non-domestic) in the Control and Environmental Management SAS company from Bucaramanga.*

Author: Michel Dayana Blanco Ortega.†

Key Words: Verification, water quality, accreditation, dissolved reactive phosphorus and total phosphorus.

Description:

Water is an essential and important resource for the development of living beings. In this region it is used for several and diverse domestic tasks, in the countryside and, in industrial manufacturing, etc. Hence, its care and protection are essential for life conservation.

To assess the quality of water, it is necessary to meet legal standards; these basic parameters are defined as pH, conductivity, BOD, DQO5, total hydrocarbons, sulphates, reactive phosphorus, total phosphorus, nitrates, nitrites, chlorides, residual chlorine, fluorides, calcium, total alkalinity, chlorides, aluminium, total hardness, total iron, magnesium, manganese, molybdenum, mercury, metals, among others. These variables determine the quality of water, through permissible limits, with the purpose of reducing the negative effect on the entire ecosystem. In Colombia, these tests are carried out by IDEAM accredited laboratories. This is the case of the water laboratory of the Control and Environmental Management SAS company where the laboratory accreditation was initiated through analytical methods verification; in this instance: dissolved reactive phosphorus and total phosphorus by the spectrophotometric method. In the laboratory, they were established quantitatively by testing the concentrations with a statistical evaluation of drinking water, natural, domestic, and non-domestic sewage matrices.

* Degree work in business practice mode

† Science faculty, Chemistry School. Principalquímica: Julio R Pinzón. Chemistry PhD. Co-director: Víctor Manuel González García. Biotechnological Engineer.

Introducción

El agua es un recurso no renovable, vital e importante en el desarrollo de la vida; es utilizada desde la creación como fuente en diversas actividades del hombre y como recurso esencial para el funcionamiento de todos los seres vivos. Desde siempre, la contaminación y el manejo correcto del agua son una problemática mundial que está vinculada al crecimiento de la economía, la población y a los repentinos cambios climáticos.¹

En Colombia, la cantidad de agua superficial es aproximadamente 5% con respecto al total del nivel mundial.² Esto ha permitido identificar la gran riqueza hídrica colombiana. En el 2010, el Sistema de Información Ambiental de Colombia (SIAC), entidad encargada de gestionar la información ambiental del país, generó la Política Nacional para la Gestión Integral del Recurso Hídrico; en este documento se establece la sostenibilidad, gestión, uso eficiente y eficaz del agua. El objetivo específico número tres, propone: “la calidad del agua que formula el ordenamiento, reducción de contaminación y seguimiento del agua”. Con esta información, el país debe atender la magnitud de la problemática acerca de las contaminaciones e impurezas del agua con una mejora en su calidad.³

El estado del agua, o la calidad del agua, se toma como referencia para establecer las condiciones adecuadas para el desarrollo de la vida acuática, para el consumo del hombre, el desarrollo de las actividades de producción en la industria, así como también para el control del vertimiento del agua contaminada en los recursos hídricos naturales. Esto requiere que el procedimiento llevado a cabo se exprese en variables biológicas, físicas o químicas de forma cualitativa o cuantitativa. Los parámetros, o variables, para evaluar la calidad del agua están establecidos en documentos emitidos por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), para la protección y control de la calidad del agua para consumo humano el Decreto

1575 y la Resolución 2115 del año 2007, junto con la Resolución 631 de 2015 para los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y sistemas de alcantarillado público.^{4,5}

La empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S cuenta con un laboratorio de aguas que requiere su acreditación por parte del IDEAM bajo la Norma 17025 con las variables de interés sanitario como son el fósforo reactivo disuelto y fósforo total, establecidos en las normas anteriormente nombradas, para prestar servicios a la industria y comunidad en general.

La determinación de estos analitos es esencial en los laboratorios de aguas debido a que el fósforo es un elemento importante en los seres vivos, y es parte de diversos productos agrícolas; por consiguiente, se puede encontrar en los cuerpos hídricos del país. Sin embargo, actualmente existen diferentes problemáticas de contaminación de fósforo en exceso, como, por ejemplo, en las tierras de cultivo que generan organismos perjudiciales para el ambiente.

1. Justificación

El recurso no renovable más nombrado y protagonista de diversas discusiones y planteamientos es el agua. El agua es un motor de desarrollo de la vida, debe ser aprovechada eficientemente debido al gran uso en diversas actividades.⁶ La falta de información y manejo inadecuado del sistema hídrico puede generar enfermedades, que según la Organización Mundial de la Salud (OMS), una de las más comunes es por ingestión del agua contaminada por microorganismos y productos químicos, causando diarrea, arsenicosis y fluorosis.⁷ Es un deber que los países garanticen la promoción de soluciones a estas problemáticas mencionadas anteriormente.

En Colombia, el estado expide resoluciones y decretos para establecer el manejo y uso del recurso hídrico, como la resolución 959 de 2018. En esta resolución se exponen las actividades para garantizar la calidad del agua como: análisis previos fisicoquímicos y biológicos que sean periódicos, dependiendo del destino del recurso hídrico; además, de promover los tratamientos adecuados para mejorar la calidad de agua consumida y vertida al ecosistema.⁸

Entre los análisis fisicoquímicos de calidad de agua importantes, se encuentra la determinación cuantitativa de la concentración de fósforo reactivo, y fósforo total. El fósforo existe en diversas fuentes hídricas: agua superficial, agua subterránea y agua lluvias; también, están presentes en aguas contaminadas: residuales y no residuales. El fósforo puede estar en diferentes formas como fósforo reactivo, fosfatos condensados y fósforo orgánico.

En los laboratorios ambientales, como en la empresa Control y Gestión Ambiental (CGA SAS), el procedimiento acordado para determinar las formas de fósforo está establecido en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SM) en la sección 4500-P con la preparación de muestra previa en la subsección B y por último la lectura por el método

espectrofotométrico en la subsección E, que lleva por título: “Fósforo con tratamiento de muestra por digestión y método ácido ascórbico”.⁹ Estas técnicas han sido desarrolladas por varios investigadores de calidad del agua que han sido miembros del Comité de Métodos Estándar (SMC).

El laboratorio de CGA SAS para proceder con estos ensayos debe realizar la verificación del método normalizado, en donde se evidencian ciertas características de desempeño como: como exactitud, precisión, límite de detección (LMD), límite de cuantificación (LMC), linealidad, calidad de medición e incertidumbre. Con este proceso el laboratorio busca brindar un mejor servicio a sus clientes, adicionalmente, como complemento se busca que el perfil profesional del químico encargado de estos procesos se enriquezca con mayor experiencia y aprendizaje en este campo analítico.

Para verificar el método de análisis de fósforo reactivo y fósforo total, se parte del hecho de que la empresa ya tiene implementado un sistema de gestión de la calidad basado en la norma ISO 17025.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Determinar fósforo reactivo disuelto y fósforo total mediante la verificación del método estandarizado 4500-P B, E del *Standard Methods* (SM) en el marco de la norma ISO/IEC 17025:2017 en matrices de agua superficial, potable, residual (doméstica y no doméstica) en la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S.

2.2. Objetivos específicos

- Desarrollar la metodología normalizada de la SM (sección 4500 P, B E) para la determinación de fósforo reactivo y fósforo total en diferentes matrices de agua.
- Determinar las figuras de mérito en las mediciones tales como exactitud, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, calidad de medición e incertidumbre.
- Interpretar los resultados en cada uno de los parámetros de estudio a través de técnicas estadísticas que permitan establecer el cumplimiento de los criterios de aceptación.

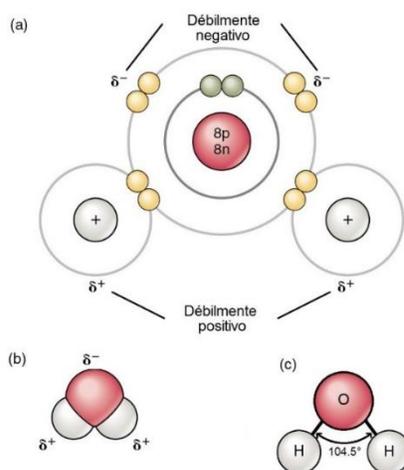
3. Marco referencia

3.1. Generalidades

En la naturaleza conviven moléculas y compuestos con características diferentes y complejas, entre estas se encuentra la molécula de agua, sustancia única característica por ser inodora, incolora e inolora; además, se puede encontrar en los tres estados de agregación: líquido, sólido y gaseoso.¹⁰

La molécula de agua está conformada por dos átomos de hidrógeno unidos covalentemente a un átomo de oxígeno, como se puede observar en la Figura 1.¹¹ En esta estructura molecular, los átomos de hidrógeno comparten dos electrones cada uno al átomo de oxígeno, quién atrae los electrones con fuerza, porque es el más electronegativo; el oxígeno adquiere una carga parcial negativa (δ^-) y cada hidrógeno una carga parcial positiva (δ^+) creando un dipolo eléctrico. Entre diferentes moléculas de agua se pueden formar un enlace especial, llamado puente de hidrógeno, generado intermolecularmente por la atracción electrostática de un átomo de oxígeno de una molécula de agua y el hidrógeno de otra molécula de agua para formar la estructura tridimensional como normalmente se encuentra el agua en la naturaleza.¹²

Figura 1. Molécula de Agua



NOTA: Molécula de agua en modelo a) planetario, b) tridimensional y c) estructural.

Adaptado de “Anatomy and Physiology,” OpenStax College, 2013

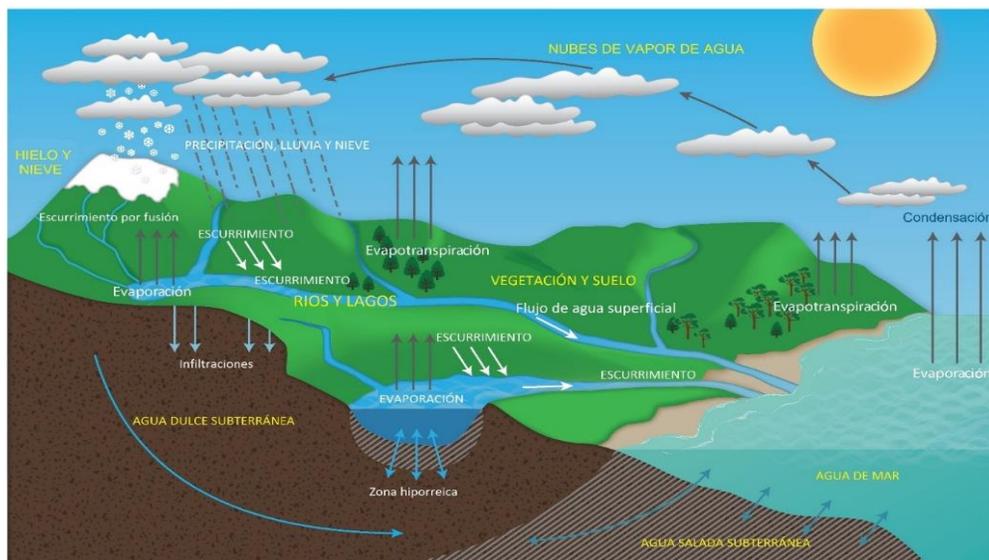
(<https://openstax.org/details/books/anatomy-and-physiology>). CC BY 3.0.

3.2. Matrices de agua

En la actualidad, se han definido diferentes cuerpos de agua o matrices de agua como la superficial, subterránea, potable y residual (doméstica y no doméstica).¹³

El proceso en cadena que incluye la interacción entre las aguas superficiales y las subterráneas es el ciclo hidrológico, que implica el movimiento del agua hacia y desde la superficie de la Tierra como se puede observar en la Figura 2. Desde la precipitación mediante las nubes, con la lluvia y la nieve, parte de esta agua líquida genera la escorrentía superficial, que se infiltra y fluye a través del subsuelo, hasta almacenarla como agua subterránea, y finalmente encuentra su camino de regreso a la atmósfera a través de la evaporación de los lagos, ríos y el océano; con la transpiración de los árboles y plantas, o la evapotranspiración de la vegetación.¹⁴

Figura 2. Ciclo Hidrológico

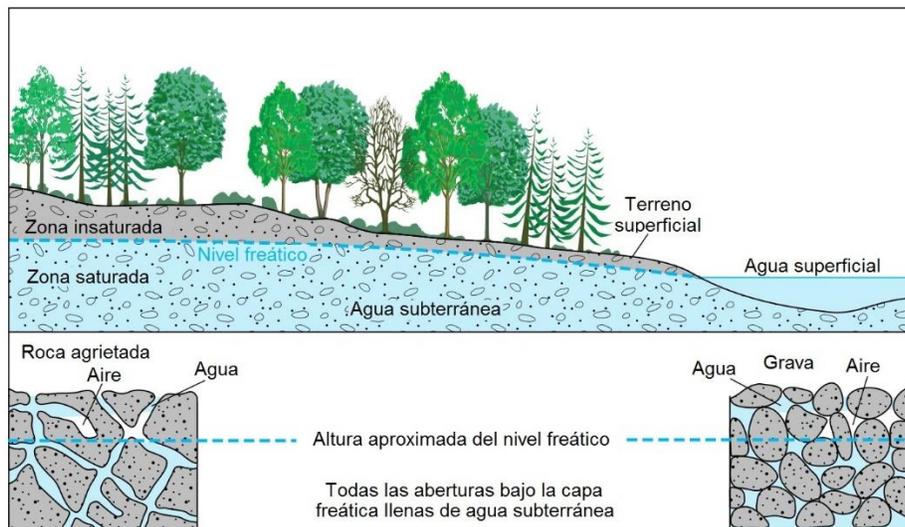


NOTA: Adaptado de The Water Module, Student Resource, School of Geography and the Environment, University of Oxford, 2018 (<https://upgro.files.wordpress.com/2018/03/water-module-student-resource-web.pdf>). CC BY-NC-SA 4.0.

El agua superficial y el agua subterránea son depósitos que pueden alimentarse entre sí. Mientras que el agua superficial puede filtrarse bajo tierra para convertirse en agua subterránea, recíprocamente, el agua subterránea puede resurgir en tierra para reponer el agua superficial. Por otro lado, las aguas residuales vertidas en la tierra llegan finalmente a los estratos de agua subterránea por infiltración. Por lo tanto, la eliminación final de las aguas residuales es siempre en un subsuelo de agua superficial.¹⁵

a. Agua subterránea

Es el agua que se encuentra dentro de los espacios vacíos o poros en algunas formaciones geológicas, principalmente, en la zona de saturación de la litosfera¹⁶. Como se observa en la Figura 3, en esta zona saturada, las grietas o espacios vacíos en los suelos y rocas están completamente llenos de agua hasta la capa impermeable, la cual no permite que siga descendiendo el agua. También, se puede encontrar agua junto con aire en los espacios vacíos de otra zona que está por encima de la zona saturada, que limita con el nivel de la capa freática, que llamamos zona de instauración¹⁷.

Figura 3. Descripción del agua subterránea

NOTA: Tomado de USGS, dominio público. WALLER, Roger M. *Ground water and the rural homeowner*. US Department of the Interior, 1988.

El agua subterránea está contenida y fluye libremente desde formaciones geológicas como los acuíferos. Los acuíferos son acumulados por precipitación, deshielo o filtración de otros tipos de agua, por ejemplo, el agua lluvia; esta agua contenida en los acuíferos puede permanecer desde unos pocos minutos, días, semanas hasta miles de años. Además, estas corrientes de agua que llegan a los acuíferos, disuelven los minerales de las rocas con las que entra en contacto, o también disuelve los componentes de fertilizantes, pesticidas y desechos de fosas sépticas¹⁸.

Mediante sistemas de bombeos se extrae el agua contenida en los acuíferos, para proporcionar agua potable. Los usos de este tipo de agua, en algunos casos, son para fines domésticos, industriales y comerciales, la mayoría del agua extraída en los campos se utiliza para riego de los cultivos.¹⁹

b. Agua superficial

En la superficie de la Tierra se encuentra este cuerpo de agua, que incluye el agua salada, como las bahías y océanos, y el agua dulce, en los ríos, arroyos, estanques y lagos, etc. Principalmente, las aguas superficiales de agua dulce son una mezcla de escorrentías superficiales, aguas subterráneas y manantiales o cuencas de altas montañas. Se clasifican en tres tipos: perenne, que permanecen durante todo el año y son repuestas por aguas subterráneas cuando hay poca precipitación; la efímera, son las que están en épocas del año, como los arroyos, lagunas y pozos y por último las artificiales, como las represas y los humedales.²⁰

En las diferentes zonas, la calidad del agua superficial es la adecuada para consumirla como agua potable. Sin embargo, durante la precipitación del agua, como la lluvia, se precipita el polvo y absorbe oxígeno junto con dióxido de carbono del aire. Adicionalmente, durante las escorrentías el agua en el suelo disuelve materia orgánica conteniendo organismos patógenos y desechos humanos e industriales contaminando el agua superficial de consumo.²¹

c. Agua residual

Las aguas residuales son definidas como los “desechos” del agua, cualquier líquido con impurezas o contaminantes en concentraciones perjudiciales.²² La mayoría de las impurezas son sólidos en forma orgánica o inorgánica, presentes en forma suspendida, coloidal, disuelta o en diversas combinaciones; además, las aguas residuales contienen la más alta tasa de microorganismos patógenos que afectan la salud humana.²³

En general, se dividen en dos tipos: residuales domésticas (aguas negras), como las aguas que transportan heces y orina del alcantarillado sanitario, las aguas jabonosas, las grasas, entre

otros; y las aguas residuales no domésticas, de líquidos provenientes de procesos productivos industriales que incluso pueden tener diferentes orígenes y con composición muy variable dependiendo del tipo de industria.²³

El desarrollo de la población e industrias se está convirtiendo en una amenaza en aumento constante, esto es debido a la complejidad de los componentes del agua residual considerados graves para la salud y la seguridad humana, más aún por la exposición a contaminar el medio ambiente. Por esta razón se realiza el tratamiento de aguas residuales con grandes estructuras utilizadas para equiparar procesos físicos, químicos y biológicos con el fin de eliminar la polución; así mismo, estos tratamientos deben ser adecuados y eficientes.²⁴

d. Agua potable

El agua potable es el agua apta para consumo, segura de beber y no representa ningún riesgo para la salud humana. Este cuerpo de agua se obtiene mediante la potabilización del agua cruda, natural, agua no tratada de fuentes como las aguas superficiales o subterráneas, esto depende de la localización geográfica donde se obtiene para el proceso de potabilización^{25,26}.

El agua potable es la más escasa en el mundo, su uso cada vez mayor con el aumento de la población mundial, además, de que los contaminantes están cada vez presentes en mayor proporción siendo un reto diario para lograr la eliminación total. Actualmente, se buscan alternativas para solucionar este problema mundial que afecta a millones de personas y que requiere de inversiones gigantes en estas regiones con el fin de generar que la calidad de agua para consumo sea adecuada. Además, otra situación preocupante es la contaminación generada por las industrias que desechan productos (o agua contaminada) a fuentes de agua que abastecen a diferentes regiones del país.²⁷ Otro caso de contaminación es el realizado por la minería, en

regiones donde se encuentren ríos, lagos o abastecimientos de agua. También, debido a que el agua es necesaria para la producción alimentaria, la contaminación por parte de fertilizantes, agregados a los cultivos genera como en todos los casos anteriores contaminación al agua de consumo.²⁸

3.3. Calidad del agua

La calidad del agua es establecida mediante las características físicas, químicas y biológicas.²⁹ Los parámetros de calidad del agua se utilizan a menudo para medir la condición del agua con relación a las necesidades o uso funcional determinado, también con el fin de controlar el impacto a la salud humana, y el medio ambiente.

Durante los flujos de agua en el ciclo hidrológico, las concentraciones de impurezas o contaminantes aumenta en los cuerpos de agua, ya que se manipula durante el ciclo las condiciones, componentes o por factores climáticos. Por ejemplo, el sistema de aguas subterráneas se ve afectado por la calidad del agua superficial con la aplicación de fertilizantes y pesticidas a las tierras de cultivo, esto genera contaminación excesiva de fósforo y otros componentes.^{30,31}

Los criterios de la calidad junto con los límites de aceptación de las concentraciones de las impurezas, o contaminantes, se establecen por las entidades autorizadas del país, mediante diferentes decretos para cada cuerpo de agua.³² Durante los años, organizaciones dan recomendaciones para que los países puedan tomar en cuenta al analizar el recurso hídrico de su territorio. Por ejemplo, la OMS expone en la *Guidelines for drinking-water quality* los peligros actuales de la contaminación y prevención para mejorar la calidad de agua.³³

3.4. Normatividad colombiana

En la Constitución Política Colombiana en el artículo 80 se establece que: “es deber del Estado proteger la diversidad e integridad del ambiente, conservar las áreas de especial importancia ecológica y planificará el manejo y aprovechamiento de los recursos naturales, para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución[...]”³⁴. Por ello, corresponde al estado garantizar las formulaciones para el manejo adecuado del agua, su protección y control especial, fijar su destinación y posibilidades de aprovechamiento, estableciendo la calidad de las mismas y ejerciendo control sobre los vertimientos que se introduzcan en las aguas superficiales o subterráneas, interiores o marinas, a fin de que éstas no se conviertan en focos de contaminación que pongan en riesgo los ciclos biológicos, el normal desarrollo de las especies y la capacidad oxigenante y reguladora de los cuerpos de agua.

Con el fin de controlar este recurso ambiental, se crea el Ministerio del Medio Ambiente, mediante la Ley 99 de 1993. Hoy en día, se nombra Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), que mediante diferentes resoluciones y decretos establece los parámetros y los valores límites máximos permisibles para el agua potable, superficial y residual, junto con los vertimientos hacia los cuerpos de agua del territorio.³⁵

Mediante la resolución 2115 de 2007 del MADS, se decreta el control y protección del agua potable o de consumo. En esta resolución se controlan los parámetros básicos de saneamiento del agua potable: color aparente, olor y sabor, turbiedad, conductividad, carbono orgánico total (COT), nitritos, nitratos, fluoruros, calcio, alcalinidad total, cloruros, aluminio, dureza total, hierro total, magnesio, manganeso, molibdeno, sulfatos y fosfatos⁴.

La resolución 631 de 2015 establece los parámetros y valores límites máximos permisibles para los vertimientos en los cuerpos de agua superficiales y los sistemas de alcantarillado público. En esta resolución se regulan los vertimientos de las ARD y ARDn, según la respectiva actividad

industrial, comercial o de servicios. Entre los principales parámetros se tiene: pH, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos sedimentables (SSED), grasas y aceites, sustancias activas al azul de metileno (SAAM), hidrocarburos totales (HTP), nitratos (NO₃⁻), nitritos (NO₂⁻), nitrógeno amoniacal (N-NH₃), mercurio (y otros metales), fósforo total (P), fósforo reactivo (PO₄³⁻), entre otros.

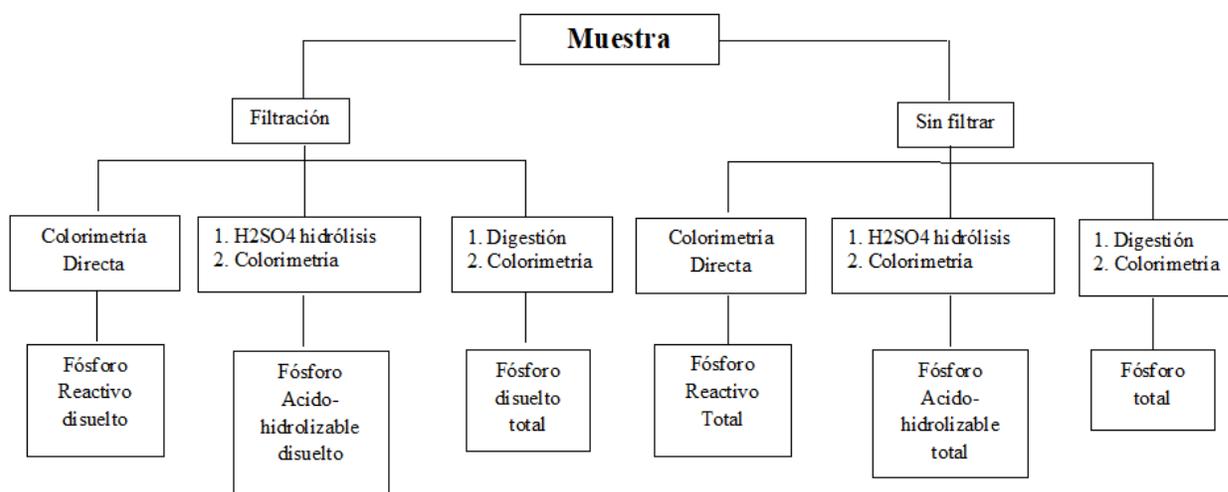
En la resolución del agua potable, según las clasificaciones, el límite permisible para fosfatos es de 0,5 mg PO₄³⁻/L y en los vertimientos de ARD y ARnD a los cuerpos de agua superficial y alcantarillado en los compuestos de fósforo es análisis y reporte de los datos.

3.5. Fósforo

El fósforo es un elemento inorgánico, forma parte de los nutrientes esencial y básicos para la vida. En su forma de fosfato (PO₄³⁻) es parte del ADN, la energía celular, de las membranas celulares vegetales y animal en los organismos vivos.³⁶ Es componente de diversos productos agrícolas, como los fertilizantes.³⁷ Su forma más común en los cuerpos de agua es en fósforo reactivo (fosfatos), fosfatos condensados (polifosfatos) y orgánicos. La presencia de fósforo total es la compuesta por todas las formas de fósforo anteriormente mencionadas.

Un problema de contaminación con este elemento no metálico son las escorrentías en los campos y las aguas contaminadas de residuos orgánicos que generan la fertilización excesiva, es decir, la eutrofización en el agua.³⁸ Este proceso presenta grandes impactos en los cuerpos de agua con el crecimiento de algas, cianobacterias y la disminución de la cantidad disuelta de oxígeno; además, se genera la extinción de organismos oxígeno dependientes.^{39,40}

Dentro de los métodos analíticos para determinar fósforo tenemos los realizados a los cuerpos de agua, para ello se debe distinguir que forma de fósforo se desea determinar siguiendo la figura

Figura 4. Formas de fósforo

3.6. Validación y verificación de métodos

La norma ISO/IEC 17025 establece que para prestar el servicio de ensayos se debe verificar que dicho método opere adecuadamente según el método establecido. Por consiguiente, las validaciones o estandarizaciones son importantes para el buen desarrollo de los laboratorios en la industria.⁴¹

La validación de métodos es el proceso para definir un requisito analítico no normalizado. Por otro lado, la verificación es la confirmación mediante datos o aportes de evidencias objetivas de que los elementos (o parámetros) a estudiar satisfacen los requisitos requeridos por la norma. Un ejemplo de verificación de método es aplicar cualquier procedimiento establecido por el SM.⁴²

Dentro del proceso de verificación que se lleva a cabo en el laboratorio se tiene diferentes características de desempeño como las evaluadas a continuación.⁴³

a. Selectividad:

La selectividad es el grado en el que se determine si el analito en estudio dentro de una matriz o mezcla sin interferencias con otros componentes. Esto es necesario dentro de los ensayos realizados porque se está midiendo una propiedad, como la intensidad de la luz a cierta longitud de onda, por consiguiente, se debe procurar que sea solamente del analito la señal y no de otro componente similar. Si la metodología estudiada y el alcance hace parte de un proceso normalizado, la selectividad ha sido estudiada con anterioridad por estos organismos como parte de su proceso de normalización.

b. Curva de Ringbom

Para obtener el rango lineal donde el instrumento presenta el error mínimo, se grafica la curva de Ringbom de un sistema que sigue la Ley de Lambert-Beer, obteniendo una curva sigmoide mediante el porcentaje de absorbancia y el logaritmo de la concentración. La zona lineal corresponde al intervalo de trabajo para la curva de calibración del método.

$$\% \text{Absortancia} = 100 - \%T \quad 1$$

$$T = \text{Antilog}(-A) * 100 \quad 2$$

Donde:

A: Absorbancia

T= transmitancia, %T=porcentaje de transmitancia

c. Curva de calibración

La curva de calibración es una modelación de asociación lineal entre los valores de x e y, en este caso entre la concentración y la absorbancia obtenida. La estructura del modelo de regresión lineal sigue la Ecuación 3.

$$y = a - b x \quad 3$$

Donde:

a= intercepto con el eje x.

b= pendiente de la recta.

El promedio de x e y (\bar{x} , \bar{y}), las variancias de x e y (S_x^2 , S_y^2) son halladas mediante las Ecuaciones 4 y 5.

$$S_x^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad S_y^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad 4$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad 5$$

Mediante el método de mínimos cuadrados calculamos los valores de a y b con las Ecuaciones 6 y 7.⁴⁵

$$b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} \quad 6$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad 7$$

Donde,

S_{xy} =covarianza de la relación entre x e y

Dentro del conjunto amplio de factores no controlados se tienen los errores aleatorios. Estos errores son los que producen las imperfecciones entre la variable dependiente e independiente, los cuales son llamados residuos o residuales.⁴⁶ Los residuales (e_i) son la diferencia entre los valores observados (o experimentales) y los valores pronosticados (\hat{y}), son calculados como se observa las Ecuaciones 8 y 9.

$$e_i = y - \hat{y} \quad 8$$

$$\hat{y} = a + b x_i \quad 9$$

$$SS_{ei} = \sum_{i=1}^n (e_i)^2 \quad 10$$

El gráfico de los valores de concentración contra los residuos se denomina gráfico de residuales.

Por otro lado, se utilizan los métodos de prueba o criterios estadísticos para analizar los resultados obtenidos durante las verificaciones.

Un método de prueba es el análisis de la varianza para comprobar las condiciones normales y homogéneas de los resultados, por ejemplo, las obtenidas durante diferentes días o con diferentes analistas. En este caso, se estudia la prueba de Cochran, aplicable para examinar un conjunto de k grupos del mismo tamaño y p repeticiones, mediante el estadístico G^{43} , ver Ecuación 11.

$$G_{cal} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n (S_i^2)^2} \quad G_{cal} > G_{tab}(k, p), S^2 \text{ homogéneas} \quad 11$$

Otro criterio importante dentro del análisis estadístico lineal de la curva de calibración es la fuerza de asociación lineal entre x e y definida como el coeficiente de correlación lineal de Pearson calculado según la Ecuación 12.

$$r(\rho) = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} \quad -1 \leq r \leq 1 \quad 12$$

Se debe diferenciar el coeficiente de correlación lineal (r) con el coeficiente de determinación R^2 . Este último valor, indica el grado de ajuste de la recta de regresión tomando valores entre $[0, 1]$; si se tiene un buen ajuste de la recta, $R^2=1$. La diferencia es que R^2 mide la proporción de variación de la variable dependiente explicada por la variable independiente y r mide el grado de asociación entre las dos variables.⁴⁸ Sin embargo, en regresión lineal existe una relación entre estos dos coeficientes siendo:

$$r^2=R^2 \quad 13$$

Una prueba necesaria de la regresión lineal de la curva de calibración es la prueba t de student, la cual comprueba la linealidad mediante el coeficiente de correlación y determinación, donde se tiene que,⁴⁸

Hipótesis nula $H_0: \rho = 0 \Leftrightarrow$ "No hay correlación lineal entre x e y "

Hipótesis alternativo $H_A: \rho \neq 0 \Leftrightarrow$ "Existe una correlación lineal entre x e y "

Donde:

$$t_{\text{calc}} = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}, \text{ Rechazo de } H_0 \quad 14$$

Comparamos el t calculado con las tablas de distribución t (prueba de dos colas), con $n-2$ grados de libertad y 95% de confianza. Para rechazos de datos anómalos se utiliza la prueba estadística T , teniendo en cuenta en que se tienen una serie de mediciones, con uno o más

resultados. Mediante esta prueba se permite corroborar que no se encuentren valores atípicos. Si se tiene un conjunto de datos ($a_1, a_2, a_3 \dots a_n$) ordenados de forma creciente, se calcula la media \bar{a} y su desviación estándar s'_a , se halla el estadístico T para el valor más alto o bajo⁴³.

$$T_{\max} = \frac{a_{\max} - \bar{a}}{s'_a} \quad \text{Para valor máximo} \quad 15$$

$$T_{\min} = \frac{a_{\min} - \bar{a}}{s'_a} \quad \text{Para valor mínimo} \quad 16$$

Los valores de Tcal se comparan con los Ttab para un nivel del 95% de confianza, con n mediciones. Si Tcal > Ttab ese valor es un valor atípico.

d. Calidad de la medición

Para definir la calidad de la medición, se debe tener en cuenta la veracidad y precisión. La veracidad es la expresión que indica la proximidad de la media de los resultados con respecto al valor de referencia, cuantitativamente se determina mediante el sesgo y la recuperación. Mientras que la precisión es una medida de cuán cercanos están los valores entre sí. Estos dos términos se utilizan para evaluar la exactitud, que es la expresión para definir la proximidad de un resultado al valor referenciado. Los tipos de errores que conllevan a que las mediciones presenten desviaciones son: errores sistemáticos y aleatorios sobre resultados únicos e individuales.

Estas expresiones de calidad en las mediciones se realizan mediante estadísticas en condiciones de repetibilidad de ensayos en varios días, replicas, duplicados. Además, se debe tener en cuenta los términos: blancos de reactivos, (agua destilada más reactivos), blancos fortificados (agua destilada más concentración conocida de analito) y muestras fortificadas (muestras de rutina más una concentración conocida).

e. Límite de detección (LMD) y límite de cuantificación (LMC):

Entre los niveles más bajos de concentración del método, se debe definir el límite de detección (LMD) como la concentración más baja de analito que podría ser detectada por el método con un nivel de confianza establecido por el laboratorio; en este caso, solo se realiza una estimación del LMC porque si se establece por el laboratorio.

Por otro lado, el límite de cuantificación (LMC) es la concentración de analito que produce una señal suficientemente más fuerte que el blanco, de modo que es detectado con un nivel especificado de confianza durante operaciones de rutina y un desempeño aceptable.

El LMD y LMC normalmente se calculan multiplicando la desviación estándar (s) por un factor adecuado,⁴⁴ como se observa en las Ecuaciones 17 y 18 respectivamente.

$$\text{LMC} = \bar{y}_B + 3,14 \times s'_0 \quad 17$$

$$\text{LMC} = 10 \times s'_0 \quad 18$$

Donde,

\bar{y}_B = promedio de los valores de blancos de reactivo, 10 repeticiones

s'_0 = desviación estándar de los valores de blancos de reactivo, 10 repeticiones

f. Demostración inicial de la capacidad (IDC)

Cada analista en el laboratorio debe realizar un IDC al menos una vez antes de analizar cualquier muestra para demostrar la habilidad en la ejecución del método y la obtención de resultados aceptables para cada analito. El IDC también se utiliza para demostrar que las modificaciones de un laboratorio a un método producirán resultados tan precisos y exactos como los producidos por el método de referencia.

Para evaluar la exactitud, se debe calcular el sesgo existente entre el valor obtenido de un conjunto de resultados y el valor de referencia. Estas concentraciones evaluadas deben tener un sesgo < 10% del valor evaluado, expresadas como porcentaje de error se calcula según la Ecuación 19.

$$\%error = \frac{|\text{valor encontrado} - \text{valor verdadero}|}{\text{valor verdadero}} \times 100 \quad 19$$

Por otro lado, la precisión que es el grado de concordancia entre los resultados para las réplicas de una misma muestra se expresa como desviación estándar relativa (RSD) o el coeficiente de variación (CV), calculados con la Ecuación 20.⁴⁴

$$CV = \%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad 20$$

Donde,

s= desviación estándar de los resultados

\bar{x} = promedio de datos

n= número de datos

g. Blanco fortificado de laboratorio y matriz fortificada de laboratorio (LFB y LFM)

Los blancos fortificados de laboratorio (LFB) son muestras compuestas por agua destilada, a la cual se le agrega una concentración conocida de analito. Los LFB son utilizados para evaluar el rendimiento del laboratorio, la recuperación de analitos en una matriz y trazar las cartas de control (o gráficos de control). El porcentaje de recuperación de los estándares (%R de LFB) sigue la Ecuación 21.

$$\%R = \frac{\text{valor encontrado}}{\text{valor verdadero}} \times 100 \quad 21$$

Por otro lado, la matriz fortificada en laboratorio (LFM) es tomar una muestra de una matriz de agua y agregarle una cantidad conocida del analito, antes de la preparación de la muestra. El LFM se utiliza para evaluar la recuperación de analitos en una muestra.⁴³ El cálculo del porcentaje de recuperación (%R de LFM) sigue la Ecuación 22

$$\%R = \left[\frac{C_{LFM} \times (V_A + V_M) - (C_M \times V_M)}{C_{\text{soln madre}} \times V_A} \right] \times 100 \quad 22$$

Donde,

C_{LFM} = concentración de la matriz fortificada de laboratorio

C_M, V_M = concentración y volumen de la muestra sin adicionar

$C_{\text{soln madre}}$ = concentración de la solución madre

V_A = concentración y volumen conocida adicionada a la muestra

Para evaluar la precisión de las muestras analizadas, se realizan duplicados de muestras o de LFM. Son análisis de forma independiente durante toda la preparación. Para evaluar los duplicados se utiliza la diferencia porcentual relativa (%RPD) calculado:

$$\%RPD = \frac{|\text{resultado muestra} - \text{resultado duplicado}|}{(\text{resultado muestra} + \text{resultado duplicado})/2} \times 100 \quad 23$$

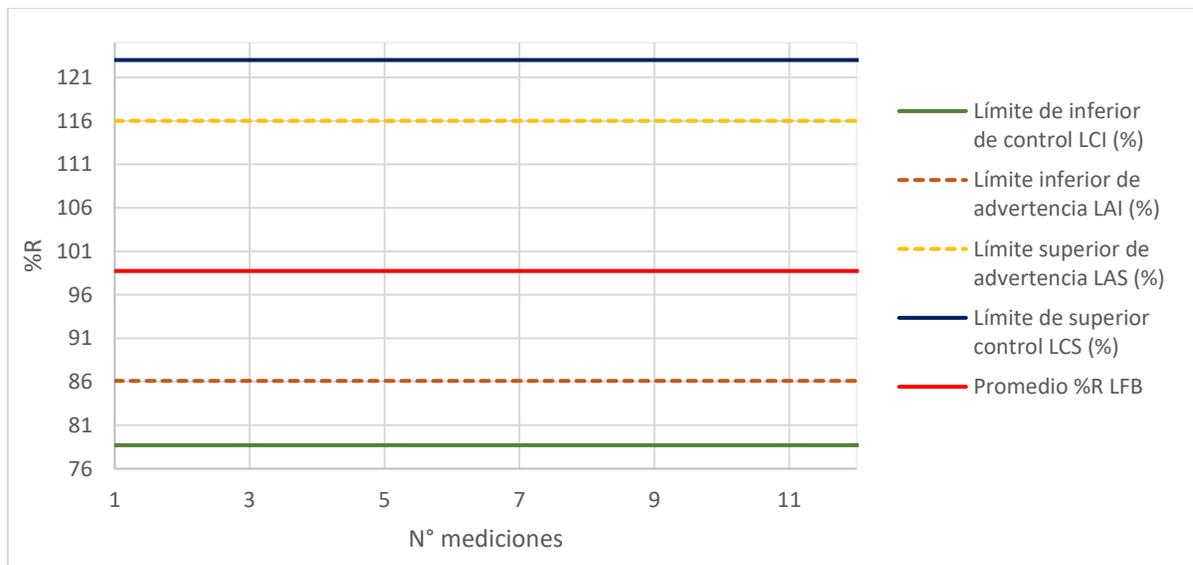
h. Cartas de control (CC)

El control de calidad es realizado para garantizar la veracidad de los datos. Esto implica que las comprobaciones sistemáticas, por ejemplo, por día o por lote, deben demostrar que los resultados de la prueba son reproducibles y la metodología sea adecuada para medir el analito en cada muestra.

Para ello se utilizan las cartas de control (o gráficos de control) que son cuadros del registro gráfico de los resultados del control de calidad. Los gráficos de control pueden ser variados, como:

- **Carta de control de medias (\bar{x}):** Este tipo de gráfico muestra la relación con la distribución normal de los datos alrededor de la media o promedio. Si el resultado de control cae dentro de una distancia de $\pm 2s$ (límite de advertencia superior e inferior, LA) está bajo control y los resultados del lote se aceptan. Por otro lado, si el resultado de control está dentro de la distancia $\pm 2s$ y $\pm 3s$, indica que algo puede estar mal o tiende a salir mal; mientras que si el resultado de control está más allá de $\pm 3s$ (Límite de control superior e inferior, LC), se debe rechazar el resultado debido a que el sistema estaba estadísticamente fuera de control, por consiguiente, el lote debe repetirse y revisar que salió mal y después de corregirse. Puede observarse un ejemplo en la Figura 5.

Figura 5. Carta de control de medias



NOTA: en este caso, se utiliza el porcentaje de recuperación (para la desviación estándar) y el número de mediciones (o días).

- **Carta de control del rango de duplicados (\bar{R}):** Estas cartas de control indica la precisión dentro de un lote (repetibilidad) ejecutando análisis de duplicados. Los datos obtenidos se trazan en un gráfico de control del rango de duplicados (o gráfico de rango). La concordancia perfecta entre réplicas o duplicados da como resultado una diferencia de cero cuando los valores se restan, por lo que la línea de base en el gráfico es cero. Por lo tanto, para gráficos de precisión, solo los LA superiores y LC superiores son significativos. Las reglas de interpretación del gráfico de rango son muy similares a las del gráfico de medias si pueden presentar resultados de control más allá del LA, o si se tiene un rechazo más allá del LC se debe repetir el análisis e investigar el problema si la repetición no es satisfactoria.⁴⁹

i. La incertidumbre

Para que los resultados del análisis estén completos se debe incluir la incertidumbre de la medición del ensayo. La incertidumbre es la variación resultante en la medición de la concentración del analito, es decir, es un intervalo de confianza aproximado para expresar el valor verdadero del mensurando. Aquí se incluyen los errores aleatorios y sistemáticos, para ello se deben contemplar todos los factores que afecten el resultado de la medición^{45,46}.

Para realizar la estimación de la incertidumbre se empieza con relacionar todas las fuentes conocidas del método. Las condiciones típicas de estos análisis son: el instrumento de medición, las condiciones ambientales, la pureza de los reactivos, preparación de la muestra, los efectos

de la matriz, el analista, repetibilidad de lecturas, entre otras. Para ello, se identifican las fuentes mediante el diagrama causa-efecto, conocido como diagramas de Ishikawa (espina de pescado).

Existen dos tipos de incertidumbre A o B. La incertidumbre de tipo A es la que se puede hallar por medio del análisis estadístico de una serie de mediciones experimentales que son repetidas con mediciones independientes. Esto es generado por errores aleatorios, y a partir de las observaciones, como por ejemplo la asociada a la curva de calibración, se calcula la incertidumbre estándar de acuerdo con la Ecuación 24 y 25.⁵⁰

$$\mu(x) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \quad 24$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i)^2}{n - 2}} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad 25$$

Donde,

p=número de repeticiones de la curva de calibración

n=número de mediciones para la curva de calibración

s= desviación estándar de los residuales de la regresión lineal

S_{xx} =suma cuadrados de los residuales de las concentraciones

e_i =residuales, $Y - \hat{Y}$

Por otro lado, los métodos de evaluación por medio de técnicas reciben el nombre de tipo B. Ejemplos de este tipo de incertidumbre son las informaciones obtenidas de los certificados de calibración, de pureza de reactivos, la tolerancia de un material volumétricos, manuales de los instrumentos, entre otros; esta incertidumbre es proveniente de errores sistemáticos⁴⁵.

Para cuantificar la incertidumbre, se debe tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla de forma separada para obtener la contribución de cada una de ellas. La incertidumbre estándar

$(\mu(x_i))$ se obtiene mediante las distribuciones de probabilidad según sea una distribución normal, rectangular o triangular.

La distribución normal es la estimación que se realiza en forma de desviación estándar relativa, o %CV; también se puede presentar cuando se tiene un intervalo de confianza ($\pm a$) con un nivel de confianza (%p), en este caso se divide el valor del intervalo de confianza entre el factor de cobertura(k_p) según la Tabla 1 para el nivel de confianza específico.

Tabla 1. Factores de cobertura para los niveles de confianza.

Nivel de confianza (%p)	Factor de cobertura (k_p)
68,27	1
90	1,6545
95	1,96
95,45	2
99	2,576

Otro tipo de distribución es la rectangular utilizada cuando se tienen magnitudes con límites superiores e inferiores (valores extremos), sin niveles de confianza, o las expresadas en los certificados de calidad, es una distribución estándar como se observa en la Ecuación 26.

$$\mu(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{26}$$

En cambio, la distribución triangular es cuando se tienen magnitudes que no contienen valores extremos, sin niveles de confianza, y con probabilidad de que los valores cercanos al valor real son más próximos que los límites con una distribución simétrica, la estimación es tratada como una distribución estándar como se observa en la Ecuación 27.

$$\mu(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \tag{27}$$

Luego de obtener la incertidumbre estándar, se puede calcular la incertidumbre estándar relativa (μ_r) como se observa en la Ecuación 28.

$$(\mu_r) = \frac{\mu(x_i)}{(x_i)} \quad 28$$

Para obtener la incertidumbre estándar combinada ($\mu_c(y_i)$) de los valores obtenidos de otras magnitudes se efectúa la raíz cuadrada de la suma cuadrada de los componentes individuales o grupales en valores de incertidumbre estándar de estas mismas estimaciones, así

$$\mu_c = \sqrt{(\mu_{r1})^2 + (\mu_{r2})^2 + \dots + (\mu_{rn})^2} \quad 29$$

Por último, la incertidumbre expandida (U) expresa el intervalo de variación de los resultados de las mediciones. Se calcula mediante la multiplicación de la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura (k); el valor de k, comúnmente para un nivel de confianza del 95% es k=2.

$$U = \mu(x_i) * k \quad 30$$

4. Metodología

Los métodos de análisis de la verificación para la determinación de fósforo reactivo disuelto y fósforo total son los descritos en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros establecidos para la acreditación 2020 en el laboratorio CGA SAS.

Técnicas analíticas	Parámetros	Método de Análisis	Matrices de agua
Espectroscópicas	Fósforo total	SM 4500-P B, E Digestión ácido sulfúrico nítrico	*Agua superficial *Agua Residual Doméstica (ARD) *Agua Residual No Doméstica (ARDn)
Espectroscópicas	Fósforo reactivo	SM 4500-P E	*Agua potable

4.1. Muestreo

Las matrices evaluadas son definidas en la Tabla 2. Estas muestras se recolectaron para las determinaciones de prueba con muestreos continuos durante los meses de mayo-agosto del 2020, en la auditoria durante noviembre se realizó la recolección el primer día de muestreo.

La preservación de las muestras depende del parámetro analizado debido a las interferencias, como las variaciones de temperatura durante el almacenamiento y transporte que pueden provocar cambios en la naturaleza la muestra, y el recipiente dispuesto debido a la sensibilidad del método, estas condiciones son descritas en la Tabla 3 Las muestras fueron recolectadas por funcionarios de la empresa CGA S.A.S.

Tabla 3. Condiciones de muestro en CGA.

Determinación	Recipiente	Preservación	Almacenamiento máximo
Fósforo total	Vidrio o plástico	Agregar H_2SO_4 a $pH < 2$ enfriar a $\leq 6^\circ C$	28 días
Fosfato (Fósforo disuelto total)	Vidrio o plástico (enjuagar con ácido antes de uso)	Filtrar inmediatamente en campo; enfriar a $\leq 6^\circ C$	48 horas

4.2. Análisis de fósforo disuelto total

4.2.1. Equipos y reactivos

a. Equipos:

- Espectrofotómetro, contiene un fototubo infrarrojo emite un haz de luz a 880 nm, con un paso de 1.0 cm
- Balanza analítica, BEL Engineering, M124A.

b. Reactivos:

- Ácido clorhídrico HCl 5%.
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 5N.
- Tartrato de antimonio y potasio $[K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O]$. Marca: PANREAC.

Estable por 1 semana.

- Molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$. Marca: PANREAC
- Ácido ascórbico $[C_6H_8O_6]$. Marca: PANREAC. Estable por 4 horas.

- Reactivo combinado: se mezclaron los reactivos a temperatura ambiente en el orden y en las proporciones indicadas a continuación para 100 mL del reactivo combinado: 50 mL H₂SO₄ 5N, 5 mL de solución de tartrato de antimonio y potasio, 15 mL de solución de molibdato de amonio, y 30 mL de solución de ácido ascórbico. Se agitó cuidadosamente luego de la adición de cada uno de los reactivos. Se mantuvieron en reposo si se formaba turbidez esperando un par de minutos. El reactivo era estable por 4 horas.

- Potasio dihidrogenofosfato [KH₂PO₄]. Marca: MERCK.

- Solución estándar de fosfato de 50mgPO₄³⁻/L: disolver 0,2195 g KH₂PO₄ (secado por 2 horas a 105°C) y diluir a 1 L en agua destilada.

- Solución patrón de fosfato 1000mgPO₄³⁻/L= 326 mg PO₄³⁻ – P/L, Certipur. Marca: PANREAC.

4.2.2. Materiales*

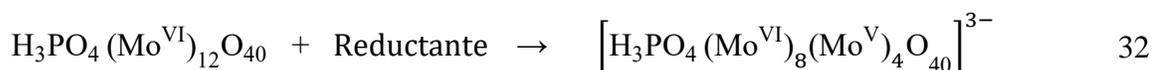
- Jabón libre de fosfatos.
- Balón aforado clase A de 100, 200, 250, 500 y 1000 mL.
- Pipetas volumétricas clase A de 3, 5, 10, 20 y 25 mL.
- Pipetas aforadas clase A de 1, 2, 5, 10 y 25 mL.
- Vaso de precipitado 150mL
- Erlenmeyer 125mL.
- Frascos de vidrio ámbar de 100mL, 200mL y 1L.
- Celdas de vidrio de 1cm.

- Micro espátula
- Pipetas Pasteur

***NOTA:** Todo el material de vidrio utilizado fue lavado previamente de acuerdo con el LB-P28 Procedimiento para lavado de material, establecido en el laboratorio, para determinación de Fósforo con solución de HCl al 10%. Este material se sometió a la revisión o control de calidad correspondiente.

4.2.3. Mediciones

La reacción de este proceso inicia con la formación del hetero-poliácido mediante el fósforo reactivo disuelto (ortofosfatos) y el molibdato de amonio para formar el ácido molibdo-fosfórico, 12-MPA [$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$]. Este ácido formado es reducido mediante el compuesto orgánico, ácido ascórbico a el complejo azul fosfo-molibdeno, que en la literatura no se encuentra establecida su estructura; la presencia de antimonio de potasio y tartrato es para optimizar la reducción del 12-MPA en menos tiempo y sin necesitar calentar durante la reacción. A continuación, se muestran las reacciones involucradas durante el proceso⁵¹:



La concentración de fósforo se determina por medio de la intensidad (o absorbancia) de la solución final presente en las muestras.

En el proceso de verificación del método 4500 P B-E del SM se prepararon inicialmente las curvas de calibración con los patrones establecidos. Luego, se evaluaron seis puntos teniendo en cuenta coeficiente de correlación múltiple (R^2) superior a 0,999 en la curva de trabajo. Se

prosiguió con la determinación del analito en las diferentes concentraciones para hallar el LMC y las cartas de control en condiciones de repetibilidad. Finalmente, se determinó las concentraciones de las muestras y fortificados en lotes durante seis días en el tratamiento de datos para las confirmaciones estadísticas. En todo el procedimiento, se estudiaron las figuras de mérito junto con sus procesos estadísticos establecidos para la confirmación.

4.2.4. Curva de calibración

Las soluciones estándar para preparar patrones de la curva de calibración son:

- **Solución 10mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 6,15mL de la solución patrón de fosfatos (326 mg PO_4^{3-} – P/L) en un balón aforado de 200mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 5,0mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 50mL de la solución patrón de fosfatos (10 PO_4^{3-} – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta marca con agua destilada.
- **Solución 1,0mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 20mL de la solución patrón de fosfatos (5 mg PO_4^{3-} – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.

La preparación de la curva de calibración para determinar rango operacional se realiza con 8 puntos escogidos dentro del rango establecido en el SM de 0,00 a 1,30 mg PO_4^{3-} – P/L, así:

- **Solución 0,05mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 5mL de la solución patrón de fosfatos (1 mg PO_4^{3-} – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.

- **Solución 0,15mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 15mL de la solución patrón de fosfatos (1 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 0,30mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 6mL de la solución patrón de fosfatos (5 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 0,60mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 12mL de la solución patrón de fosfatos (5 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 0,80mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 8mL de la solución patrón de fosfatos (10 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 0,80mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 8mL de la solución patrón de fosfatos (10 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 1,00mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 10mL de la solución patrón de fosfatos (10 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 1,30mg PO₄³⁻ – P/L:** se agregó 13mL de la solución patrón de fosfatos (10 mg PO₄³⁻ – P/L) en un balón aforado de 100mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.

4.2.5. Preparación de estándares

- **Solución estándar de fosfatos de 50 mg PO_4^{3-} – P/L:** Se disolvió 0,2195 g de KH_2PO_4 (secar por 2 horas a 105°C) en agua destilada dentro de un balón aforado de 1000mL.
- **Solución 1mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 4mL de la solución 50mg PO_4^{3-} – P/L en un balón aforado de 200mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.
- **Solución 10mg PO_4^{3-} – P/L:** se agregó 40mL de la solución 50mg PO_4^{3-} – P/L en un balón aforado de 200mL y se diluyó hasta la marca con agua destilada.

4.2.6. Blancos fortificados de laboratorio

- **Blancos de reactivo:** se realizaron 10 réplicas de agua destilada con reactivo combinado.
- **Límite de cuantificación:** se prepararon soluciones estándar y se analizaron 4 fracciones de LMC 1 (0,03mg PO_4^{3-} – P/L) y LMC 2 (0,05mg PO_4^{3-} – P/L).

4.2.7. Cartas de control

Se prepararon soluciones estándar y se analizaron 4 fracciones en condiciones de repetibilidad para establecer la carta de control. Durante todos los lotes se midieron las absorbancias para los estándar LFB E1 (0,5mg PO_4^{3-} – P/L) y LFB E2 (1mg PO_4^{3-} – P/L) realizando el control de calidad.

4.2.8. Lotes de muestras

El lote de análisis es conformado por el blanco de reactivo, los blancos fortificados: concentración baja, media-baja, alta (80%-90% del rango de trabajo), muestras y fortificados de muestras; se analizaron 6 lotes por duplicado:

- **Blancos fortificados:** LFB 1 (0,05mg PO_4^{3-} – P/L, LFB 2 (0,075mg PO_4^{3-} – P/L y LFB 3 (0,90mg PO_4^{3-} – P/L).

- **Muestras de rutina:** Muestra M1, agua natural superficial: Quebrada Mensuli, GEOLOCALIZACIÓN: 7.053100, -73.081768. Muestra M2, agua residual doméstica: FUERZA ÁEREA DE COLOMBIA, COMANDO AEREO DE COMBATE No 5, Vereda La Bodega en el Municipio de Rionegro. GEOLOCALIZACIÓN: 6.164376, -75.418367. Muestra M3, agua residual no doméstica: FUERZA ÁEREA DE COLOMBIA, COMANDO AEREO DE COMBATE No 5, Vereda La Bodega en el Municipio de Rionegro. GEOLOCALIZACIÓN: 6.164376, -75.418367. Muestra M4, agua potable: GRIFO, CALLE 12 16-40 COMUNEROS. CONTROL Y GESTIÓN AMBIENTAL S.A.S. GEOLOCALIZACIÓN: 7.134658, -73.129541.

- **Muestras de rutina fortificada:** LFM (M1, 0,15mg PO_4^{3-} – P/L), LFM (M2, 0,60mg PO_4^{3-} – P/L), LFM (M3, 0,30mg PO_4^{3-} – P/L), y LFM (M4, 0,50mg PO_4^{3-} – P/L).

4.2.9. Procedimiento para la determinación de fosfatos

La determinación de fósforo reactivo disuelto en cuerpos de agua se debe realizar la filtración de la muestra en campo. El proceso llevado a cabo en el laboratorio se describe a continuación.

Inicialmente se tomó 50 mL de la muestra (o blanco) dentro de un Erlenmeyer de 125 mL. Luego, se agregó 0.05 mL (1 gota) de indicador de fenolftaleína, si se formaba un color rosa, se desvanecía agregando gota a gota una solución 5N de H_2SO_4 . Seguidamente se agregó 8 mL del reactivo combinado. Después de 10 minutos y antes de 30 minutos, se midió la absorbancia de cada muestra (o blanco) a longitud de onda de 880 nm en el espectrofotómetro DR 2800

HACH con una celda de 1 cm de paso. Finalmente, se calculó la concentración de fósforo reactivo (o total) en las muestras por medio de la curva de calibración.

$$A = mC_{\text{PO}_4\text{-P}} + b \quad 33$$

Donde:

A: Absorbancia

m=pendiente de la recta

$C_{\text{PO}_4^{3-}\text{-P/L}}$ = concentración de fósforo

b= intercepto

Si se efectuó dilución a la muestra se debe multiplicar la concentración por el factor de dilución**:

$$\text{mg PO}_4\text{-P/L} = \frac{\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}}{\text{L}} * \text{FD}$$

Donde:

FD: Factor de dilución

****Nota:** Para reportar los datos en mg $\text{PO}_4^{3-} - \text{P/L}$ aplicar la siguiente formula:

$$\text{mg} \frac{\text{PO}_4^{3-} - \text{P}}{\text{L}} = \frac{\text{mg P}}{\text{L}} * 3,066$$

Donde:

Factor de conversión de $\text{PO}_4^{3-} - \text{P/L}$ a $\text{PO}_4^{3-}/\text{L} = 3.066$

4.2.10. FÓSFORO TOTAL

El método de análisis descrito para determinar fósforo total contiene el mismo principio de reacción que el método de fósforo reactivo disuelto. Inicialmente en la determinación de fósforo

total se realizó la digestión ácida de la muestra para oxidar la materia orgánica que posiblemente contenga fósforo. Lo anterior, tiene como fin la liberación del fósforo orgánico presente en la muestra en forma de fósforo disuelto (u fósforo reactivo).⁵² Después de realizar la digestión ácida, se toma en cuenta el procedimiento de la sección 4.2.9. para la verificación del método con las curvas de calibración, la demostración de la capacidad inicial, las cartas de control, las muestras y sus fortificados.

4.2.10.1. Digestión ácido nítrico-sulfúrico

a. Equipos:

- Plancha de calentamiento, Corning.
- Campana extractora de gases, Frontier.

b. Reactivos:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), conc.
- Ácido nítrico (HNO_3), conc.
- Solución acuosa indicadora de Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio (NaOH), 1N.

c. Procedimiento para la digestión ácido nítrico-sulfúrico

La digestión ácida con el ácido nítrico y sulfúrico se llevó a cabo en la campana extractora de gases. Inicialmente, se tomaron 50mL de muestra (o blanco) en un vaso de precipitado de 150 mL. Seguidamente, se agregó a la muestra (o blanco) 1 mL H_2SO_4 conc. y 5 mL HNO_3 conc. Luego, se colocaron las muestras (o blancos) en la plancha de calentamiento Coning, graduando el nivel de calentamiento iniciando en el punto 3, aumentando hasta el punto 5 gradualmente. Se tuvo en cuenta no dejar hasta evaporación total, inmediatamente cuando se

observó la presencia de humo blanco se finalizó la digestión ácida hasta un volumen de 1,0 mL. Luego de dejar enfriar hasta temperatura ambiente, se adicionó aproximadamente 20 mL de agua destilada. Seguidamente, se agregó 0.05 mL (1 gota) de indicador de fenolftaleína, para neutralizar la muestra (o blanco) se agregó gota a gota de una solución de NaOH 1N hasta que se produjo un tenue tinte rosa. Finalmente, se filtró para remover material particular o alguna turbiedad dentro de un balón aforado de 50 mL. Se realizaron lavados de filtro y del vaso de precipitado hasta ajustar a volumen. Se prosiguió con el procedimiento de la sección 4.2.9 para fósforo reactivo anteriormente descrito.

5. Resultados y discusión

5.1. Fósforo Reactivo disuelto

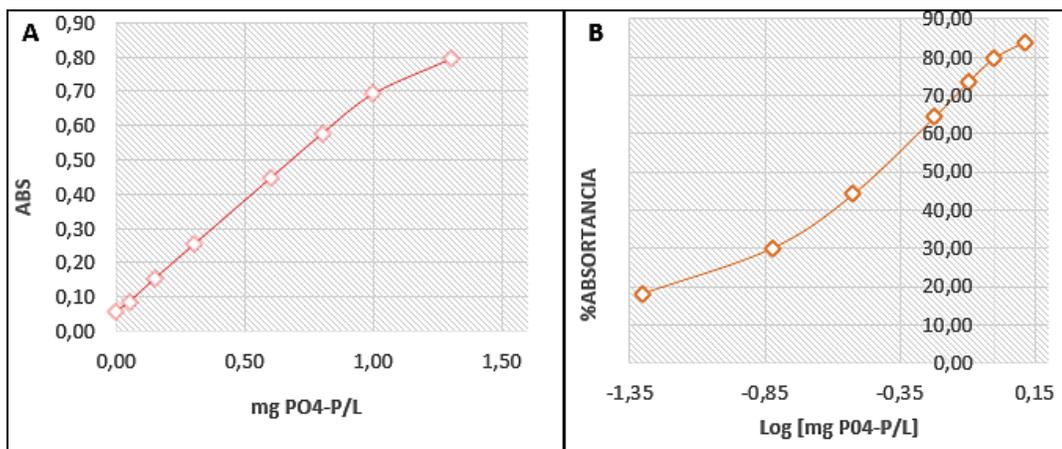
El análisis de los datos obtenidos durante la verificación del fósforo reactivo disuelto se describe a continuación.

5.1.1. Curva de calibración

En la determinación de fósforo reactivo disuelto se tuvo en cuenta el rango de linealidad dentro de las especificaciones según el SM de 0,00 a 1,30 mg PO_4^{3-} – P/L. Con este rango se establecen los seis estándares con los cuales se construyó la curva de Ringbom con, ver Figura 6.

Tabla 4. Datos de la curva de Ringbom

#punto	ESTANDAR (mg- PO_4^{3-} – P/L)	ABSORBANCIAS			ABS prom	Log (mg- PO_4^{3-} – P/L)	T	%T	ABST (100-%T)
		ABS1	ABS2	ABS3					
1	0,00	0,059	0,059	0,059	0,059	-	-	-	-
2	0,05	0,088	0,083	0,088	0,086	-1,30	0,82	81,97	18,03
3	0,15	0,153	0,154	0,155	0,154	-0,82	0,70	70,15	29,85
4	0,30	0,252	0,253	0,252	0,252	-0,52	0,56	55,93	44,07
5	0,60	0,446	0,449	0,447	0,447	-0,22	0,36	35,70	64,30
6	0,80	0,576	0,577	0,576	0,576	-0,10	0,27	26,53	73,47
7	1,00	0,690	0,695	0,695	0,693	0,00	0,20	20,26	79,74
8	1,30	0,791	0,796	0,796	0,794	0,11	0,16	16,06	83,94

Figura 6. Gráfico de la curva de calibración y Ringbom para fósforo reactivo disuelto

NOTA: A) Curva de calibración preliminar de 0,00 a 1,30 mg de PO_4^{3-} – P/L con respecto a las absorbancias obtenidas a 880nm B) Curva de Ringbom, logaritmo de la concentración vs la absorbancia.

De los gráficos anteriores se puede observar que el rango lineal se encuentra entre los valores de concentración de 0,05 a 1,00 mg de PO_4^{3-} – P/L, por consiguiente, se estudiaron los estándares que estuvieran dentro este rango según estos resultados para el gráfico de la curva de trabajo de fósforo reactivo disuelto.

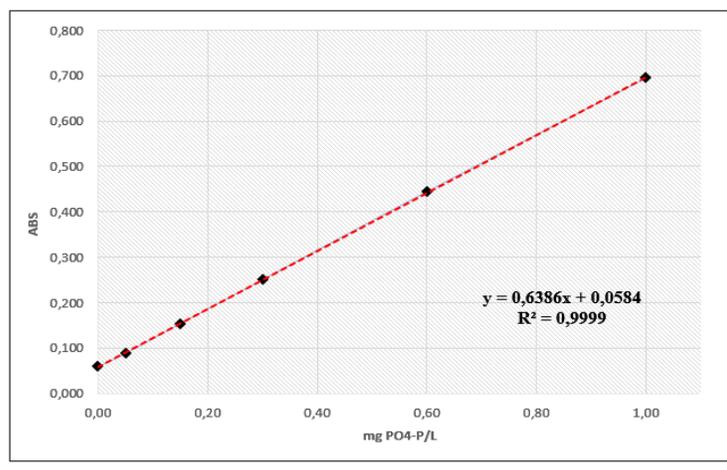
5.1.2. CURVA DE TRABAJO

La curva de trabajo se realiza con los resultados de los promedios de las absorbancias de tres curvas preliminares junto con su duplicado. Durante la preparación de las curvas no se realiza el ajuste del equipo en cero, por ello el punto 0,0 se incluye en todas las curvas de calibración.

Tabla 5. Datos de la curva de trabajo fósforo reactivo disuelto

#punto	ESTANDAR (mg-PO ₄ ³⁻ – P/L)	ABSORBANCIAS			ABS Curva de trabajo
		ABS Curva1	ABS Curva2	ABS Curva3	
1	0,00	0,059	0,058	0,061	0,059
2	0,05	0,085	0,089	0,091	0,088
3	0,15	0,155	0,154	0,153	0,154
4	0,30	0,252	0,249	0,251	0,251
5	0,60	0,443	0,445	0,447	0,445
6	1,00	0,695	0,699	0,691	0,695

Mediante los datos de la concentración y absorbancia promedio de la Tabla 5 se realizó la Figura 7 observando la tendencia lineal en esta curva de trabajo para fósforo reactivo disuelto.

Figura 7. Gráfico de la curva de trabajo para fósforo reactivo disuelto

NOTA: Curva de trabajo en el rango de 0,00 a 1,00 mg de PO₄³⁻ – P/L para fósforo reactivo disuelto

5.1.3. CONFIRMACIÓN DE LINEALIDAD

Con los datos de concentración y absorbancia de las curvas de calibración de fósforo reactivo disuelto se realizaron los cálculos descritos en la sección 3.6. para los obtener los criterios estadísticos descritos en la Tabla 6.

Tabla 6. Criterios estadísticos para la confirmación de linealidad fósforo reactivo disuelto

CRITERIO	Valor	CRITERIO	Valor
Número de lecturas (p)	3	Coefficiente correlación (r)	0,9999
Número de datos (n)	18	Pendiente(b)	0,6386
\bar{x}	0,35000	Ordenada en el origen(a)	0,0584
\bar{y}	0,28190	Sx	0,36137
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	2,22000	Sy	0,23083
$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	0,90584	Sxy	0,08341
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$	1,41798	SSresiduo	0,00014

La ecuación de la recta lineal obtenida para fósforo reactivo disuelto es la siguiente, donde la pendiente es 0,6387 y el intercepto es igual a 0,0583.

$$y = 0,6387 + 0,0583 \quad 34$$

El estadístico de Cochran es calculado para hallar las desviaciones entre las tres curvas de calibración que comprenden la curva de trabajo con k=6 y p=3, ver Tabla 7.

Tabla 7. Prueba de homogeneidad de varianza Cochran fósforo reactivo disuelto

Descripción	Valor
Varianza max	0,00002
Σ var	0,00004
G calculado	0,41942
G tabulado (95%) k=6 n=3	0,61600
Gcal < G tabulado	VERDADERO

Se obtuvo que el G_{cal} es menor que el G_{tab}, por consiguiente, las varianzas entre las curvas de calibración para fósforo reactivo disuelto analizadas son homogéneas y comparables.

La relación entre el coeficiente de la relación del correlación (r) y el coeficiente de determinación (R²), según los resultados descritos en la Tabla 8 para el estadístico t, se rechaza

la hipótesis nula al ser t_{cal} mayor al t_{tab} , donde se analiza la existencia de una relación lineal entre las absorbancias y concentraciones de los patrones de la curva de trabajo.

Tabla 8. Coeficiente de correlación significativo fósforo reactivo disuelto

Descripción	Valor
R	0,9999
R ²	0,9998
t_{cal}	321,64
$t_{tabulado}$ (95%, n=[18-2])	2,11991
$t_{cal} > t_{tab}$	VERDADERO

5.1.4. Límite de detección (LMD) y límite de cuantificación (LMC):

La estimación del LMD y LMC se llevó a cabo con los datos de las concentraciones obtenidas de los blancos de reactivo se descritos en la Tabla 9.

Tabla 9. Blancos de reactivo para la estimación LMD y LMC

# RÉPLICA	Blancos de Reactivos (mg-PO ₄ ³⁻ - P/L)
1	0,003
2	-0,001
3	-0,001
4	-0,001
5	-0,005
6	0,005
7	0,003
8	-0,002
9	-0,001
10	-0,001
Valor teórico	0,000
Promedio	0,0000
T (calculado) para el valor alto (< 2,18)	1,71
T (calculado) para el valor bajo (< 2,18)	1,78
s	0,003
LMD	0,008
LMC	0,027

En los resultados de concentración de los datos de los blancos de reactivos no fue necesario descartar ningún valor, ya que el valor de $T_{cal} < T_{tab}$. La concentración estimada para el LMD y LMC es de 0,008 mg PO₄³⁻ - P/L y 0,027 mg PO₄³⁻ - P/L respectivamente. El valor del LMC

se comprobó mediante los valores de concentración de 0,03 mg PO₄³⁻ – P/L (LOQ 1) y 0,05mg PO₄³⁻ – P/L (LOQ 2), descritos en la Tabla 10.

Los resultados de la verificación para el LOQ 1 demuestran que no cumple con el requisito, ya que el %error es mayor al 10%. Por ello, el valor del LOQ 2 es el estándar que cumple con el requisito del sesgo para establecerse como el límite de cuantificación; además esta concentración fue evaluada dentro de los estándares de la curva de trabajo. ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. **Tabla 10. Evaluación de los límites de cuantificación para fósforo reactivo disuelto**

5.1.5. LOTES

Se realizó la determinación del analito, en este caso, fosfatos en forma de fósforo reactivo disuelto para los LFB, matrices de agua y LFM.

Tabla 11. Datos de los lotes para LFB, muestras y LFM fósforo reactivo disuelto

Lote	#	BK	LFB 1	LFB 2	LFB 3	MUESTRAS RUTINARIAS				MATRIZ FORTIFICADA			
						M1	M2	M3	M4	LFM M1	LFM M2	LFM M3	LFM M4
1	1	0,001	0,046	0,07	0,83	0,160	1,47	0,405	-0,003	0,33	1,90	0,70	0,49
	2	-0,002	0,046	0,07	0,84	0,157	1,46	0,404	-0,002	0,33	1,90	0,70	0,49
2	1	0,000	0,046	0,07	0,87	0,158	1,34	0,411	0,003	0,29	2,00	0,68	0,48
	2	0,004	0,047	0,07	0,84	0,155	1,34	0,411	0,003	0,30	2,01	0,68	0,49
3	1	0,000	0,049	0,08	0,85	0,161	1,31	0,410	0,001	0,34	2,02	0,70	0,48
	2	-0,001	0,051	0,08	0,85	0,163	1,32	0,412	-0,001	0,34	2,01	0,69	0,49
4	1	0,000	0,053	0,07	0,87	0,156	1,25	0,410	0,005	0,32	2,00	0,68	0,49
	2	-0,001	0,053	0,07	0,84	0,155	1,24	0,411	0,005	0,31	1,98	0,68	0,49
5	1	0,004	0,049	0,07	0,82	0,159	1,26	0,410	0,005	0,33	1,88	0,72	0,47
	2	0,000	0,051	0,07	0,82	0,162	1,27	0,411	0,004	0,34	2,02	0,72	0,48
6	1	0,005	0,047	0,07	0,87	0,161	1,39	0,410	0,005	0,34	1,92	0,72	0,46
	2	0,003	0,047	0,07	0,87	0,158	1,40	0,411	0,004	0,33	1,94	0,72	0,46
Promedio		0,001	0,049	0,070	0,85	0,1588	1,3375	0,4097	0,0024	0,33	2,0	0,70	0,48

Valor teórico	-	0,05	0,075	0,90	-	-	-	-	0,15	0,60	0,30	0,50
Tcal alto (< 2,29)	1,85	1,64	2,20	1,19	1,62	1,68	0,86	0,99	0,98	1,06	1,24	0,90
Tcal bajo (< 2,29)	1,26	1,17	1,15	1,58	1,31	1,30	2,15	1,85	1,90	1,56	1,30	1,88
s	0,002	0,003	0,003	0,019	0,0027	0,0786	0,0025	0,0024	0,017	0,05	0,017	0,013
%CV	-	5,33	3,64	2,25	1,57	5,88	1	133	5,24	2,8	2,47	2,66
% Error	-	2,25	2,82	5,73	-	-	-	-	-	-	-	-
%R	-	97,7	97,2	94,3	-	-	-	-	111,3	104,6	96,0	95,7

NOTA: Se dividieron por lotes durante 2 días en menos de 48 horas, tiempo recomendado

por el SM. Los resultados del análisis se describen en la Tabla 11.

Dentro del análisis estadístico para los resultados de los lotes, se deben descartar los valores atípicos con ayuda del estadístico T, en este caso, todos los valores obtenidos cumplen con el criterio de $T_{cal} < T_{tab}$.

Los resultados de los LFB 1, LFB 2 y LFB 3 corresponden a los estándares de control de cada lote. Estos resultados se promediaron, se realizó el cálculo de la desviación estándar, el %CV y el sesgo; se obtuvo valores menores al 20% para el %CV, indicando la alta precisión en los resultados de blancos fortificados y cumpliendo con los requisitos establecidos por el laboratorio. Además, cumple también con que el valor del porcentaje de error es menor al 10%.

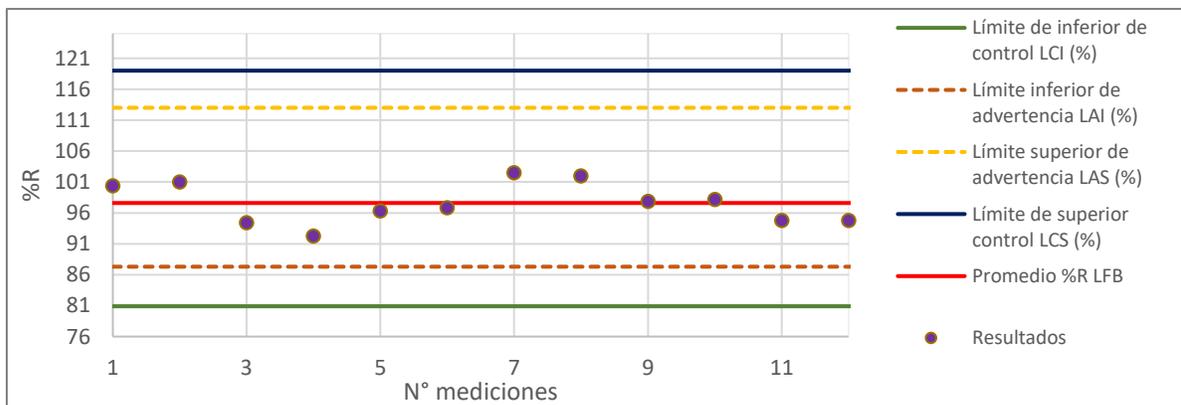
Las muestras analizadas M1, M2 y M3 los valores de %CV tienen una alta precisión en la determinación del analito debido a que son menores del 20%. Por otro lado, la muestra M4, muestra de agua potable, presenta un %CV mayor al 20% debido a que sus resultados son menores que el LOQ no cumpliendo con el rango lineal del método y presentado una alta dispersión de los resultados, por ello esta matriz está no tiene en cuenta en el análisis de incertidumbre para rango bajo.

Los porcentajes de recuperación de las matrices fortificadas para M1, M2, M3 y M4 están dentro del rango del 70% al 130% cumpliendo con el criterio establecido por el laboratorio presentando valores de 111,3%, 104,6%, 96% y 95,7% respectivamente.

5.1.6. Cartas de control CC

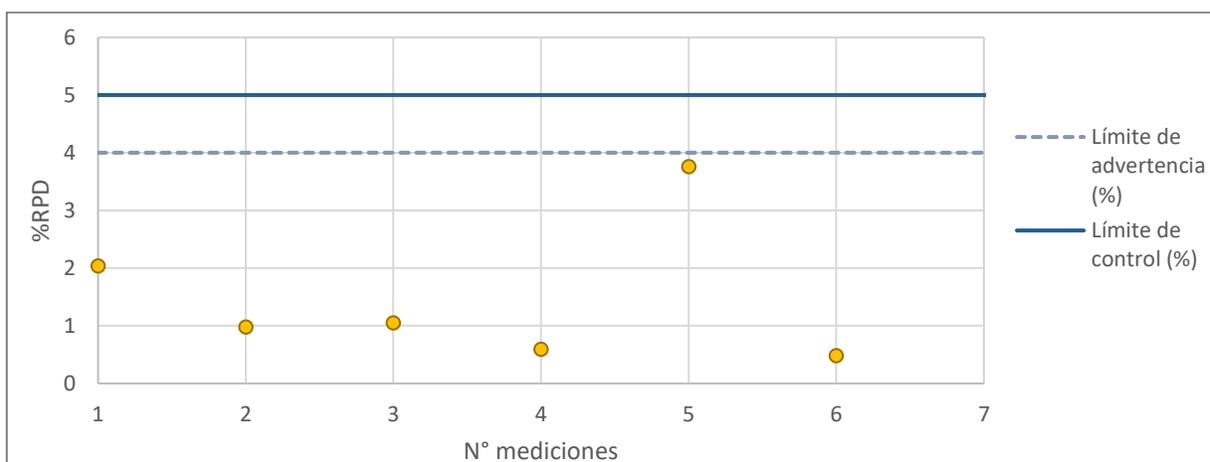
La carta de control de medias se graficó con los datos obtenidos del estándar LFB E1 (0,5 mg PO₄³⁻ – P/L) ver Figura 8. La carta de control de rango se obtuvo por medio de los %RPD de los duplicados del estándar LFB E2 (1,00 mg PO₄³⁻ – P/L), ver el resultado en la Figura 9.

Figura 8. Carta de control de medias para fósforo reactivo disuelto



NOTA: La carta de control de medias para fósforo reactivo disuelto se realiza con la recuperación del LFB de 0,50 mg PO₄³⁻ – P/L.

Figura 9. Carta de control de rango para fósforo reactivo disuelto



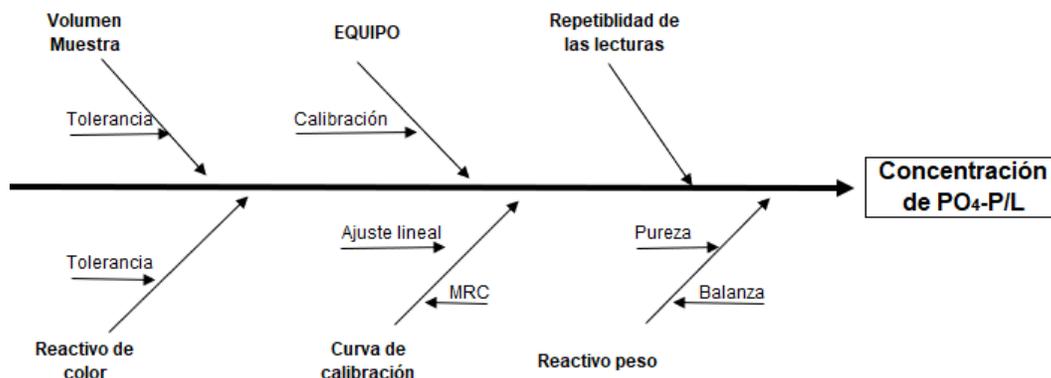
NOTA: La carta de control de rango para fósforo reactivo disuelto se realiza con la diferencia porcentual relativa entre los duplicados del LFB de $1,00 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$.

Las muestras de control del blanco fortificado LFB E, según la Figura 8, se encuentran dentro de los límites de advertencia superior e inferior, por consiguiente, no se presenta ningún error sistemático durante el procedimiento. En el mismo caso, las muestras de control del blanco fortificado LFB E2 se demuestra mediante la Figura 9 que este estándar se encuentra dentro del límite de advertencia, cumpliendo con el control de calidad para todos los lotes de muestras, observando la alta precisión entre réplicas del mismo estándar.

5.1.7. Fuentes de incertidumbre

Se consideraron las etapas del método de fósforo reactivo disuelto para realizar el diagrama causa-efecto, ver Figura 10. Se identificaron las fuentes individuales de incertidumbre, como: el volumen de la muestra, el equipo, la adición del reactivo de color, el ajuste de la curva de calibración y la preparación del estándar certificado y la preparación del reactivo peso.

Figura 10. Diagrama causa-efecto para la determinación de fósforo reactivo disuelto



NOTA: Diagrama de causa-efecto con las principales fuentes para la incertidumbre en la determinación de fósforo reactivo disuelto

De acuerdo con las fuentes de incertidumbre se describe a continuación el cálculo para hallar la incertidumbre total para los rangos de muestras analizadas.

a. Incertidumbre del volumen de muestra

Se tomó una muestra de 50 mL en una probeta de 100 mL, con tolerancia $\pm 0,5$ mL. La incertidumbre estándar (μ_M) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Mr}) se calcularon:

$$\mu_M = \frac{0,5 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,2887 \text{ mL} \quad \mu_{Mr} = \frac{0,2887 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,0058 \quad 35$$

b. Incertidumbre del espectrofotómetro

El equipo utilizado el espectrofotómetro HACH DR 2800 tiene una tolerancia de ± 3 nm a una absorbancia de 880nm. La incertidumbre estándar (μ_E) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Er}) son:

$$\mu_E = \frac{3 \text{ nm}}{\sqrt{3}} = 1,7321 \text{ nm} \quad \mu_{Er} = \frac{1,7321 \text{ nm}}{880 \text{ nm}} = 0,0020 \quad 36$$

c. Incertidumbre de la adición de reactivo de color

Se adiciona un reactivo color de 8mL con una pipeta graduada de 10 mL con tolerancia de $\pm 0,05$ mL. La incertidumbre estándar (μ_R) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Rr}) son:

$$\mu_R = \frac{0,05\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0,02887 \text{ mL} \quad \mu_{Rr} = \frac{0,02887 \text{ mL}}{8 \text{ mL}} = 0,0036 \quad 37$$

d. Incertidumbre de la curva de calibración

De acuerdo con los datos de la Tabla 6, se tiene que la pendiente $b=0.6386$, el intercepto $a=0.0584$, el valor de $p=3$, el valor de $n=18$ y el valor promedio de la concentración $\bar{x} = 0,35$. Los valores de $s=0,002961$ y $S_{xx}=2,220$ se obtienen de los datos de la curva de calibración según la Ecuación.25. La incertidumbre estándar y la incertidumbre estándar relativa debidas a la concentración de cada uno de los rangos de las muestras se realiza mediante el ajuste lineal de la curva de calibración reemplazando los valores anteriores en la Ecuación 24, se obtiene entonces:

$$\mu_{M1} = \frac{0,002961}{0,6386} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0,1588 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0030 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 38$$

$$\mu_{M1r} = \frac{0,0030 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}}{0,1588 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}} = 0,0186 \quad 39$$

$$\mu_{M2} = \frac{0,002961}{0,6386} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(1,3375 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0042 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 40$$

$$\mu_{M2r} = \frac{0,0042 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}}{1,3375 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}} = 0,0032 \quad 41$$

$$\mu_{M3} = \frac{0,002961}{0,6386} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0,4097 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0029 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 42$$

$$\mu_{M3r} = \frac{0,0029 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}}{0,4097 \text{ mg PO}_4 - \text{P/L}} = 0,0071 \quad 43$$

La incertidumbre estándar e incertidumbre estándar relativa asociada a la concentración de la solución estándar de fosfato de $1,000 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L}$ con un intervalo de $\pm 0,002 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L}$ es:

$$\mu_F = \frac{0,002 \text{ g PO}_4/\text{L}}{\sqrt{3}} = 0,0012 \text{ g PO}_4/\text{L} \quad \mu_{Fr} = \frac{0,0012 \text{ g PO}_4/\text{L}}{1,000 \text{ g PO}_4/\text{L}} = 0,0012 \quad 44$$

e. Incertidumbre de la repetibilidad de lecturas

La desviación estándar de las muestras M1, M2, M3 se obtiene de la Tabla 11 debido a la repetibilidad en las lecturas durante los lotes. Con estos valores se calcula la desviación estándar relativa para cada muestra analizada.

$$\mu_{RM1r} = \frac{0,0027 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,1588 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0170 \quad 45$$

$$\mu_{RM2r} = \frac{0,0786 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{1,3375 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0588 \quad 46$$

$$\mu_{RM3r} = \frac{0,0025 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,4097 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0061 \quad 47$$

f. Incertidumbre del reactivo peso

La incertidumbre asociada al reactivo peso, el potasio dihidrogenofosfato (KH_2PO_4), se debe combinar los aportes asociados a la incertidumbre de la pureza y pesaje.

La pureza del reactivo es $100,0 \pm 0,5\%$, por consiguiente obtenemos la incertidumbre estándar y la incertidumbre relativa, así:

$$\mu_p = \frac{0,5\%}{\sqrt{3}} = 0,2887\% \quad \mu_{pr} = \frac{0,2887\%}{100,0\%} = 0,0029 \quad 48$$

La incertidumbre asociada al pesaje es debida a la división de escala y calibración de la balanza. La división de escala de la balanza es de 4 dígitos, así se obtiene:

$$\mu_{B1} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 5,774 \times 10^{-5} \text{ g} \quad \mu_{B1r} = \frac{5,774 \times 10^{-5} \text{ g}}{50 \text{ g}} = 1,155 \times 10^{-5} \quad 49$$

La incertidumbre debido al certificado de calibración emitido por la el Ingobar Metrología SAS presenta el valor de $u=0,000205+0,000016m$ (g). Reemplazando el valor de la masa del reactivo peso como $m=50\text{g}$, se obtiene:

$$\mu_{B2} = \frac{0,000205 + [0,000016 * 50]\text{g}}{2} = 0,0005 \text{ g} \quad 50$$

$$\mu_{B2r} = \frac{0,0005 \text{ g}}{50 \text{ g}} = 1,00 \times 10^{-5} \quad 51$$

La incertidumbre estándar combinada relativa debida al reactivo peso es igual a

$$\mu_{cB} = \sqrt{\mu_p^2 + \mu_{B1r}^2 + \mu_{B2r}^2} \quad 52$$

$$\mu_{cB} = \sqrt{(0,002887)^2 + (1,1547 \times 10^{-5})^2 + (1,00 \times 10^{-5})^2} = 0,0029 \quad 53$$

g. Incertidumbre combinada del método

Teniendo en cuenta los anteriores resultados para las incertidumbres combinadas se obtiene la incertidumbre combinada:

$$\mu_c = \sqrt{(\mu_{Mr})^2 + (\mu_{Er})^2 + (\mu_{Rr})^2 + (\mu_{M1r})^2 + (\mu_{Fr})^2 + (\mu_{RM1r})^2 + (\mu_{cB})^2} \quad 54$$

Obteniendo los siguientes resultados para cada tipo de matriz;

$$\mu_{c M1} = 0,0264 \quad 55$$

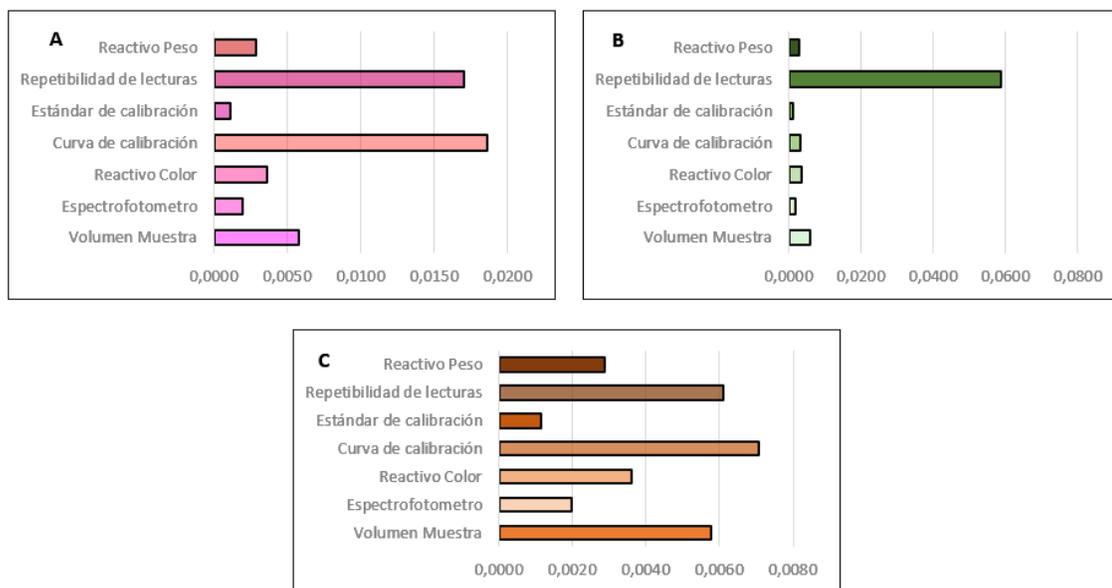
$$\mu_{c M2} = 0,0594 \quad 56$$

$$\mu_{c M3} = 0,0121$$

57

La contribución de cada componente de la incertidumbre combinada del método se resume en la Figura 11.

Figura 11. Gráficos de contribución la incertidumbre para cada matriz fósforo reactivo disuelto



NOTA: Aportes a la incertidumbre para fósforo reactivo disuelto donde **A)** rango bajo, **B)** rango alto y **C)** Rango medio.

Para las M1 y M2, se observa que las contribuciones para la estimación de la incertidumbre combinada son mayores las derivadas del ajuste lineal de la curva de calibración y la repetibilidad de las muestras, esto quiere decir que tienen mayor aporte los errores aleatorios; para la M3 el aporte del volumen, la curva de calibración y repetibilidad de las muestras son aportes significativos en comparación entre ellos, debido a que son valores altos para sus incertidumbres relativas, errores aleatorios para estos tres resultados.

h. Incertidumbre expandida del método

La incertidumbre expandida de cada matriz se obtiene mediante la incertidumbre combinada por el factor de cobertura $k=2$.

$$U_{M1} = \mu_{cM1} * 2 = 0,0264 * 2 = 0,0527 \quad 58$$

$$U_{M2} = \mu_{cM2} * 2 = 0,0594 * 2 = 0,1188 \quad 59$$

$$U_{M3} = \mu_{cM3} * 2 = 0,0121 * 2 = 0,0243 \quad 60$$

Los resultados se reportaron en los informes para cada rango de matriz de agua calculando el fósforo reactivo, así

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rangos bajos} = C \pm (C * 0,0527) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rangos altos} = C \pm (C * 0,1188) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rangos medios} = C \pm (C * 0,0243) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

Donde, C es la concentración hallada experimentalmente en cada proceso para las diferentes matrices utilizadas en el laboratorio CGA para el parámetro de fosforo reactivo disuelto.

En el caso de las muestras menores al límite de cuantificación, como el del agua potable, se reportó así, $<0,05 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$.

5.2. Fósforo Total

El análisis de los datos obtenidos durante la verificación de fósforo total se describe a continuación

5.2.1. Curva de calibración

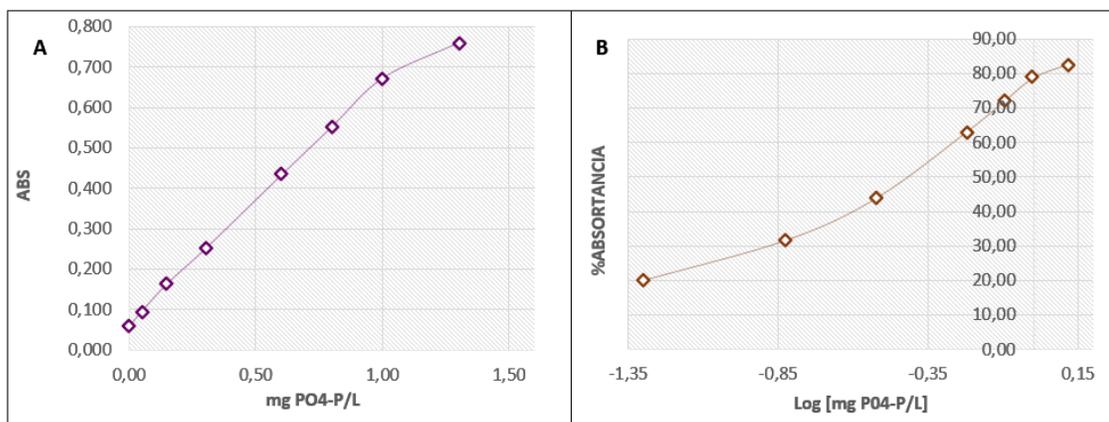
En la determinación de fósforo total, se prosigue igualmente como en la sección 5.1. Se tiene en cuenta que el rango lineal propuesto es de 0,00 a 1,30 $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$, con los resultados de la Tabla 12 se construyó la curva de Ringbom con 8 estándares previamente preparados, ver

Figura 12.

Tabla 12. Datos de la curva de Ringbom fósforo total

#punto	ESTANDAR (mg-PO ₄ ³⁻ – P/L)	ABSORBANCIAS			ABS prom	Log (mg- PO ₄ ³⁻ – P/L)	T	%T	ABST (100-%T)
		ABS1	ABS2	ABS3					
1	0,00	0,059	0,060	0,059	0,059	-	-	-	-
2	0,05	0,097	0,096	0,097	0,097	-1,30	0,80	80,04	19,96
3	0,15	0,167	0,164	0,165	0,167	-0,82	0,68	68,34	31,66
4	0,30	0,251	0,252	0,250	0,251	-0,52	0,56	56,10	43,90
5	0,60	0,435	0,431	0,434	0,435	-0,22	0,37	36,87	63,13
6	0,80	0,552	0,553	0,554	0,552	-0,10	0,28	27,99	72,01
7	1,00	0,674	0,674	0,672	0,674	0,00	0,21	21,22	78,78
8	1,30	0,761	0,76	0,761	0,761	0,11	0,17	17,35	82,65

Figura 12. Gráfico de Curvas de calibración y Ringbom fósforo total



NOTA: A) Curva de calibración preliminar de 0,00 a 1,30 mg de PO₄³⁻ – P/L con respecto a las absorbancias obtenidas a 880nm B) Curva de Ringbom, logaritmo de la concentración vs la absortancia.

De los gráficos anteriores se puede observar que el rango lineal se encuentra entre los valores de concentración de 0,05 y 1,00 mg de PO₄³⁻ – P/L, por consiguiente, se establece los mismos puntos que para la curva de trabajo que fósforo reactivo disuelto.

5.2.2. CURVA DE TRABAJO

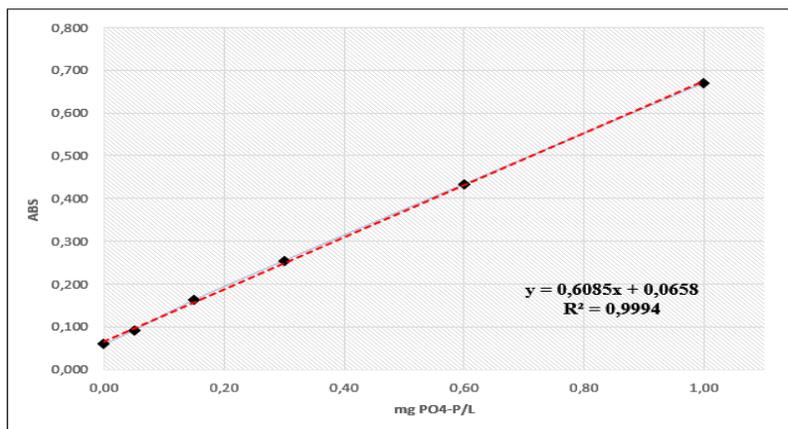
La curva de trabajo se completa igualmente que en la sección 5.1.2.

Tabla 13. Datos de la curva de trabajo obtenidos fósforo total

#punto	ESTANDAR (mg-PO ₄ ³⁻ – P/L)	ABSORBANCIAS			ABS Curva de trabajo
		ABS Curva1	ABS Curva2	ABS Curva3	
1	0,00	0,060	0,058	0,059	0,059
2	0,05	0,091	0,097	0,090	0,092
3	0,15	0,165	0,160	0,163	0,163
4	0,30	0,252	0,257	0,255	0,255
5	0,60	0,436	0,434	0,432	0,434
6	1,00	0,669	0,671	0,670	0,670

Con los datos de la Tabla 13 de los promedios de absorbancias tomados durante el proceso de verificación se elaboró la curva de trabajo para fósforo total obteniendo el rango lineal observado en la Figura 13.

Figura 13. Gráfico de la curva de trabajo para fósforo total.



NOTA: Curva de trabajo en el rango de 0,00 a 1,00 mg de PO₄³⁻ – P/L para fósforo total.

5.2.3. CONFIRMACIÓN DE LINEALIDAD

La Tabla 14 se completa con la descripción de la sección 5.1.3. para fósforo total.

Tabla 14. Criterios estadísticos para la confirmación de la linealidad fósforo total

CRITERIO	Valor	CRITERIO	Valor
Número de lecturas (p)	3	Coefficiente correlación (r)	0,9997
Número de datos (n)	18	Pendiente(b)	0,6086
\bar{x}	0,35000	Ordenada en el origen(a)	0,0657
\bar{y}	0,27871	Sx	0,36137
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	2,22000	Sy	0,21999
$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	0,82275	Sxy	0,07947
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$	1,35103	SSresiduo	0,00055

Se obtiene la ecuación de la recta lineal con los datos para fósforo total en la Ecuación 61. Donde, el valor de la pendiente es 0,6086 y el valor del intercepto es 0,0657.

$$y = 0,6086x + 0,0657 \tag{61}$$

El estadístico de Cochran es calculado como en sección 5.1.3. con k=6 y p=3, ver Tabla 15.

Tabla 15. Prueba de homogeneidad de varianza Cochran fósforo total

Descripción	Valor
Varianza max	0,00001
Σ var	0,00003
G calculado	0,44878
G tabulado (95%) k=6 n=3	0,61600
Gcal < G tabulado	VERDADERO

Se obtuvo que el $G_{cal} < G_{tab}$, por lo tanto, las varianzas entre las curvas de calibración para fósforo total son declaradas homogéneas y comparables para las tres obtenidas.

La prueba t de student resulta para fósforo total en que es efectivo el rechazo de la hipótesis nula al ser $t_{cal} > t_{tab,;}$ se analiza que existe una relación lineal entre las absorbancias y concentraciones de los patrones de la curva de trabajo experimentales.

Tabla 16. Coeficiente de correlación significativo fósforo total

Descripción	Valor
R	0,9997
R ²	0,9993
t _{cal}	154,45
t _{tabulado} (95%, n=[18-2])	2,11991
t _{cal} > t _{tab}	VERDADERO

5.2.4. Límite de detección (LMD) y límite de cuantificación (LMC):

La estimación del LMD y LMC para fósforo total se llevó a cabo con los datos de las concentraciones obtenidas de los blancos de reactivo se descritos en la Tabla 17.

Tabla 17. Blancos de reactivo para la estimación LMD y LMC fósforo total

# RÉPLICA	Blancos de Reactivos (mg-PO ₄ ³⁻ – P/L)
1	-0,006
2	-0,008
3	-0,006
4	-0,001
5	-0,006
6	-0,006
7	-0,007
8	-0,001
9	-0,008
10	-0,008
Valor teórico	0,000
Promedio	-0,0053
T (calculado) para el valor alto (< 2,18)	1,62
T (calculado) para el valor bajo (< 2,18)	1,14
s	0,0027
LMD	0,003
LMC	0,023

En este caso, para fósforo total ningún dato de las réplicas de los blancos de reactivo fue descartado según el estadístico T. Los valores de la estimación del LMD y LMC son 0,003 y 0,023 mg PO₄³⁻ – P/L. Las pruebas de límite de cuantificación se realizaron bajo la misma directriz de la sección de fósforo reactivo disuelto. Se obtuvo un error menor al 10% para la

concentración de LOQ 2 ($0,05\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$), ver Tabla 18. En la curva de trabajo de fósforo total este punto se evalúa dentro de los estándares de calibración.

Tabla 18. Evaluación de los límites de cuantificación para fósforo total

Identificación de la muestra	Abs PROM	Concentración calculada ($\text{mg-PO}_4^{3-} - \text{P/L}$)	%error	Cumple meta: sesgo < 10%	%R	Cumple meta: $70\% < \%R < 130\%$
LOQ 1 ($0,03\text{ mg-PO}_4^{3-} - \text{P/L}$)	0,077	0,018	38,6	No cumple	61,4	No cumple
	0,078	0,020	33,2	No cumple	66,8	No cumple
	0,079	0,022	27,7	No cumple	72,3	Si cumple
	0,080	0,023	22,2	No cumple	77,8	Si cumple
LOQ 2 ($0,05\text{ mg-PO}_4^{3-} - \text{P/L}$)	0,099	0,055	9,1	Si cumple	109,1	Si cumple
	0,094	0,046	7,3	Si cumple	92,7	Si cumple
	0,099	0,055	9,1	Si cumple	109,1	Si cumple
	0,094	0,046	7,3	Si cumple	92,7	Si cumple

5.2.5. LOTES

Se realizó la determinación del analito, en este caso, fosfatos disueltos generados por la digestión para cada muestra analizada. En la Tabla 19 se describen los resultados del análisis de los LFB, matrices de agua y LFM con un límite de tiempo de análisis máximo de un mes, por lo tanto, las determinaciones de fósforo de los lotes se dividieron durante 6 días.

Tabla 19. Datos de los lotes para LFB, muestras y LFM de fósforo total

Lote	#	BK	LFB 1	LFB 2	LFB 3	MUESTRAS RUTINARIAS				MATRIZ FORTIFICADA			
						M1	M2	M3	M4	LFM M1	LFM M2	LFM M3	LFM M4
1	1	-0,006	0,048	0,08	0,90	0,073	1,94	0,319	-0,007	0,163	2,74	0,64	0,48
	2	-0,008	0,049	0,08	0,90	0,071	1,98	0,330	-0,011	0,157	2,74	0,65	0,47
2	1	-0,006	0,050	0,08	0,89	0,085	2,09	0,357	-0,009	0,177	3,14	0,60	0,49
	2	0,000	0,048	0,07	0,88	0,086	2,11	0,362	-0,005	0,177	3,14	0,61	0,49
3	1	-0,006	0,043	0,07	0,87	0,086	2,05	0,360	-0,008	0,177	2,96	0,67	0,47
	2	-0,006	0,044	0,07	0,86	0,083	2,06	0,347	-0,009	0,175	3,05	0,63	0,46
4	1	-0,007	0,051	0,07	0,88	0,077	2,11	0,352	-0,008	0,176	2,74	0,66	0,48
	2	0,000	0,048	0,07	0,86	0,074	2,05	0,355	-0,010	0,170	2,74	0,66	0,47
5	1	-0,008	0,051	0,07	0,88	0,089	2,07	0,335	-0,006	0,177	3,08	0,60	0,48
	2	-0,008	0,053	0,07	0,87	0,087	2,08	0,342	-0,006	0,179	3,10	0,66	0,49
6	1	-0,007	0,049	0,08	0,88	0,081	2,00	0,335	-0,006	0,165	3,13	0,66	0,48
	2	0,000	0,047	0,08	0,88	0,086	2,03	0,342	-0,006	0,168	3,14	0,62	0,48
Promedio		-0,052	0,049	0,075	0,878	0,815	2,048	0,345	-0,076	0,172	2,976	0,639	0,477
Valor teórico		-	0,050	0,075	0,90	-	-	-	-	0,80	0,90	0,30	0,50
Tcal alto (< 2,29)		1,61	1,57	1,64	1,74	1,25	1,19	1,28	2,19	0,98	0,91	1,24	1,70
Tcal bajo (< 2,29)		0,99	1,91	1,15	1,31	1,67	2,11	1,92	1,61	2,14	1,30	1,30	1,35
s		0,003	0,003	0,004	0,012	0,062	0,052	0,013	0,019	0,007	0,181	0,025	0,009
%CV		-57,03	5,52	4,98	4,99	1,37	1,17	7,60	2,50	4	-23	4,08	6,1
% Error		-	3,04	0,06	2,47	-	-	-	-	-	-	-	-
%R		-	97,0	100,1	97,5	-	-	-	-	120,1	103,0	98,0	96,9

Para los valores de la Tabla 19 de fósforo total no se descarta ningún valor debido a que todos cumplen con el criterio de $T_{cal} < T_{tab}$, donde T_{tab} es 2,29.

Los resultados de los blancos de laboratorio se utilizan para el control de la precisión y exactitud, en el caso de fósforo total estos blancos cumplen con el criterio del sesgo menor al 10% y el %CV menor al 20%.

Las muestras digestadas de fósforo total tienen una alta precisión debido a que los %CV son menores del 10% cumpliendo el requisito establecido. Para los resultados de la M4, la matriz de agua potable, se analiza que el método de ácido ascórbico por digestión ácido no es lo

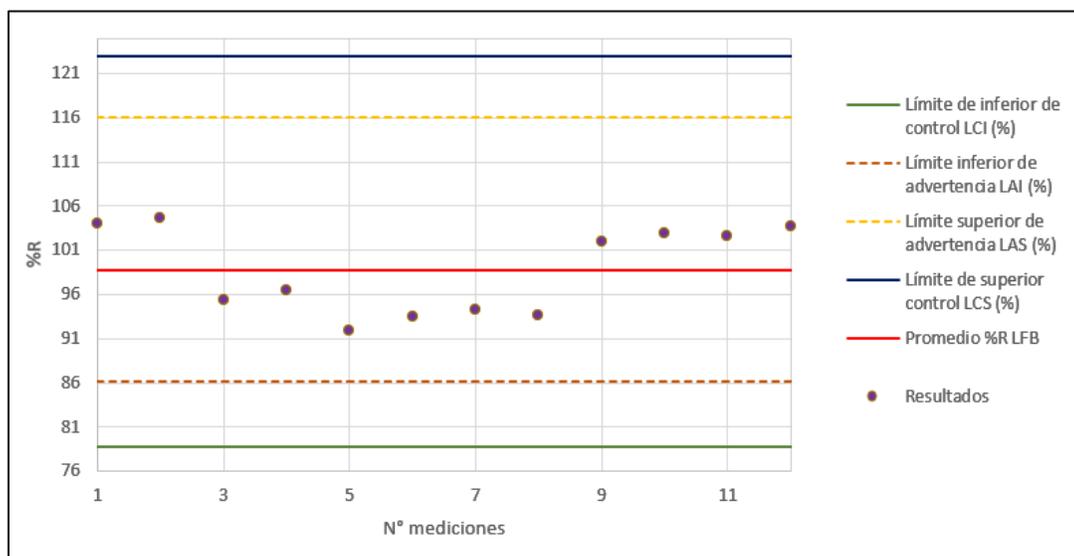
suficientemente fuerte para romper todas las formas orgánicas posibles en la extracción del fosfato, debido a que presenta valores negativos de concentración; sin embargo, se debe tener en cuenta que estos resultados no entran en el rango lineal del método, siendo el valor de M4 igual a $-0,076 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$ menor al LMC.

Los porcentajes de recuperación de las matrices fortificadas para M1, M2, M3 y M4 están dentro del rango del 70% al 130% cumpliendo con el criterio establecido por el laboratorio presentando valores de 120,1%, 103%, 98% y 96,9% respectivamente.

5.2.6. Cartas de control CC

La carta de control de medias se graficó con los datos obtenidos del estándar LFB E1 ($0,5 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$) ver Figura 14. La carta de control de rango para fósforo total se obtuvo por medio de los %RPD de los duplicados del estándar LFB E2 ($1,00 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$), ver el resultado en la Figura 15.

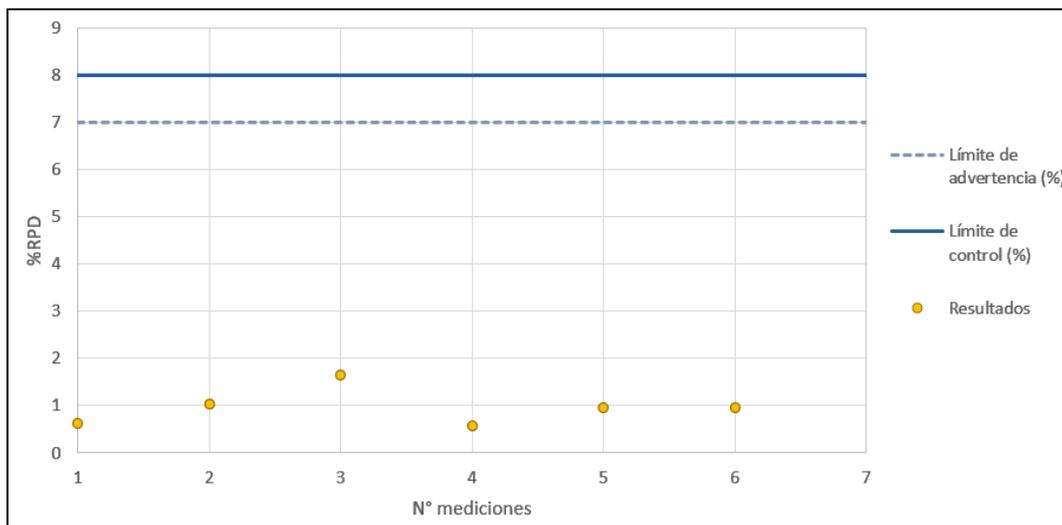
Figura 14. Carta de control de medias para fósforo total



NOTA: La carta de control de medias para fósforo total se realiza con la recuperación del

LFB DE 0,50 mg PO_4^{3-} – P/L

Figura 15. Carta de control de rango para fósforo total



NOTA: La carta de control de rango para fósforo total se realiza con la diferencia porcentual

relativa entre los duplicados del LFB de 1,00 mg PO_4^{3-} – P/L

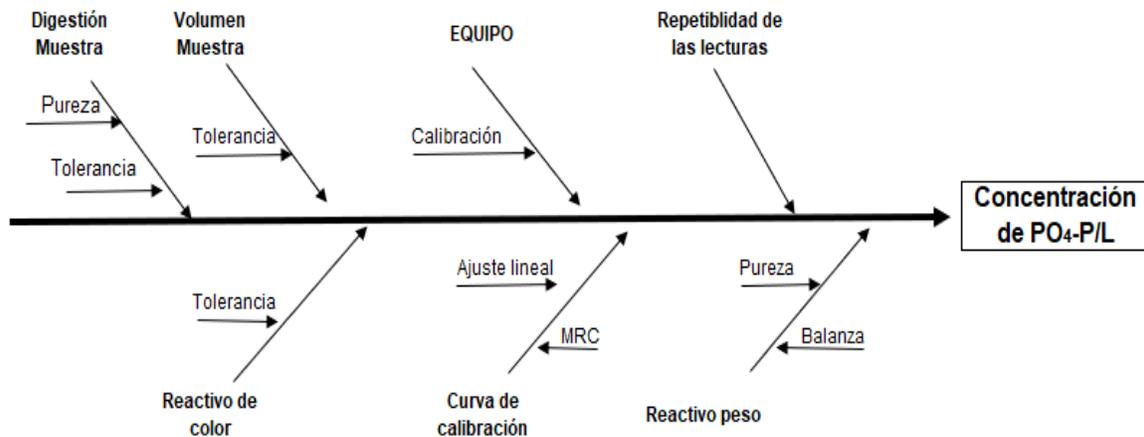
En la Figura 14 se muestra que el blanco fortificado de control LFB E1, se encuentran dentro de los límites de advertencia superior e inferior durante en análisis de lotes, con estos resultados se comprueba que se tienen errores sistemáticos controlados. En este mismo caso, las muestras de control del blanco fortificado LFB E2 se encuentran los resultados dentro del límite de advertencia, cumpliendo con el control de calidad para todos los lotes de muestras, observando la alta precisión entre réplicas del mismo estándar en este método.

5.2.7. Fuentes de incertidumbre

Se consideraron las etapas del método de fósforo total para realizar el diagrama causa-efecto, ver Figura 16. Se identificaron las fuentes individuales de incertidumbre, como: la digestión de

la muestra, el volumen de la muestra, el equipo, la adición del reactivo de color, el ajuste de la curva de calibración y la preparación del estándar certificado y la preparación del reactivo peso

Figura 16. Diagrama causa-efecto para la determinación de fósforo total



NOTA: Diagrama de causa-efecto con las principales fuentes para la incertidumbre en la determinación de fósforo total

De acuerdo con las fuentes de incertidumbre se describe a continuación el cálculo para hallar la incertidumbre total para cada rango de muestra analizada.

a. Incertidumbre de la digestión de la muestra

El aporte de la digestión de la muestra es debido a los ácidos utilizados su pureza y volumen adicionado.

La adición de 1 mL de H₂SO₄ se llevó a cabo con una pipeta de 1mL con una tolerancia de ±0,008mL. La incertidumbre estándar (μ_a) y la incertidumbre estándar (μ_{ar}) relativa quedaran de la siguiente forma:

$$\mu_a = \frac{0,008\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0,0046\text{mL} \quad \mu_{Mr} = \frac{0,0046\text{mL}}{1\text{ mL}} = 0,0046 \quad 62$$

En la adición de 5 mL de HNO₃ se utilizó una pipeta de 5mL con una tolerancia de ±0,015mL. La incertidumbre estándar (μ_{a1}) y la incertidumbre estándar (μ_{a1r}) relativa quedaran así:

$$\mu_{a1} = \frac{0,015\text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,0087\text{mL} \quad \mu_{a1r} = \frac{0,0087\text{ mL}}{1\text{ mL}} = 0,0017 \quad 63$$

La pureza del ácido sulfúrico es 96±2% obtenemos la incertidumbre estándar y la incertidumbre relativa, así:

$$\mu_{A1} = \frac{2\%}{\sqrt{3}} = 1,1547\% \quad \mu_{A1r} = \frac{1,1547\%}{96\%} = 0,0120 \quad 64$$

La pureza del ácido nítrico es 65,0%, obtenemos la incertidumbre estándar y la incertidumbre relativa, así:

$$\mu_{A2} = \frac{0,1\%}{\sqrt{3}} = 0,0577\% \quad \mu_{A2r} = \frac{0,0577\%}{96\%} = 0,0009 \quad 65$$

La incertidumbre estándar combinada relativa debida a la digestión de la muestra es:

$$\mu_{cD} = \sqrt{\mu_{a1r}^2 + \mu_{a2r}^2 + \mu_{A1r}^2 + \mu_{A2r}^2} \quad 66$$

$$\mu_{cB} = \sqrt{(0,0046)^2 + (0,0017)^2 + (0,0120)^2 + (0,0009)^2} = 0,0130 \quad 67$$

b. Incertidumbre del volumen de muestra

Se tomó en cuenta la incertidumbre estándar relativa (μ_{Mr}) obtenida en la sección 5.1.7 numeral a, igual a $\mu_{Mr}=0,058$.

c. Incertidumbre del espectrofotómetro

Para la incertidumbre del equipo utilizado el espectrofotómetro HACH DR 2800 se utiliza el mismo calculo para la incertidumbre estándar relativa (μ_{Er}) obtenida en la sección 5.1.7 numeral b, igual a $\mu_{Er}=0,0020$.

d. Incertidumbre de la adición de reactivo de color

La incertidumbre en la adición del reactivo de color se calcula de acuerdo con la obtenida en la sección 5.1.7 numeral c, igual a $\mu_{Rr}=0,0036$

e. Incertidumbre de la curva de calibración

De acuerdo con los datos de la Tabla 14, se tiene que la la pendiente $b=0.6085$, el intercepto $a=0.0658$, el valor de $p=3$, el valor de $n=18$ y el valor promedio de la concentración $\bar{x} = 0,35$. Los valores de $s=0,005819$ y $S_{xx}=2,220$ se obtienen de los datos de la curva de calibración según la Ecuación.25. La incertidumbre estándar y la incertidumbre estándar relativa debidas a la concentración de cada una de las muestras se realiza mediante el ajuste lineal de la curva de calibración reemplazando los valores anteriores en la Ecuación 24, se obtiene entonces:

$$\mu_{M1} = \frac{0,005819}{0,6085} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0,0816 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0062 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 68$$

$$\mu_{M1r} = \frac{0,0062 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,0816 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0761 \quad 69$$

$$\mu_{M2} = \frac{0,005819}{0,6085} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(2,0475 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0124 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 70$$

$$\mu_{M2r} = \frac{0,0124 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{2,0475 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0061 \quad 71$$

$$\mu_{M3} = \frac{0,005819}{0,6085} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0,3447 - 0,35)^2}{2,220}} = 0,0060 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad 72$$

$$\mu_{M3r} = \frac{0,0060 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,3447 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0036 \quad 73$$

La incertidumbre estándar e incertidumbre estándar relativa asociada a la concentración de la solución estándar de fosfato de 1,000 g PO₄³⁻ - P/L con un intervalo de ±0,002 g PO₄³⁻ - P/L es:

$$\mu_F = \frac{0,002 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{\sqrt{3}} = 0,0012 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L} \quad \mu_{Fr} = \frac{0,0012 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{1,000 \text{ g PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0012 \quad 74$$

f. Incertidumbre de la repetibilidad de lecturas

La desviación estándar de las muestras M1, M2, M3 y M4 se obtiene de la Tabla 19 debido a la repetibilidad en las lecturas durante los lotes. Con estos valores se calcula la desviación estándar relativa para cada muestra.

$$\mu_{RM1r} = \frac{0,0062 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,0816 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0760 \quad 75$$

$$\mu_{RM2r} = \frac{0,0522 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{2,0475 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0255 \quad 76$$

$$\mu_{RM3r} = \frac{0,0132 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}}{0,3447 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}} = 0,0384 \quad 77$$

g. Incertidumbre del reactivo peso

La incertidumbre asociada al reactivo peso, el potasio dihidrogenofosfato (KH₂PO₄), se debe combinar los aportes asociados a la incertidumbre de la pureza y pesaje como se realizó en la sección 5.1.7 numeral f., tenemos que $\mu_{cB}=0,0029$.

h. Incertidumbre combinada del método

Teniendo en cuenta los anteriores resultados para las incertidumbres combinadas se obtiene la incertidumbre combinada de acuerdo con la Ecuación 54.

$$\mu_c = \sqrt{(\mu_{cB})^2 + (\mu_{Mr})^2 + (\mu_{Er})^2 + (\mu_{Rr})^2 + (\mu_{M1r})^2 + (\mu_{Fr})^2 + (\mu_{RM1r})^2 + (\mu_{cB})^2} \quad 78$$

Obteniendo los siguientes resultados para cada rango de muestras:

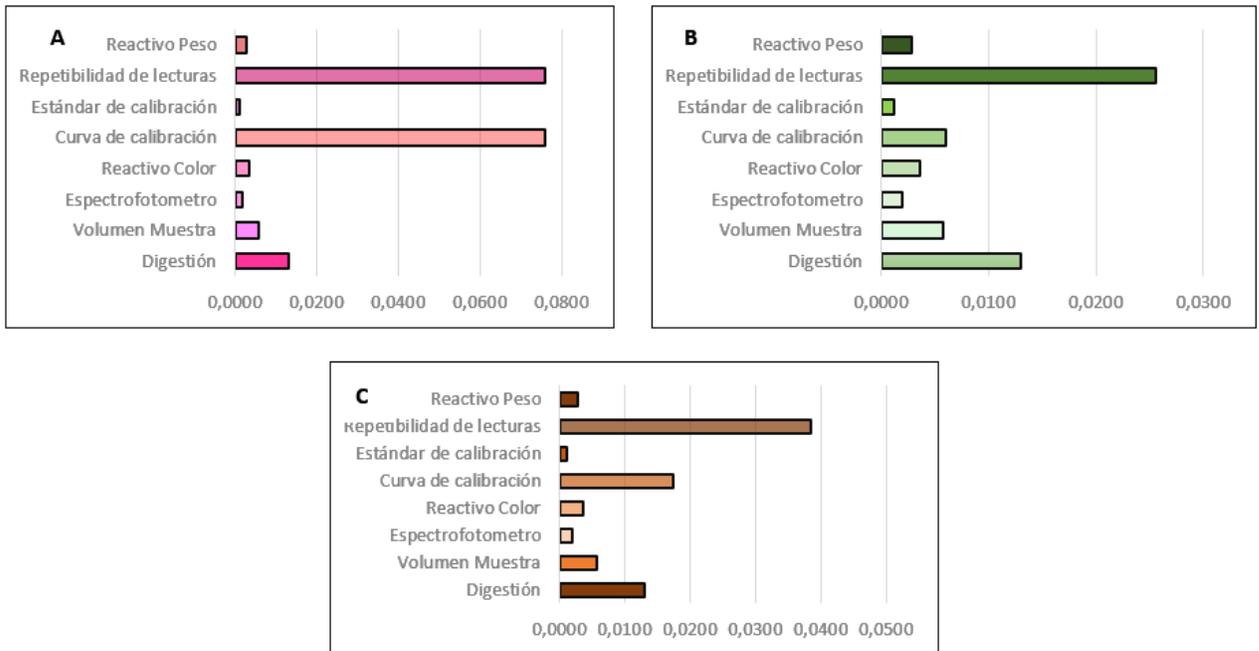
$$\mu_{cM1} = 0,1085 \quad 79$$

$$\mu_{cM2} = 0,0303 \quad 80$$

$$\mu_{cM3} = 0,0448 \quad 81$$

La contribución de cada componente de la incertidumbre combinada del método se resume en la Figura 11.

Figura 17. Gráficos de contribución la incertidumbre para cada matriz de fósforo total



NOTA: aportes a la incertidumbre para fósforo total donde **A)** rango bajo, **B)** rango alto y **C)**

Rango medio.

Se observa que en la Figura 17 el aporte de la incertidumbre en la digestión de la muestra no es significativo, y la mayoría de incertidumbre es debida al ajuste lineal de la curva de calibración y la repetibilidad en las lecturas.

i. Incertidumbre expandida del método

La incertidumbre expandida de cada matriz se obtiene mediante la incertidumbre combinada por el factor de cobertura $k=2$.

$$U_{M1} = \mu_{c M1} * 2 = 0,1085 * 2 = 0,2171 \quad 82$$

$$U_{M2} = \mu_{c M2} * 2 = 0,0303 * 2 = 0,0606 \quad 83$$

$$U_{M3} = \mu_{c M3} * 2 = 0,0448 * 2 = 0,0896 \quad 84$$

Los resultados se reportaron en los informes para cada rango de cuerpos de agua calculando el fósforo total, así

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rango bajo} = C \pm (C * 0,2171) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rango alto} = C \pm (C * 0,0606) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

$$\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P/L rango medio} = C \pm (C * 0,0896) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$$

Donde, C es la concentración hallada experimentalmente en cada proceso para las diferentes matrices utilizadas en el laboratorio CGA para el parámetro de fosforo total.

A excepto de la concentración para el agua potable que se reporta menor al límite de cuantificación, $<0,05 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P/L}$.

5.3. RESULTADOS PRUEBAS DE DESEMPEÑO Y AUDITORIA

En el laboratorio CGA SAS se llevó a cabo las pruebas de desempeño que son pruebas Inter laboratorio ERA, indicadas para verificar la reproducibilidad entre laboratorios de los resultados anteriormente obtenidos.

La Tabla 20 describe los resultados para ortofosfatos como fósforo reactivo disuelto y fósforo total mediante el procedimiento descritos en este trabajo.

Tabla 20. Resultados Inter laboratorio

Descripción	Valor Obtenido	Rango de Valor	Evaluación
Nutriente simple: ortofosfato como P	1.284mg/L	1.12-1.41	CUMPLE
Nutriente complejo: Fósforo total como P	3.44 mg/L	7.82-9.92	NO CUMPLE

En el caso del nutriente analizado para fósforo reactivo disuelto el resultado está dentro del rango de valores expresados en la ERA. Durante auditoria resultó satisfactorio y cumpliendo este parámetro preparado para acreditación en el laboratorio CGA SAS.

Por otro lado, el nutriente complejo utilizado en el análisis de fósforo el resultado obtenido en el proceso del laboratorio CGA SAS durante la práctica empresarial no se encuentra dentro del rango de los valores expresados para esta prueba. Esto surge de la NO conformidad que el IDEAM estableció durante auditoria debido a que el procedimiento de la curva de calibración debió realizarse con un estándar que contuviera los siguientes reactivos en combinación: fósforo en forma de ortofosfatos, fosfatos ácido-hidrolizables (como hexa-metafosfato) y fósforo orgánico (como ácido adenílico). Esto es con el fin de verificar que la digestión ácida sea eficaz al oxidar todas las formas de fósforo presentes en el estándar y ser aplicables a las muestras que se analicen.

6. Conclusiones

Durante el proceso de verificación para el fósforo reactivo disuelto y fósforo total se obtuvo el rango lineal del método de 0,05 a 1,00 mg PO_4^{3-} – P/L. Además, se evaluó las correlaciones lineales obteniendo una correlación aceptable para las variables estudiadas de concentración y absorbancia.

Se determinó el valor del límite de cuantificación para ambas técnicas en la concentración de 0,05 mg PO_4^{3-} – P/L. Los procedimientos de verificación demuestran porcentajes de error menores al 10% en todos los casos. Se cumple con el criterio establecido en el laboratorio de los porcentajes de recuperación estén entre el 70% y 130% para las matrices de agua natural, ARD, ARDn y potable; para fósforo reactivo disuelto se tienen porcentajes de recuperación de 111,3%, 104,6%, 96% y 95,7% respectivamente, y para fósforo total de 120,1%, 103%, 98% y 96,9% respectivamente.

El estudio de la incertidumbre y su cálculo respectivo logró considerar la mayoría de las fuentes. Entre las más significativas se tiene la incertidumbre ocasionada por la repetibilidad de las muestras y la incertidumbre del ajuste lineal de la curva de calibración.

El reporte de resultados por medio de las pruebas de desempeño concluye que fue satisfactorio para fósforo reactivo disuelto el procedimiento y reproducible al laboratorio CGA SAS. Sin embargo, se realiza la observación del IDEAM en la auditoria para fósforo total y se observa en los resultados de pruebas de desempeño es insatisfactorio el procedimiento de verificación y se debe volver a realizar este proceso con las recomendaciones propuestas.

7. Recomendaciones

Se recomienda la verificación se debe realizar con calibraciones de equipos y materiales, con todos los reportes de calibración e informes al día. Esto es debido a que se previene su descalibración y posterior error en las mediciones.

El lavado del material que se utiliza en estos procesos de fósforo debe ser realizado continuamente según lo sugerido en este trabajo, así se evita que el fósforo quede en las paredes del material de vidrio y genere alteraciones en los resultados.

Es recomendable verificar la fecha de los reactivos durante todo el proceso de confirmación. Preparar los reactivos según lo propuesto en la metodología con los tiempos y formas de conservación.

Se debe realizar un control de las curvas de calibración para controlar la calidad de cada método, entre los lotes de muestras analizados utilizando las cartas de control definidas.

Referencias

Agarwal, V.C. groundwater hydrology. New Delhi: PHI, 2012. p. 11-12. ISBN 978-81-203-4619-2.

American Public Health Association, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association., 2018. Ed.23. p.4 ,156-164. García, M.

Asamblea nacional constituyente. Constitución política. Constitución Política de Colombia 1991. Bogotá, D.C., 1991.

Armenta, Sergio; Garrigues, Salvador; De la guardia, Miguel. Green analytical chemistry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, vol. 27, no 6, p. 497-511. GARCÍA Martínez, Eva María. Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible. 2012.

Bermúdez, Gabriela Mendizábal; Padilla, Mariana Guadalupe Sedano. El agua potable como derecho fundamental para la vida. Misión Jurídica, Revista de Derecho y Ciencias Sociales, 2020.

Congreso de Colombia. Ley 99 de 22 de diciembre de 1993. Revista legislación económica n°:991. p- 30. Bogotá, D.C., 1994.

Dalin, Carole, et al. Evolution of the global virtual water trade network. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, vol. 109, no 16, p. 5989-5994.

De-bashan, Luz E.; Bashan, Yoav. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). Water research, 2004, vol. 38, no 19, p. 4222-4246.

Djoghlaif, A.; Tiega, A. agua potable, diversidad biológica y desarrollo. Guía de buenas prácticas, Convenio de diversidad biológica, 2010.

Espigares; López, JA Pérez. Aguas residuales. composición. Repositorio Universidad de Salamanca, España. Disponible: http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf, 2005.

Foster, Stephen, et al. Protección de la calidad del agua subterránea. Banco Mundial, 2003. ISBN 84-8476-146-0.

Grismer, Mark, et al. Converting oak woodland or savanna to vineyards may stress groundwater supply in summer. California Agriculture, 2012, vol. 66, no 4, p. 144-152.

Gómez Gutiérrez, Anna, et al. La calidad sanitaria del agua de consumo. Gaceta Sanitaria, 2016, vol. 30, p. 63-68.

ICONTEC, GTC. Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones. 2003. E: Guide to the expression of uncertainty in measurement, 51, vol. 51.A

IDEAM. Reporte de avance del Estudio Nacional del Agua ENA 2018. Bogotá, D.C., 2018. Instituto Colombiano de Normas Técnicas -ICONTEC Norma Técnica. NTC-ISO/IEC 17025. Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración, 2017.

Laguna, Clara. Correlación y regresión lineal. Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud, 2014, vol. 4, p. 1-18.

Maderey Rascon, Laura Elena, et al. Principios de hidrogeografía. Estudio del ciclo hidrológico. Unam, 2005. p. 87-89. ISBN 970-32-2812-7.

Magnusson, B. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. 2003. Ed. 2. Nordtest Report.A

Manahan, Stanley E. Water chemistry: green science and technology of nature's most renewable resource. CRC Press, 2010. p. 25-34. ISBN 13-978-1-4398-9434-7

Manahan, Stanley E. Introducción a la química ambiental. Reverté, 2006. p. 245. ISBN 968-36-6707-4.

Maréchal, Yves. The hydrogen bond and the water molecule: The physics and chemistry of water, aqueous and bio-media. Elsevier, 2006. p. 3-23. ISBN-13 978-0-44-51-957-3

Mahindru, Som Nath. Potable water. APH Publishing, 2004. p. 24-26. ISBN 81-7648-725-2.

Martínez, Leticia Chávez, et al. Informe mundial sobre el desarrollo de los recursos hídricos. 2003.

Mcdowell, R. W.; Sharpley, A. N. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. Journal of environmental quality, 2001, vol. 30, no 2, p. 508-520.

Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., ... & Wintgens, T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. Desalination, 187(1-3), 271-282.

Ministerio de ambiente, vivienda desarrollo territorial. Política Nacional para la Gestión Integral de Recurso Hídrico. Bogotá, D.C., 2010.

Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. Resolución 959 de 31 de mayo de 2018. Bogotá, D.C., 2018.

Ministerio de la protección social. Decreto número 1575 de 2007, Sistema para la Protección y control de la Calidad del Agua para consumo Humano. Bogotá, D.C., 2007.

Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. Resolución No. 0631 de 2015. Parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá, D.C., 2015.

Moore, John Ezra; Zaporozec, Alexander; Mercer, James W. (ed.). Agua subterránea, una cartilla. Instituto Geológico Amer, 1995.

Morillas, P. P., et al. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos-Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados: Eurolab España. EUROLAB España. PP, Primera edición española, 2016.

Murphy, James; Riley, John P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 1962, vol. 27, p. 31-36

Nagul, Edward A., et al. The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: opening the black box. *Analytica chimica acta*, 2015, vol. 890, p. 60-82.

Organización Mundial de la Salud (OMS). Instrumento de mejora del agua, el saneamiento y la higiene en los establecimientos de salud “WASH FIT” [Water and Sanitation for Health Facility Improvement Tool (WASH FIT)]. Ginebra: Organización Mundial de la Salud; 2018. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Organización Mundial de la Salud (OMS). Enfermedades transmitidas por el agua, 2017. Disponible en: https://www.who.int/water_sanitation_health/diseases-risks/diseases/es/

Paerl, Hans W.; Paul, Valerie J. Climate change: links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water research*, 2012, vol. 46, no 5, p. 1349-1363.

Paerl, Hans W., et al. Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *The Scientific World Journal*, 2001, vol. 1, p. 76-113.

Rao, Sudhakar M.; Mamatha, P. Water quality in sustainable water management. *Current science*, 2004, p. 942-947.

Sobsey, M. D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: the role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. En *Forum of nutrition*. 2003. p. 396-405.

Spellman, Frank R. *The science of water: concepts and applications*. CRC press, 2018. p. 45-55. ISBN 1-420-05545-3.

Strickland, J. DH & Parsons. R.(1972): *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Bull, 1972. p. 57-60.

Thompson, Michael, et al. Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement. *Pure and applied chemistry*, 1999, vol. 71, no 2, p. 337-348.

Waller, Roger M. *Ground water and the rural homeowner*. US Department of the Interior, 1988.

United Kingdom Accreditation Service. *Guidance on Water Matrices Definitions for Sampling and Testing to ISO/IEC 17025*. United Kingdom, 2019.

Vasudevan, Damodaran M.; Sreekumari, S. *Texto de Bioquímica para Estudiantes de Medicina*. JP Medical Ltd, 2012. p. 469-480. ISBN 978-607-00-4120-4

VIM, I. S. O. *International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)*. International Organization, 2004, vol. 2004, p. 09-14.

Winter, Thomas C., et al. *Ground water and surface water: a single resource*. DIANE Publishing Inc., 1998. p-2-8. ISBN 0-607-89339-7.

Williams, Alex. Principles of the EURACHEM/CITAC guide “Use of uncertainty information in compliance assessment”. Accreditation and quality assurance, 2008, vol. 13, no 11, p. 633-638.

Wmo, U. International glossary of hydrology. 2012. World Meteorological Organization Geneva.

World Health Organization, et al. Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition. 2017. p. 8-20. ISBN 978-92-4-154995-0.

Zhou, H.; Smith, Daniel W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering and Science, 2002, vol. 1, no 4, p. 247-264.

Apendices

Apéndice A. Datos de las curvas de calibración junto con su duplicado para fósforo reactivo disuelto

CURVA 1					
#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,059	0,058	0,059	0,059
2	0.05	0,084	0,083	0,085	0,084
3	0.15	0,155	0,155	0,155	0,155
4	0.30	0,252	0,251	0,252	0,252
5	0.60	0,443	0,440	0,440	0,441
6	1.00	0,695	0,694	0,695	0,695

CURVA 1 DUPLICADO					
#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,058	0,058	0,059	0,058
2	0.05	0,084	0,085	0,086	0,085
3	0.15	0,154	0,154	0,155	0,154
4	0.30	0,253	0,251	0,252	0,252
5	0.60	0,445	0,445	0,445	0,445
6	1.00	0,694	0,696	0,696	0,695

CURVA 2					
#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,058	0,058	0,058	0,058
2	0.05	0,089	0,089	0,088	0,089
3	0.15	0,155	0,152	0,155	0,154
4	0.30	0,250	0,249	0,248	0,249
5	0.60	0,445	0,445	0,445	0,445
6	1.00	0,699	0,698	0,699	0,699

CURVA 2 DUPLICADO					
#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,058	0,058	0,058	0,058
2	0.05	0,089	0,089	0,088	0,089
3	0.15	0,155	0,152	0,155	0,154
4	0.30	0,250	0,249	0,248	0,249
5	0.60	0,445	0,445	0,445	0,445

6	1.00	0,699	0,698	0,699	0,699
CURVA 3					
#punto	mg P04/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,060	0,061	0,061	0,061
2	0.05	0,093	0,092	0,092	0,092
3	0.15	0,153	0,154	0,154	0,154
4	0.30	0,252	0,253	0,253	0,253
5	0.60	0,446	0,448	0,447	0,447
6	1.00	0,693	0,692	0,690	0,692
CURVA 3 DUPLICADO					
#punto	mg P04/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,060	0,061	0,062	0,061
2	0.05	0,090	0,090	0,090	0,090
3	0.15	0,153	0,152	0,152	0,152
4	0.30	0,250	0,250	0,250	0,250
5	0.60	0,447	0,448	0,447	0,447
6	1.00	0,690	0,690	0,691	0,690

Apéndice B. Cálculos de las correlaciones de las curvas de calibración para fósforo reactivo disuelto

CORRELACIONES											
#punto	xi	yi	ŷi	residuo (yi-ŷi)	residuo (yi-ŷi)^2	(xi-xprom)^2	(yi-yprom)^2	(xi-xprom)*(yi-yprom)	VARIANZA (v)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)	COEFICIENTE DE VARIACIÓN (CV) RSD
1	0,00	0,059	0,058	0,000	0,0000000	0,123	0,050	0,078	0,005	0,072	0,269
2	0,00	0,058	0,058	-0,001	0,0000005	0,123	0,050	0,078			
3	0,00	0,061	0,058	0,002	0,0000059	0,123	0,049	0,077			
4	0,05	0,085	0,090	-0,006	0,0000340	0,090	0,039	0,059	0,000	0,011	0,105
5	0,05	0,089	0,090	-0,002	0,0000034	0,090	0,037	0,058			
6	0,05	0,091	0,090	0,001	0,0000007	0,090	0,036	0,057			
7	0,15	0,155	0,154	0,000	0,0000002	0,040	0,016	0,025	0,012	0,111	0,334
8	0,15	0,154	0,154	0,000	0,0000000	0,040	0,016	0,026			
9	0,15	0,153	0,154	-0,001	0,0000014	0,040	0,017	0,026			
10	0,30	0,252	0,250	0,002	0,0000034	0,003	0,001	0,002	0,087	0,295	0,543
11	0,30	0,249	0,250	-0,001	0,0000018	0,003	0,001	0,002			

12	0,30	0,251	0,250	0,001	0,0000018	0,003	0,001	0,002			
13	0,60	0,443	0,442	0,001	0,0000020	0,063	0,026	0,040	0,439	0,663	0,814
14	0,60	0,445	0,442	0,003	0,0000095	0,063	0,026	0,041			
15	0,60	0,447	0,442	0,006	0,0000311	0,063	0,027	0,041			
16	1,00	0,695	0,697	-0,002	0,0000042	0,423	0,171	0,268	1,328	1,152	1,074
17	1,00	0,699	0,697	0,002	0,0000038	0,423	0,174	0,271			
18	1,00	0,691	0,697	-0,006	0,0000366	0,423	0,167	0,266			
Σ	6,300	5,075	5,075	0,000	0,000	2,220	0,906	1,418	1,872	2,305	3,138

Apéndice C. Datos tomados según el lote de los LFB, muestras y LFM para fósforo reactivo disuelto

FÓSFORO REACTIVO DISUELTO										
	Lote	#	Lecturas			PROMEDIO Abs	FD	Concentración medida		
			Lec 1	Lec 2	Lec 3					
BK BLANCO DE REACTIVOS	1	1	0,060	0,059	0,058	0,059	1	0,001		
		2	0,058	0,057	0,057	0,057	1	-0,002		
	2	3	0,058	0,058	0,058	0,058	1	0,000		
		4	0,061	0,060	0,060	0,060	1	0,004		
	3	5	0,058	0,058	0,058	0,058	1	0,000		
		6	0,058	0,057	0,058	0,058	1	-0,001		
	4	7	0,058	0,058	0,058	0,058	1	0,000		
		8	0,058	0,057	0,057	0,057	1	-0,001		
	5	9	0,061	0,060	0,060	0,060	1	0,004		
		10	0,058	0,058	0,058	0,058	1	0,000		
	6	11	0,060	0,062	0,062	0,061	1	0,005		
		12	0,061	0,060	0,059	0,060	1	0,003		
Blanco fortificado (Estándar 1) Estándar de Concentración Baja (0,05 mg-PO₄³⁻ – P/L)	1	1	0,087	0,088	0,088	0,088	1	0,046		
		2	0,088	0,088	0,088	0,088	1	0,046		
	2	3	0,088	0,088	0,088	0,088	1	0,046		
		4	0,088	0,088	0,089	0,088	1	0,047		
	3	5	0,090	0,090	0,090	0,090	1	0,049		
		6	0,091	0,091	0,091	0,091	1	0,051		
	4	7	0,092	0,092	0,093	0,092	1	0,053		
		8	0,091	0,093	0,092	0,092	1	0,053		
	5	9	0,090	0,090	0,090	0,090	1	0,049		
		10	0,091	0,091	0,091	0,091	1	0,051		
	6	11	0,089	0,088	0,088	0,088	1	0,047		
		12	0,090	0,088	0,088	0,089	1	0,047		
Blanco fortificado (Estándar 1.1) Estándar de Concentración Media-Baja	1	1	0,105	0,105	0,105	0,105	1	0,073		
		2	0,105	0,103	0,103	0,104	1	0,071		
	2	3	0,103	0,104	0,104	0,104	1	0,071		
		4	0,103	0,103	0,103	0,103	1	0,070		
	3	5	0,107	0,108	0,108	0,108	1	0,077		
		6	0,109	0,108	0,109	0,109	1	0,079		
	4	7	0,105	0,106	0,105	0,105	1	0,073		
		8	0,106	0,104	0,103	0,104	1	0,072		

(0,075 mg-PO₄³⁻ – P/L)	5	9	0,104	0,104	0,104	0,104	1	0,071	
		10	0,105	0,105	0,105	0,105	1	0,073	
	6	11	0,103	0,105	0,103	0,104	1	0,071	
		12	0,106	0,105	0,105	0,105	1	0,073	
Blanco fortificado (Estándar 2) Estándar de Concentración Media (aprox. El 50% del rango de trabajo)	1	1	0,378	0,379	0,380	0,379	1	0,50	
		2	0,380	0,381	0,382	0,381	1	0,51	
	2	3	0,360	0,360	0,360	0,360	1	0,47	
		4	0,352	0,353	0,354	0,353	1	0,46	
	3	5	0,366	0,366	0,366	0,366	1	0,48	
		6	0,367	0,368	0,368	0,368	1	0,48	
	4	7	0,386	0,385	0,386	0,386	1	0,51	
		8	0,384	0,384	0,384	0,384	1	0,51	
	5	9	0,370	0,371	0,372	0,371	1	0,49	
		10	0,373	0,372	0,371	0,372	1	0,49	
	(0,50 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	11	0,360	0,361	0,362	0,361	1	0,47
			12	0,362	0,361	0,362	0,362	1	0,47
Blanco fortificado (Estándar 3) Estándar de Concentración Alta (aprox. el 80-90% del rango de trabajo)	1	1	0,589	0,590	0,591	0,590	1	0,83	
		2	0,595	0,595	0,596	0,595	1	0,84	
	2	3	0,614	0,615	0,615	0,615	1	0,87	
		4	0,598	0,598	0,598	0,598	1	0,84	
	3	5	0,598	0,599	0,599	0,599	1	0,85	
		6	0,605	0,602	0,602	0,603	1	0,85	
	4	7	0,614	0,615	0,615	0,615	1	0,87	
		8	0,598	0,598	0,598	0,598	1	0,84	
	5	9	0,580	0,583	0,583	0,582	1	0,82	
		10	0,580	0,581	0,582	0,581	1	0,82	
	(0,90 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	11	0,612	0,613	0,613	0,613	1	0,87
			12	0,615	0,615	0,614	0,615	1	0,87
Blanco fortificado (Estándar 4) Estándar de Concentración Máxima	1	1	0,690	0,688	0,688	0,689	1	0,99	
		2	0,704	0,701	0,700	0,702	1	1,01	
	2	3	0,707	0,706	0,705	0,706	1	1,01	
		4	0,700	0,700	0,699	0,700	1	1,00	
	3	5	0,689	0,690	0,690	0,690	1	0,99	
		6	0,688	0,700	0,701	0,696	1	1,00	
	4	7	0,675	0,675	0,677	0,676	1	0,97	
		8	0,680	0,679	0,679	0,679	1	0,97	
	5	9	0,700	0,700	0,700	0,700	1	1,00	
		10	0,676	0,676	0,677	0,676	1	0,97	
	(1,00 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	11	0,678	0,678	0,678	0,678	1	0,97
			12	0,680	0,681	0,682	0,681	1	0,97
Muestra rutinaria M1 (Agua natural superficial)	1	1	0,160	0,161	0,160	0,160	1	0,160	
		2	0,160	0,158	0,158	0,159	1	0,157	
	2	3	0,159	0,159	0,159	0,159	1	0,158	
		4	0,158	0,158	0,157	0,158	1	0,155	
	3	5	0,161	0,161	0,161	0,161	1	0,161	
		6	0,162	0,162	0,163	0,162	1	0,163	
	4	7	0,158	0,158	0,159	0,158	1	0,156	
		8	0,158	0,158	0,157	0,158	1	0,155	
	5	9	0,160	0,160	0,160	0,160	1	0,159	
		10	0,161	0,162	0,162	0,162	1	0,162	
	6	11	0,160	0,162	0,162	0,161	1	0,161	
		12	0,160	0,158	0,159	0,159	1	0,158	
1	1	0,271	0,270	0,268	0,270	1	0,33		

FORTIFICADO Muestra rutinaria M1 (Agua natural superficial)	2	2	0,270	0,270	0,271	0,270	1	0,33	
		3	0,245	0,247	0,245	0,246	1	0,29	
	3	4	0,250	0,245	0,250	0,248	1	0,30	
		5	0,272	0,274	0,284	0,277	1	0,34	
	4	6	0,276	0,277	0,278	0,277	1	0,34	
		7	0,260	0,261	0,262	0,261	1	0,32	
	5	8	0,255	0,257	0,257	0,256	1	0,31	
		9	0,273	0,271	0,272	0,272	1	0,33	
	6	10	0,273	0,273	0,273	0,273	1	0,34	
		11	0,275	0,275	0,277	0,276	1	0,34	
			12	0,270	0,270	0,271	0,270	1	0,33
	Muestra rutinaria M2 (Agua residual doméstica)	1	1	0,293	0,293	0,293	0,293	4	1,47
2			0,292	0,292	0,291	0,292	4	1,46	
2		3	0,272	0,271	0,272	0,272	4	1,34	
		4	0,273	0,273	0,273	0,273	4	1,34	
3		5	0,269	0,268	0,268	0,268	4	1,31	
		6	0,269	0,270	0,269	0,269	4	1,32	
4		7	0,257	0,258	0,259	0,258	4	1,25	
		8	0,256	0,255	0,256	0,256	4	1,24	
5		9	0,260	0,260	0,260	0,260	4	1,26	
		10	0,261	0,261	0,261	0,261	4	1,27	
6		11	0,280	0,280	0,280	0,280	4	1,39	
		12	0,281	0,282	0,282	0,282	4	1,40	
FORTIFICADO Muestra rutinaria M2 (Agua residual doméstica)	1	1	0,361	0,361	0,361	0,361	4	1,90	
		2	0,362	0,360	0,362	0,361	4	1,90	
	2	3	0,376	0,377	0,378	0,377	4	2,00	
		4	0,378	0,379	0,379	0,379	4	2,01	
	3	5	0,380	0,381	0,382	0,381	4	2,02	
		6	0,380	0,380	0,380	0,380	4	2,01	
	4	7	0,379	0,378	0,378	0,378	4	2,00	
		8	0,375	0,375	0,375	0,375	4	1,98	
	5	9	0,359	0,358	0,359	0,359	4	1,88	
		10	0,380	0,382	0,382	0,381	4	2,02	
	6	11	0,365	0,366	0,366	0,366	4	1,92	
		12	0,367	0,368	0,368	0,368	4	1,94	
Muestra rutinaria M3 (Agua residual NO doméstica)	1	1	0,317	0,317	0,317	0,317	1	0,405	
		2	0,316	0,317	0,317	0,317	1	0,404	
	2	3	0,321	0,321	0,32	0,321	1	0,411	
		4	0,322	0,321	0,32	0,321	1	0,411	
	3	5	0,319	0,321	0,32	0,320	1	0,410	
		6	0,321	0,321	0,321	0,321	1	0,411	
	4	7	0,321	0,32	0,320	0,320	1	0,410	
		8	0,321	0,321	0,322	0,321	1	0,412	
	5	9	0,319	0,321	0,320	0,320	1	0,410	
		10	0,321	0,321	0,321	0,321	1	0,411	
	6	11	0,319	0,321	0,32	0,320	1	0,410	
		12	0,322	0,321	0,32	0,321	1	0,411	
FORTIFICADO Muestra rutinaria M3 (Agua residual NO doméstica)	1	1	0,503	0,505	0,505	0,504	1	0,70	
		2	0,505	0,507	0,508	0,507	1	0,70	
	2	3	0,489	0,489	0,491	0,490	1	0,68	
		4	0,493	0,493	0,493	0,493	1	0,68	
	3	5	0,503	0,503	0,503	0,503	1	0,70	

	6	0,500	0,501	0,502	0,501	1	0,69
	7	0,489	0,490	0,491	0,490	1	0,68
4	8	0,492	0,493	0,493	0,493	1	0,68
	9	0,517	0,516	0,515	0,516	1	0,72
5	10	0,517	0,516	0,516	0,516	1	0,72
	11	0,519	0,517	0,517	0,518	1	0,72
6	12	0,518	0,518	0,517	0,518	1	0,72
<hr/>							
	1	0,056	0,057	0,056	0,056	1	-0,003
	2	0,057	0,057	0,057	0,057	1	-0,002
	3	0,060	0,061	0,059	0,060	1	0,003
Muestra rutinaria M4 (AGUA TRATADA; (Agua potable y/o Piscina))	4	0,060	0,060	0,061	0,060	1	0,003
	5	0,062	0,060	0,061	0,061	1	0,004
	6	0,061	0,059	0,062	0,061	1	0,004
	7	0,059	0,059	0,059	0,059	1	0,001
	8	0,058	0,057	0,058	0,058	1	-0,001
	9	0,062	0,062	0,061	0,062	1	0,005
	10	0,062	0,062	0,061	0,062	1	0,005
	11	0,061	0,061	0,062	0,061	1	0,005
	12	0,060	0,061	0,061	0,061	1	0,004
<hr/>							
	1	0,371	0,370	0,371	0,371	1	0,49
	2	0,372	0,373	0,373	0,373	1	0,49
FORTIFICADO Muestra rutinaria M4 (AGUA TRATADA; (Agua potable y/o Piscina))	3	0,366	0,365	0,366	0,366	1	0,48
	4	0,372	0,371	0,372	0,372	1	0,49
	5	0,365	0,368	0,368	0,367	1	0,48
	6	0,369	0,370	0,371	0,370	1	0,49
	7	0,371	0,370	0,371	0,371	1	0,49
	8	0,372	0,373	0,372	0,372	1	0,49
	9	0,355	0,357	0,355	0,356	1	0,47
	10	0,366	0,366	0,366	0,366	1	0,48
	11	0,350	0,350	0,350	0,350	1	0,46
	12	0,352	0,352	0,352	0,352	1	0,46

Apéndice D. Datos para preparar la matriz fortificada de laboratorio según muestra

Concentración adicionada a M1 (CA1)	0,15	mg PO ₄ ³⁻ - P/L
Adición muestra M1		
[] Solución madre del patrón (SM)	50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL	200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL	0,6	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,00
% Recuperación		
Fósforo reactivo disuelto mg-PO ₄ ³⁻ - P/L)	0,1588	70 130
% Recuperación Min.	111,3	Cumple Cumple

Concentración adicionada a M2 (CA2)		0,60	mg PO ₄ ³⁻ – P/L
Adición muestra M2			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		2,4	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,01	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ – P/L)	1,3375	70	130
% Recuperación Min.	104,6	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M3 (CA3)		0,30	mg PO ₄ ³⁻ – P/L
Adición muestra M3			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		1,2	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,01	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ – P/L)	0,4097	70	130
% Recuperación Min.	96,0	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M4 (CA4)		0,50	mg PO ₄ ³⁻ – P/L
Adición muestra M4			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		2,0	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,01	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ – P/L)	0,0024	70	130
% Recuperación Min.	95,7	Cumple	Cumple

Apéndice E. Datos de las curvas de calibración junto con su duplicado para fósforo total.

CURVA 1		
#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA

		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,062	0,062	0,061	0,062
2	0.05	0,090	0,090	0,091	0,090
3	0.15	0,163	0,163	0,167	0,164
4	0.30	0,253	0,253	0,252	0,253
5	0.60	0,436	0,435	0,435	0,435
6	1.00	0,670	0,667	0,668	0,668

CURVA 1 DUPLICADO

#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			PROM ABS
		ABS1	ABS1	ABS1	
1	0.00	0,059	0,058	0,058	0,058
2	0.05	0,092	0,090	0,091	0,091
3	0.15	0,167	0,164	0,165	0,165
4	0.30	0,251	0,252	0,250	0,251
5	0.60	0,435	0,436	0,436	0,436
6	1.00	0,671	0,668	0,669	0,669

CURVA 2

#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			PROM ABS
		ABS1	ABS1	ABS1	
1	0.00	0,058	0,058	0,058	0,058
2	0.05	0,097	0,096	0,097	0,097
3	0.15	0,160	0,161	0,162	0,161
4	0.30	0,257	0,258	0,257	0,257
5	0.60	0,435	0,432	0,434	0,434
6	1.00	0,670	0,670	0,671	0,670

CURVA 2 DUPLICADO

#punto	mg P04-P/L	ABSORBANCIA			PROM ABS
		ABS1	ABS1	ABS1	
1	0.00	0,058	0,060	0,058	0,059
2	0.05	0,097	0,095	0,097	0,096
3	0.15	0,159	0,160	0,160	0,160
4	0.30	0,257	0,257	0,257	0,257
5	0.60	0,435	0,431	0,434	0,433
6	1.00	0,671	0,672	0,671	0,671

CURVA 3

#punto	mg P04/L	ABSORBANCIA			PROM ABS
		ABS1	ABS1	ABS1	
1	0.00	0,058	0,059	0,059	0,059
2	0.05	0,089	0,089	0,089	0,089

3	0.15	0,160	0,160	0,166	0,162
4	0.30	0,250	0,255	0,253	0,253
5	0.60	0,430	0,432	0,431	0,431
6	1.00	0,669	0,670	0,667	0,669
CURVA 3 DUPLICADO					
#punto	mg P04/L	ABSORBANCIA			
		ABS1	ABS1	ABS1	PROM ABS
1	0.00	0,058	0,061	0,059	0,059
2	0.05	0,090	0,090	0,090	0,090
3	0.15	0,164	0,164	0,165	0,164
4	0.30	0,257	0,258	0,257	0,257
5	0.60	0,432	0,433	0,435	0,433
6	1.00	0,670	0,671	0,674	0,672

Apéndice F. Cálculos de las correlaciones de las curvas de calibración para fósforo reactivo disuelto

CORRELACIONES												
#punto	xi	yi	ŷi	residuo (yi-ŷi)	residuo (yi-ŷi) ²	(xi- xprom) ²	(yi- yprom) ²	(xi- xprom)*(yi- yprom)	VARIANZA (v)	DESVIACIÓN ESTANDAR (S)	COEFICIENTE DE VARIACIÓN (CV) RSD	
1	0	0,060	0,06571	-0,00571	0,00003	0,12250	0,04783	0,07655				
2	0	0,058	0,06571	-0,00771	0,00006	0,12250	0,04871	0,07725	0,000001	0,00102	0,0018	
3	0	0,059	0,06571	-0,00704	0,00005	0,12250	0,04842	0,07701				
4	0,05	0,091	0,09614	-0,00547	0,00003	0,09000	0,03536	0,05641				
5	0,05	0,097	0,09614	0,00036	0,00000	0,09000	0,03320	0,05466	0,000014	0,00375	0,0153	
6	0,05	0,090	0,09614	-0,00664	0,00004	0,09000	0,03580	0,05676				
7	0,15	0,165	0,15699	0,00784	0,00006	0,04000	0,01297	0,02277				
8	0,15	0,160	0,15699	0,00334	0,00001	0,04000	0,01401	0,02367	0,000005	0,00228	0,0032	
9	0,15	0,163	0,15699	0,00617	0,00004	0,04000	0,01335	0,02311				
10	0,3	0,252	0,24828	0,00355	0,00001	0,00250	0,00072	0,00134				
11	0,3	0,257	0,24828	0,00889	0,00008	0,00250	0,00046	0,00108	0,000007	0,00268	0,0028	
12	0,3	0,255	0,24828	0,00672	0,00005	0,00250	0,00056	0,00119				
13	0,6	0,436	0,43085	0,00465	0,00002	0,06250	0,02458	0,03920				
14	0,6	0,434	0,43085	0,00265	0,00001	0,06250	0,02396	0,03870	0,000003	0,00168	0,0006	
15	0,6	0,432	0,43085	0,00132	0,00000	0,06250	0,02355	0,03836				
16	1	0,669	0,67428	-0,00544	0,00003	0,42250	0,15220	0,25358	0,000001	0,00103	0,0002	
17	1	0,671	0,67428	-0,00344	0,00001	0,42250	0,15376	0,25488				

18	1	0,670	0,67428	-0,00404	0,00002	0,42250	0,15329	0,25449			
Σ	6,3	5,017	5,01673	0,00000	0,00055	2,22000	0,82275	1,35103	0,0000313	0,0124300	0,0238230

Apéndice G. Datos tomados según el lote de los LFB, muestras y LFM para fósforo reactivo disuelto

FÓSFORO REACTIVO DISUELTO								
	Lote	# Réplica	Lecturas			PROMEDIO Abs	FD	Concentración medida
			Lec 1	Lec 2	Lec 3			
BK BLANCO DE REACTIVOS	1	1	0,062	0,062	0,062	0,062	1	-0,006
		2	0,058	0,062	0,063	0,061	1	-0,008
	2	3	0,062	0,062	0,062	0,062	1	-0,006
		4	0,065	0,066	0,065	0,065	1	0,000
	3	5	0,062	0,062	0,062	0,062	1	-0,006
		6	0,062	0,062	0,062	0,062	1	-0,006
	4	7	0,062	0,060	0,062	0,061	1	-0,007
		8	0,066	0,065	0,065	0,065	1	0,000
	5	9	0,060	0,061	0,061	0,061	1	-0,008
		10	0,062	0,061	0,060	0,061	1	-0,008
	6	11	0,062	0,060	0,062	0,061	1	-0,007
		12	0,066	0,065	0,065	0,065	1	0,000
Blanco fortificado (Estándar 1) Estándar de Concentración Baja (0,05 mg-PO₄³⁻ – P/L)	1	1	0,095	0,094	0,095	0,095	1	0,048
		2	0,096	0,095	0,095	0,095	1	0,049
	2	3	0,097	0,095	0,096	0,096	1	0,050
		4	0,094	0,095	0,095	0,095	1	0,048
	3	5	0,093	0,092	0,091	0,092	1	0,043
		6	0,093	0,092	0,093	0,093	1	0,044
	4	7	0,097	0,097	0,096	0,097	1	0,051
		8	0,096	0,094	0,095	0,095	1	0,048
	5	9	0,095	0,098	0,097	0,097	1	0,051
		10	0,098	0,098	0,097	0,098	1	0,053
	6	11	0,095	0,096	0,096	0,096	1	0,049
		12	0,094	0,095	0,094	0,094	1	0,047
Blanco fortificado (Estándar 1.1) Estándar de Concentración Media-Baja (0,075 mg-PO₄³⁻ – P/L)	1	1	0,114	0,113	0,114	0,114	1	0,079
		2	0,115	0,115	0,115	0,115	1	0,081
	2	3	0,113	0,112	0,110	0,112	1	0,076
		4	0,110	0,109	0,110	0,110	1	0,072
	3	5	0,109	0,108	0,109	0,109	1	0,071
		6	0,108	0,109	0,109	0,109	1	0,071
	4	7	0,110	0,111	0,110	0,110	1	0,073
		8	0,110	0,112	0,111	0,111	1	0,075
	5	9	0,109	0,109	0,109	0,109	1	0,071
		10	0,110	0,110	0,110	0,110	1	0,073
	6	11	0,113	0,114	0,115	0,114	1	0,080
		12	0,114	0,113	0,114	0,114	1	0,079
Blanco fortificado (Estándar 2) Estándar de Concentración	1	1	0,381	0,382	0,383	0,382	1	0,520
		2	0,384	0,384	0,384	0,384	1	0,523
	2	3	0,355	0,356	0,357	0,356	1	0,477
		4	0,358	0,359	0,360	0,359	1	0,482
	3	5	0,344	0,346	0,346	0,345	1	0,460

Media (aprox. El 50% del rango de trabajo)	4	6	0,350	0,350	0,350	0,350	1	0,467
		7	0,353	0,352	0,352	0,352	1	0,471
		8	0,351	0,351	0,350	0,351	1	0,468
		9	0,375	0,376	0,377	0,376	1	0,510
		10	0,378	0,379	0,380	0,379	1	0,515
		11	0,377	0,378	0,379	0,378	1	0,513
(0,50 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	12	0,380	0,381	0,382	0,381	1	0,518
		1	1	0,613	0,612	0,613	0,613	1
Blanco fortificado (Estándar 3) Estándar de Concentración Alta (aprox. el 80- 90% del rango de trabajo)	2	2	0,611	0,612	0,611	0,611	1	0,897
		3	0,609	0,606	0,604	0,606	1	0,888
		4	0,599	0,598	0,598	0,598	1	0,875
		5	0,594	0,593	0,593	0,593	1	0,867
		6	0,592	0,592	0,591	0,592	1	0,864
		7	0,600	0,599	0,599	0,599	1	0,877
		8	0,589	0,590	0,592	0,590	1	0,862
		9	0,599	0,599	0,598	0,599	1	0,876
		10	0,594	0,593	0,593	0,593	1	0,867
		11	0,601	0,602	0,604	0,602	1	0,882
(0,90 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	12	0,603	0,600	0,601	0,601	1	0,880
		1	1	0,652	0,653	0,654	0,653	1
Blanco fortificado (Estándar 4) Estándar de Concentración Máxima	2	2	0,655	0,655	0,657	0,656	1	0,969
		3	0,657	0,657	0,658	0,657	1	0,972
		4	0,660	0,661	0,660	0,660	1	0,977
		5	0,662	0,662	0,662	0,662	1	0,980
		6	0,665	0,665	0,666	0,665	1	0,985
		7	0,650	0,652	0,650	0,651	1	0,961
		8	0,653	0,653	0,655	0,654	1	0,966
		9	0,664	0,665	0,660	0,663	1	0,981
		10	0,667	0,667	0,665	0,666	1	0,987
		11	0,670	0,671	0,670	0,670	1	0,993
(1,00 mg-PO₄³⁻ – P/L)	6	12	0,672	0,673	0,672	0,672	1	0,997
		1	1	0,110	0,110	0,110	0,110	1
Muestra rutinaria M1 (Agua natural superficial)	3	2	0,108	0,109	0,110	0,109	1	0,071
		3	0,119	0,116	0,117	0,117	1	0,085
		4	0,119	0,118	0,117	0,118	1	0,086
		5	0,119	0,118	0,117	0,118	1	0,086
		6	0,115	0,117	0,116	0,116	1	0,083
		7	0,113	0,113	0,112	0,113	1	0,077
		8	0,112	0,110	0,110	0,111	1	0,074
		9	0,120	0,120	0,120	0,120	1	0,089
		10	0,121	0,117	0,118	0,119	1	0,087
		11	0,114	0,115	0,116	0,115	1	0,081
		12	0,117	0,118	0,119	0,118	1	0,086
		FORTIFICADO Muestra rutinaria M1 (Agua natural superficial)	2	1	0,164	0,165	0,166	0,165
2	0,162			0,161	0,160	0,161	1	0,157
3	0,175			0,172	0,173	0,173	1	0,177
4	0,172			0,175	0,173	0,173	1	0,177
5	0,174			0,173	0,173	0,173	1	0,177
6	0,173			0,172	0,171	0,172	1	0,175
7	0,173			0,172	0,173	0,173	1	0,176
8	0,169			0,170	0,168	0,169	1	0,170
9	0,173			0,173	0,174	0,173	1	0,177
10	0,174			0,175	0,174	0,174	1	0,179

	6	11	0,165	0,166	0,168	0,166	1	0,165
		12	0,169	0,166	0,168	0,168	1	0,168
Muestra rutinaria M2 (Agua residual doméstica)	1	1	0,360	0,361	0,362	0,361	4	1,94
		2	0,369	0,366	0,368	0,368	4	1,98
	2	3	0,383	0,386	0,382	0,384	4	2,09
		4	0,385	0,387	0,388	0,387	4	2,11
	3	5	0,377	0,378	0,377	0,377	4	2,05
		6	0,379	0,380	0,380	0,380	4	2,06
	4	7	0,385	0,384	0,389	0,386	4	2,11
		8	0,377	0,378	0,379	0,378	4	2,05
	5	9	0,380	0,381	0,382	0,381	4	2,07
		10	0,381	0,383	0,384	0,383	4	2,08
	6	11	0,369	0,370	0,372	0,370	4	2,00
		12	0,373	0,375	0,376	0,375	4	2,03
FORTIFICADO Muestra rutinaria M2 (Agua residual doméstica)	1	1	0,550	0,449	0,449	0,483	4	2,74
		2	0,550	0,449	0,449	0,483	4	2,74
	2	3	0,544	0,544	0,543	0,544	4	3,14
		4	0,543	0,542	0,545	0,543	4	3,14
	3	5	0,550	0,550	0,449	0,516	4	2,96
		6	0,530	0,530	0,530	0,530	4	3,05
	4	7	0,550	0,449	0,449	0,483	4	2,74
		8	0,550	0,449	0,449	0,483	4	2,74
	5	9	0,535	0,533	0,536	0,535	4	3,08
		10	0,537	0,538	0,539	0,538	4	3,10
	6	11	0,540	0,541	0,544	0,542	4	3,13
		12	0,545	0,543	0,543	0,544	4	3,14
Muestra rutinaria M3 (Agua residual NO doméstica)	1	1	0,259	0,26	0,261	0,260	1	0,319
		2	0,268	0,265	0,267	0,267	1	0,330
	2	3	0,282	0,285	0,281	0,283	1	0,357
		4	0,284	0,286	0,287	0,286	1	0,362
	3	5	0,289	0,289	0,29	0,289	1	0,368
		6	0,288	0,287	0,287	0,287	1	0,364
	4	7	0,284	0,283	0,288	0,285	1	0,360
		8	0,276	0,277	0,278	0,277	1	0,347
	5	9	0,279	0,28	0,281	0,280	1	0,352
		10	0,28	0,282	0,283	0,282	1	0,355
	6	11	0,268	0,269	0,271	0,269	1	0,335
		12	0,272	0,274	0,275	0,274	1	0,342
FORTIFICADO Muestra rutinaria M3 (Agua residual NO doméstica)	1	1	0,457	0,458	0,459	0,458	1	0,645
		2	0,460	0,462	0,460	0,461	1	0,649
	2	3	0,430	0,431	0,432	0,431	1	0,600
		4	0,435	0,437	0,434	0,435	1	0,607
	3	5	0,470	0,472	0,471	0,471	1	0,666
		6	0,449	0,450	0,452	0,450	1	0,632
	4	7	0,468	0,468	0,468	0,468	1	0,661
		8	0,469	0,468	0,468	0,468	1	0,662
	5	9	0,434	0,432	0,435	0,434	1	0,605
		10	0,467	0,466	0,465	0,466	1	0,658
	6	11	0,467	0,469	0,468	0,468	1	0,661
		12	0,444	0,442	0,442	0,443	1	0,619
1	1	0,062	0,061	0,063	0,062	1	-0,006	

Muestra rutinaria M4 (AGUA TRATADA; (Agua potable y/o Piscina))	2	2	0,063	0,059	0,059	0,060	1	-0,009
	2	3	0,071	0,059	0,062	0,064	1	-0,003
		4	0,061	0,063	0,063	0,062	1	-0,005
	3	5	0,060	0,062	0,059	0,060	1	-0,009
		6	0,061	0,062	0,059	0,061	1	-0,008
	4	7	0,060	0,062	0,061	0,061	1	-0,008
		8	0,062	0,060	0,059	0,060	1	-0,009
	5	9	0,062	0,060	0,061	0,061	1	-0,008
		10	0,060	0,060	0,059	0,060	1	-0,010
	6	11	0,062	0,062	0,061	0,062	1	-0,006
		12	0,061	0,062	0,063	0,062	1	-0,006
	FORTIFICADO Muestra rutinaria M4 (AGUA TRATADA; (Agua potable y/o Piscina))	1	1	0,355	0,356	0,357	0,356	1
2			0,349	0,348	0,349	0,349	1	0,465
2		3	0,362	0,363	0,362	0,362	1	0,487
		4	0,365	0,366	0,366	0,366	1	0,493
3		5	0,350	0,352	0,351	0,351	1	0,469
		6	0,348	0,348	0,349	0,348	1	0,464
4		7	0,355	0,356	0,357	0,356	1	0,477
		8	0,349	0,350	0,352	0,350	1	0,468
5		9	0,359	0,360	0,360	0,360	1	0,483
		10	0,362	0,363	0,362	0,362	1	0,487
6		11	0,357	0,355	0,356	0,356	1	0,477
		12	0,355	0,356	0,356	0,356	1	0,477

Apéndice H. Datos para preparar la matriz fortificada de laboratorio según muestra

Concentración adicionada a M1 (CA1)		0,08	mg PO ₄ ³⁻ - P/L
Adición muestra M1			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		0,3	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,00	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO ₄ ³⁻ - P/L)	0,082	70	130
% Recuperación Min.	90	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M2 (CA2)		0,90	mg PO ₄ ³⁻ - P/L
Adición muestra M2			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		3,6	Cumple

FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,02	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ - P/L)	2,049	70	130
% Recuperación Min.	90	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M3 (CA3)		0,30	mg PO ₄ ³⁻ - P/L
Adición muestra M3			
[] Solución madre del patrón (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		1,2	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,01	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ - P/L)	0,349	70	130
% Recuperación Min.	90	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M4 (CA4)		0,50	mg PO ₄ ³⁻ - P/L
Adición muestra M4			
[] Solución madre del patron (SM)		50	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. mL		200	
Volumen patrón a adicionar (v) mL		2,0	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM		1,01	
% Recuperación			
Fósforo reactivo disuelto (mg- PO₄³⁻ - P/L)	-0,007	70	130
% Recuperación Min.	90	Cumple	Cumple