

Validación del método hierro total bajo el SM 3500-Fe B en matrices de agua en la empresa

Control y Gestión Ambiental S.A.S.

Lynette Dayana Hernández Basto

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Modalidad: práctica empresarial

Director

Fabián Alirio Ríos Angarita

Dr. en Química

Codirector

Víctor Manuel González García

Ingeniero Biotecnología

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mis padres Lynette y Jorge quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de la fortaleza y valentía, de enfrentar las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

Mi hermana Jessica por su apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento mientras también cursaba su carrera, gracias. A toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron creer en mí y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas, celebrando mis logros y aspiraciones.

Agradecimientos

Mi profundo agradecimiento a todos los miembros de la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S., por permitirme realizar todo el proceso investigativo en su establecimiento.

De igual manera, expreso mi agradecimiento a los docentes de la Universidad Industrial de Santander, por entregar sus conocimientos y experiencias, quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos hicieron que pueda crecer día a día como profesional, gracias a cada uno de ustedes por crear un legado y formar mejores profesionales en el país.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Marco teórico	15
1.1 Generalidades del agua	15
1.1.1 Agua natural: tipos y composición	15
1.1.2 Agua potable	17
1.2 Contaminación del agua.....	18
1.2.1 Contaminación natural	18
1.2.2 Contaminación antropogénica	18
1.2.3 Problemas causados por la presencia de hierro en agua	19
1.3 Generalidades del hierro	19
1.3.1 Técnicas de análisis de hierro	20
1.4 Validación y verificación del método	23
1.4.1 Especificidad y exactitud	23
1.4.2 Índice de demostración de capacidad (IDC).....	23
1.4.3 Límite de detección (LDD).....	24
1.4.4 Límite de cuantificación LMC.....	24
1.4.5 Linealidad	25
1.4.6 Blanco Fortificado de Laboratorio LFB	29
1.4.7 Matriz Fortificada de Laboratorio LFM	30
1.4.8 Duplicado de LFM.....	30
1.4.9 Cartas de control	30

1.4.10 Incertidumbre.....	32
2. Objetivos.....	37
2.1 Objetivo General.....	37
2.2 Objetivos Específicos.....	37
3. Metodología.....	38
3.1 Etapa 1.....	38
3.1.1 Procedimiento de muestreo, recolección y preservación de muestras.....	38
3.1.2 Lotes de muestras.....	39
3.1.3 Equipos y material de laboratorio.....	39
3.1.4 Lavado de material.....	39
3.1.5 Reactivos.....	39
3.2 Etapa 2.....	40
3.2.1 Determinación límite de detección.....	40
3.2.2 Determinación límite de cuantificación.....	40
3.2.3 Linealidad.....	40
3.2.4 Soluciones estándar para construcción de la curva de calibración.....	41
3.2.5 Blancos y matrices fortificadas de laboratorio.....	42
3.2.6 Procedimiento de determinación de hierro total.....	43
4. Resultados y discusión.....	45
4.1 Curva de calibración.....	45
4.2 Curva de trabajo.....	46
4.3 Confirmación de linealidad.....	48
4.4 Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LMC).....	50

4.5 Lotes.....	51
4.6 Cartas de control	54
4.6.1 Carta de control de medias.....	54
4.6.2. Carta de control de rangos	55
4.7 Fuentes de incertidumbre.....	55
4.7.1 Especificación	56
4.7.2 Identificación	59
4.7.3 Combinación	61
5. Conclusiones.....	64
6. Recomendaciones	66
Referencias Bibliográficas	67
Apéndices.....	70

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Método de análisis</i>	38
Tabla 2 <i>Selección de la longitud de la trayectoria de la luz para diversas concentraciones de hierro</i>	41
Tabla 3 <i>Muestras de rutina</i>	43
Tabla 4 <i>Datos curva de Ringbom</i>	45
Tabla 5 <i>Datos de la curva de trabajo hierro total</i>	47
Tabla 6 <i>Criterios estadísticos para la confirmación de linealidad hierro total</i>	48
Tabla 7 <i>Test de homogeneidad de Cochran para hierro total</i>	49
Tabla 8 <i>Coefficiente de correlación hierro total</i>	49
Tabla 9 <i>Blancos de reactivo para LMD y LMC</i>	50
Tabla 10 <i>Evaluación de LMC para hierro total</i>	51
Tabla 11 <i>Datos de LFB para hierro total</i>	52
Tabla 12 <i>Datos de muestras de rutina y LFM para hierro total</i>	53

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Molécula de agua y puentes de hidrógeno (líneas punteadas)</i>	15
Figura 2 <i>El ciclo hidrológico global</i>	16
Figura 3 <i>Cambio de color en presencia de OH para ion hierro (II)</i>	21
Figura 4 <i>Cambio de color en presencia de OH para ion hierro (III)</i>	21
Figura 5 <i>Coefficiente de correlación lineal. (Miller, 2002)</i>	28
Figura 6 <i>Carta de control de medias. (Baird et al., 2017)</i>	31
Figura 7 <i>Diagrama causa y efecto de la incertidumbre. (Sandoval, 2010)</i>	33
Figura 8 <i>Factor de cobertura distribución rectangular</i>	34
Figura 9 <i>Factor de cobertura distribución triangular</i>	35
Figura 10 <i>a) Gráfico de la curva de calibración preliminar de 0.0-1.0 mg Fe/L y b) Curva de Ringbom</i>	46
Figura 11 <i>Gráfico curva de trabajo hierro total</i>	47
Figura 12 <i>Carta de control de medias para hierro total</i>	54
Figura 13 <i>Carta de control de rango para hierro total</i>	55
Figura 14 <i>Diagrama causa-efecto determinación de hierro total</i>	56
Figura 15 <i>Gráficos de contribución a la incertidumbre para M3, M4 y M5</i>	62

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Curvas de calibración y duplicados para hierro total.....	70
Apéndice B. Cálculos de correlación de las curvas de calibración para hierro total	72
Apéndice C. Blancos para la estimación del LDD y LDC	72
Apéndice D. Datos obtenidos lotes LFB.....	73
Apéndice E. Datos obtenidos muestras rutinarias y LFM	74
Apéndice F. Datos preparación LFM para las matrices.....	77

Glosario

ARD:	Agua Residual Doméstica
ARnD:	Agua Residual No Doméstica
LFB:	Blanco Fortificado de Laboratorio
CGA:	Control y Gestión Ambiental S.A.S.
CV:	Coeficiente de Variación
RPD:	Diferencia Porcentual Relativa
RSD:	Desviación Estándar Relativa
μc:	incertidumbre estándar combinada
μr:	incertidumbre estándar relativa
μx:	incertidumbre estándar
U:	incertidumbre expandida
IDC:	Índice de Demostración de Capacidad
IDEAM:	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales Internacional
LEC:	Laboratorios de Ensayo y Calibración
LAs:	Límites de Advertencia
LCs:	Límites de Control
LMC:	Límite de Cuantificación
LDD:	Límite de Detección
LFM:	Matriz Fortificada de Laboratorio
ISO/IEC:	Organización Internacional de Normalización/Comisión Electrotécnica

SGC: Sistema de Gestión de Calidad

SM: Standard Methods

Resumen

Título: Validación del método hierro total bajo el SM 3500-Fe B en matrices de agua en la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S. *

Autor: Lynette Dayana Hernández Basto**

Palabras Clave: validación, determinación de hierro total, método fenantrolina, matrices de agua, parámetros de desempeño analítico.

Descripción: El objetivo del presente estudio es validar el parámetro de hierro total bajo el SM 3500-Fe B en matrices de agua residual no doméstica, agua residual doméstica, agua natural (subterránea y superficial) y agua tratada (piscina y potable). Considerando la gran importancia en el cumplimiento de las normas, donde se establece un rango permisible para parámetros microbiológicos y fisicoquímicos como hierro total; por lo cual será necesario para la empresa documentar que los protocolos y metodologías establecidas generan resultados confiables.

Se implementa la metodología normalizada del SM 3500 Fe-B donde se usó un volumen final de muestra de 50 ml, paso óptico de 5 cm y longitud de onda de 510 nm, con el fin de conocer valores de concentración de hierro en matrices de laboratorio, muestras rutinarias y muestras fortificadas.

Para la validación se diseñó una curva de trabajo, desde una concentración 0.1-1.0 mg Fe/L, seguidamente se realizó la lectura de 10 blancos de reactivos utilizados para determinar los límites de detección y de cuantificación del método. Los análisis rutinarios de las muestras y sus fortificados se realizaron para seis diferentes matrices en un periodo de 6 días. Se calculó la precisión, exactitud, cartas de control, las cuales permiten tener un registro de la trazabilidad del método. Finalmente, se encontraron las contribuciones para la incertidumbre combinada y expandida.

* Trabajo de Grado en Química

*** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita. Doctor en Química. Codirector: Víctor Manuel González García. Ingeniero Biotecnólogo.

*

Abstract

Title: Validation of Total Iron Method according to the SM 3500 Fe-B in water arrays.in the Company Control y Gestión Ambiental S.A.S. *

Author(s): Lynette Dayana Hernández Basto⁵

Key Words: determination of total iron, phenanthroline method, water arrays, analytical performance parameters.

Description: The objective of this study is to validate the total iron parameter under SM 3500-Fe B in non-domestic wastewater, domestic wastewater, natural water (groundwater and surface water) and treated water (swimming pool and drinkable water). Considering the great importance of compliance with the standards, which establish a permissible range for microbiological and physicochemical parameters such as total iron, it will be necessary for the company to document that the established protocols and methodologies generate reliable results.

The standardized methodology of the SM 3500 Fe-B is implemented, using a final sample volume of 50 ml, an optical path length of 5 cm and a wavelength of 510 nm, to calculate iron concentration values in laboratory matrices, routine samples and fortified samples.

For validation, a working curve was designed, from a concentration of 0.1-1.0 mg Fe/L, followed by the reading of 10 reagent blanks used to determine the limits of detection and quantification of the method. Routine analyses of the samples and their fortificates were performed for six different matrices over a period of 6 days. Precision, accuracy, control charts, which allow to have a record of the traceability of the method, were calculated. Finally, the contributions to the combined and expanded uncertainty were found.

* Degree Work in Chemistry

⁵Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita. Doctor in Chemistry. Codirector: Víctor Manuel González García. Biotechnologist Engineer.

Introducción

El agua es esencial para la salud humana y el desarrollo de la economía, también es importante para la agricultura, generación de energía hidroeléctrica, extracción, refinación y procesamiento de recursos energéticos, uso del consumidor y salud humana. Demostrando que es una necesidad que se establece a nivel mundial, lo que requiere que se creen normas que velen por el cuidado del agua. (Alexandratos et al., 2019)

Las normas para evaluar la calidad del agua estudian parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, y los resultados de los ensayos deben permanecer dentro del rango permisible de las normas. Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico. En el presente estudio, se desea realizar la confirmación del método hierro total para ampliar el portafolio y prestación de servicios para la comunidad en las matrices de: agua superficial, residual (doméstica y no doméstica), subterránea, potable y uso recreativo (piscina).

Uno de los análisis fisicoquímicos de calidad de agua es la determinación cuantitativa de la concentración de hierro total. El hierro existe en diversas fuentes hídricas: agua superficial, agua subterránea y agua lluvia, o en fuentes contaminadas como residuales y no residuales, o por su abundancia en la superficie terrestre. En el laboratorio CGA SAS, el propósito es implementar el SM 3500 Fe-B, donde se usará la metodología para determinar el hierro total, utilizando 1,10-fenantrolina hasta obtener resultados confiables en los parámetros de desempeño analítico.

1. Marco teórico

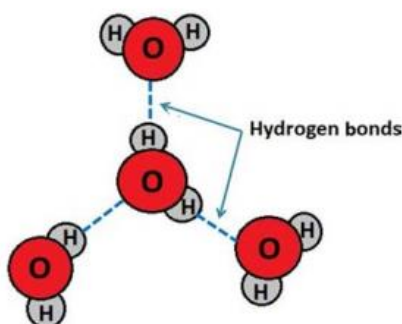
1.1 Generalidades del agua

El agua es el líquido más abundante del planeta Tierra, compromete entre 70% y 90% del peso de los organismos vivos y cubre el 71% de la superficie de la tierra.

La molécula de agua está conformada por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, se encuentran unidos mediante enlaces covalentes. Este es un enlace covalente polar con concentración de densidad electrónica negativa en el átomo de oxígeno (δ^-), ya que es más electronegativo y el hidrógeno con densidad electrónica positiva (δ^+). Esta característica, permite a las moléculas de agua conectarse entre ellas mediante fuerzas intermoleculares, llamadas puentes de hidrógeno como se puede observar en la figura 1.(Abu Shmeis, 2018)

Figura 1

Molécula de agua y puentes de hidrógeno (líneas punteadas)



Nota. Adaptado de “Water Chemistry and Microbiology” (p. 1), por Abu Shmeis, 2018, Comprehensive Analytical Chemistry.

1.1.1 Agua natural: tipos y composición

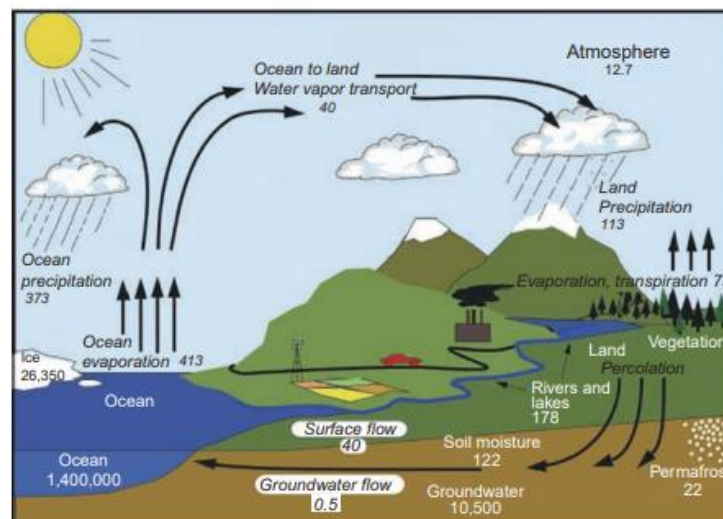
El agua puede encontrarse en la naturaleza como vapor y humedad en la atmósfera, como líquido en la lluvia, en ríos, lagos, océanos y mares, también se encuentra en aguas subterráneas,

manantiales y acuíferos o formando parte de minerales como hidratos. Como sólido, en icebergs, glaciares, granizo, nieve y hielo.

Las aguas naturales pueden contener diferentes cantidades de componentes químicos de carácter natural o antropogénico. Se purifica mediante el ciclo del agua (ciclo hidrológico), es el conjunto de transferencias de agua entre la atmósfera, litosfera e hidrosfera; en este ciclo es posible demostrar el movimiento continuo del agua al pasar de la tierra a la atmósfera y volver a la tierra, realizando los procesos de: evaporación desde el suelo, mar o aguas continentales, condensación de nubes, precipitación, acumulación en el suelo o masas de agua y reevaporación; este movimiento de agua es tan grande que se representa en unidades de Km³ (figura 2)(Schlesinger & Bernhardt, 2020).

Figura 2

El ciclo hidrológico global



Nota. Adaptado de “The Global Water Cycle” (p. 434), por W. Schlesinger, 2020, Biogeochemistry.

La composición del agua depende de la naturaleza geoquímica del lecho rocoso, condiciones climáticas, procesos biogeoquímicos en la zona y los componentes químicos del lecho rocoso. La concentración del agua superficial y subterránea depende de los ambientes climáticos, geológicos y biológicos. En general los parámetros que definen las características del ambiente químico de agua superficiales son: pH, alcalinidad, fuerza iónica, conductividad, salinidad, dureza y la composición y concentración de diferentes iones o compuestos presentes.

El agua superficial se puede encontrar en arroyos, ríos, estanques, lagos, pantanos y marismas; gran parte del agua superficial proviene de la precipitación, en su totalidad representa el 0.0169% (lagos de agua fresca 0.007%, lagos salinos 0.006%, ríos 0.002%, en pantanos 0.0008% y 0.0011% como humedad en el suelo o como parte de la materia biológica)

El agua subterránea es el agua que ocupa espacios vacíos entre el suelo, partículas de arena y/o grava y rocas. También es posible encontrar este tipo de agua debajo de la superficie de la tierra (como estanques subterráneos o en movimiento muy lento). El agua subterránea constituye alrededor del 2% de la cantidad total de agua, pero su importancia radica en su aporte final al agua dulce apta para el consumo humano.

1.1.2 Agua potable

El agua potable es un tipo de agua que es apta para el consumo humano, es decir, se puede consumir o usar para preparar alimentos. Se obtiene mediante plantas de tratamiento de agua potable, que realizan procesos fisicoquímicos (Oxigenación, filtración, floculación, sedimentación y desinfección). El ministerio encargado de tener control sobre el agua potable en Colombia es: Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. En la resolución 2115 de junio 2007,

establece las características, instrumentos básicos, frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. (Ambiente et al., 2007)

1.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua proviene de dos fuentes, natural, que se origina en la naturaleza o antropogénica, que se produce por el ser humano. Como resultado de esta contaminación el agua tiene variedad de contaminantes, los cuales deben ser eliminados para garantizar su calidad para ser consumida por humanos.

1.2.1 Contaminación natural

Se deriva de actividades naturales como las erupciones volcánicas, la evaporación y el agua lluvia (disuelve los contaminantes del aire y arrastra el material particulado) a medida que el agua avanza en su ciclo estos contaminantes recorren varias fuentes de agua.

1.2.2 Contaminación antropogénica

Puede ser por contaminación directa (liberación directa de contaminantes al agua) e indirecta (se refiere a los contaminantes que terminan en el agua), un ejemplo son los fertilizantes y pesticidas que se transportan por el suelo con el agua lluvia y terminan en alguna fuente de agua. En general, ambas formas de contaminación causan un gran impacto en los organismos que viven en el agua o que tienen contacto con ella.

Las actividades que aportan mayor contaminación al agua son la agrícola, industrias, minería y en general las ciudades. (Sharma et al., 2021)

1.2.3 Problemas causados por la presencia de hierro en agua

Frecuentemente la presencia de hierro en agua genera un sabor, olor y color indeseable. Es detectable ya que genera manchas de color rojizo en la ropa, platos, utensilios de cocina, accesorios de plomería y concreto. Los depósitos de hierro se acumulan en las tuberías, restringiendo el paso del agua causando un aumento en el costo de bombeo. Adicionalmente, las aguas contaminadas con hierro contienen bacterias que se alimentan de este mineral, no causan problemas a la salud, pero forman colonias de color rojizo que obstruyen los sistemas de agua. (Instituto de recursos de agua de Texas, 2020).

1.3 Generalidades del hierro

La mayoría de los metales provienen de minerales, los metales más abundantes presentes en la corteza terrestre son aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio y manganeso. El hierro se encuentra presente en los minerales tales como hematita (Fe_2O_3) magnetita (Fe_3O_4), taconita, siderita (FeCO_3) y pirita (FeS_2). Frecuentemente es usado en el acero y otras aleaciones (Baird et al., 2017). La obtención de hierro implica la reducción química de los minerales con carbón y luego un proceso exotérmico dentro de un horno. La abundancia promedio de hierro en la corteza terrestre es de 6.22%; en suelos se encuentra en rangos de 0.5 a 4.3%; en arroyos 0.7 mg/L; en aguas subterráneas 0.1 a 10 mg/L.

El hierro es el primer elemento del grupo VII de la tabla periódica, tiene un número atómico de 26, su símbolo es Fe, tiene un peso atómico de 55.85 u y sus valencias más comunes son las de 2 y 3.

Al obtener hierro puro, este reacciona fácilmente con el oxígeno y la humedad del medio ambiente causando que se corroa de forma destructiva. Incluso, las aleaciones como el acero

necesitan protección con pintura o algún otro recubrimiento para evitar fallas estructurales con el tiempo. Este proceso ha recibido gran atención por su impacto económico mundialmente.

El mecanismo de oxidación del hierro es electroquímico, en esta unión, el oxígeno se reduce:



Los cuatro electrones requeridos para este proceso son suministrados por el hierro que ingresa a la solución como cationes de hierro (II) en una reacción química:



Ahora tenemos iones Fe^{2+} y OH^- en solución en presencia de oxígeno de modo que el óxido marrón amarillento del óxido de hierro (III) hidratado precipita. Este proceso es uno de los principales causantes de altos niveles de hierro en aguas potables.(Nicholls D., n.d.)

1.3.1 Técnicas de análisis de hierro

El hierro se puede determinar por métodos cualitativos y métodos cuantitativos, se mencionan a continuación.

Como método cualitativo se tiene que las sales de hierro (II) suelen tener un color verde pálido en solución acuosa (Nicholls D., n.d.). Con hidróxido, se precipita hidróxido de hierro (II) de color verde pálido (blanco cuando está puro); se oscurece con la exposición al aire debido a la oxidación. Siguiendo la reacción química:

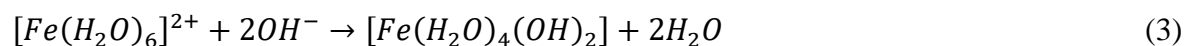
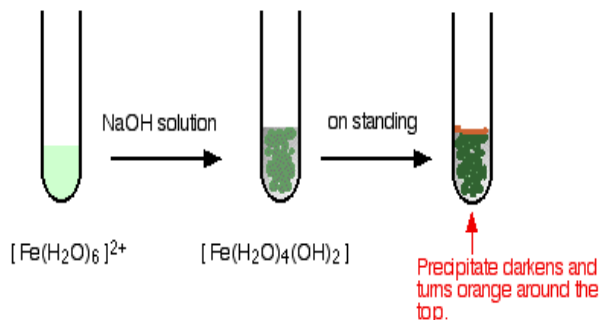


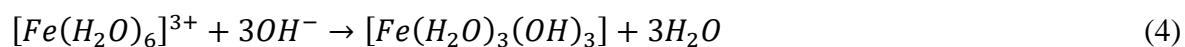
Figura 3

Cambio de color en presencia de OH para ion hierro (II)

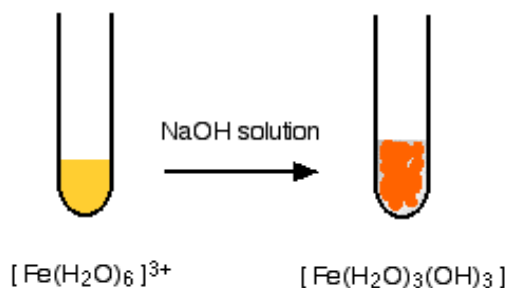


Nota. Adaptado de Chemistry of Iron [Ilustración], LibreTexts Chemistry, 2020, <http://bitly.ws/w5yf>.

Las sales de hierro (III) son normalmente amarillas o violetas en solución acuosa y dan un precipitado marrón rojizo de óxido de hierro (III) hidratado con álcalis. La reacción química es:

**Figura 4**

Cambio de color en presencia de OH para ion hierro (III)



Nota. Adaptado de Chemistry of Iron [Ilustración], LibreTexts Chemistry, 2020, <http://bitly.ws/w5yf>.

También se puede observar un cambio de coloración con diversos iones como carbonato, tiocianato, dicromato de potasio y amonio. (Cornwall, n.d.).

Los métodos cuantitativos para la determinación de hierro son:

La estimación gravimétrica del hierro se lleva a cabo habitualmente precipitando el hierro con amoníaco como óxido de hierro (III) hidratado, incinerando este precipitado hasta obtener un peso constante de Fe_2O_3 . Si se desea aumentar la cantidad del precipitado, el hierro puede ser precipitado con 8-hidroxiquinolina o α -nitroso- β -naftol. (Nicholls D., n.d.)

Los métodos volumétricos generalmente implican la reducción de hierro (III) a hierro (II) usando, por ejemplo, cloruro de estaño (II) o el reductor de Jones, seguido de titulación del hierro (II) con dicromato, permanganato o cerio (IV). Alternativamente, el hierro (III) se puede estimar yodométricamente (el Fe^{3+} libera yodo a partir de iones yoduro) o mediante titulación con un agente reductor estándar como una solución de titanio (III). (Suttle, 2010)

La absorción atómica, se basa en la capacidad un átomo para absorber luz a longitudes de onda específicas. Al aplicar energía con una determinada longitud de onda a un átomo en estado fundamental, dicha energía es absorbida por el átomo y será promovido a un orbital de mayor energía, alcanzando una configuración menos estable, conocido como estado excitado. Con la señal producida, el equipo reporta un valor de absorbancia y se realiza su respectivo análisis para conocer la cantidad de hierro presente. (Skoog et al., 2009)

Los métodos colorimétricos para el hierro utilizan hierro (III) con iones tiocianato o hierro (II) con 1,10-fenantrolina. La extracción con disolventes, usualmente éter dietílico, permiten la eliminación de hierro de soluciones que contienen muchos otros iones metálicos.

1.4 Validación y verificación del método

La validación analítica es necesaria para generar confianza. En términos generales, se establece mediante un plan con el cual se puede determinar la exactitud, precisión, linealidad, error sistemático, robustez, sensibilidad, límite de detección y cuantificación de un método de análisis. El método analítico por usar es el método comparativo, generalmente es usado en técnicas instrumentales. Este método usa los valores obtenidos en las mismas condiciones experimentales, para una serie de patrones y muestras, se relacionan entre sí mediante un factor o una función de calibración.

Los parámetros estadísticos se fijan de acuerdo con los criterios específicos en particular, dependiendo del tipo de muestra y el propósito que se busca con los resultados (Giraldo Gómez, 1999). Las características de validación que necesitan ser evaluadas son:

1.4.1 Especificidad y exactitud

Capacidad de evaluar el analito en presencia de componentes que pueden estar presentes, como impurezas, matriz, productos de degradación, entre otros.

1.4.2 Índice de demostración de capacidad (IDC)

Es usado para demostrar la capacidad de realizar el método y obtener resultados aceptables para el analito. También es usado para demostrar que la modificación del laboratorio a un método producirá resultados tan precisos y exactos como los producidos por el método referencia.

Para establecer límites de precisión y exactitud es necesario calcular los límites superiores e inferiores de control, a partir del promedio y la desviación estándar (usando al menos 10 puntos de datos)

$$\text{Límite de control superior} = \bar{x} + 3s \quad (5)$$

$$\text{Límite de control inferior} = \bar{x} - 3s \quad (6)$$

1.4.3 Límite de detección (LDD)

Es la cantidad más pequeña de analito que puede ser detectada por una única medición, teniendo en cuenta el nivel de confianza. Se expresa con la siguiente ecuación:

$$LDD = \bar{x} + 3.14s \quad (7)$$

Donde \bar{x} , es el promedio de los resultados del blanco y s es la desviación estándar de los resultados del blanco. Recordando que la desviación estándar está definida como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (8)$$

Donde, n es el número de datos, x_i es la observación número i de la variable x y \bar{x} es el promedio del conjunto de datos.

1.4.4 Límite de cuantificación LMC

Es la cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser cuantificada con exactitud aceptable. Se expresa con la siguiente ecuación:

$$LMC = \bar{x} \pm 10s \quad (9)$$

Si el coeficiente de variación de los datos obtenidos es menor o igual al 20%, se acepta dicho resultado como valor estimado para el LMC. De lo contrario, es necesario realizar nuevamente el análisis.

El coeficiente de variación (CV) se relaciona con la desviación estándar relativa (RSD); estos parámetros estadísticos se analizan con el fin de estudiar la precisión, que es el grado de concordancia entre los resultados para las réplicas de una misma muestra. Sus ecuaciones son:

$$CV = \%RSD = \frac{s}{(\bar{x})} \times 100 \quad (10)$$

1.4.5 Linealidad

Es la capacidad del método analítico para producir resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad de analito en un rango definido. Se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados del análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones.

Para determinar el intervalo de concentraciones en el que el sistema cumple la ley de Beer, se construye la curva de Ringbom, donde se representa el porcentaje de absorbancia y el logaritmo de la concentración. La zona lineal corresponderá al intervalo de trabajo para la curva de calibración del método de hierro total.

$$\%T = \text{antilog}(-A) \times 100 \quad (11)$$

$$\%Absortancia = 100 - \%T \quad (12)$$

Donde:

A : absorbancia

T : transmitancia

$\%T$: porcentaje de transmitancia

Un método se considera lineal si el coeficiente de correlación es 0.995, es posible estudiarlo con el uso de la curva de calibración. Es una referencia construida con cantidades conocidas de una sustancia; se utiliza para determinar la cantidad de sustancia presente en una muestra de concentración no conocida. Sigue la siguiente ecuación:

$$y = a + bx \quad (13)$$

Donde, a es el intercepto con el eje x , b es la pendiente de la recta, x es la concentración del analito y y es la respuesta del instrumento (absorbancia)

Para estudiar la relación entre una variable y la otra es necesario conocer el proceso de regresión lineal. Con este método las expresiones que se obtienen para a y b son las siguientes:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad b = \frac{S_{XY}}{S_X^2} \quad (14)$$

En donde \bar{x} y \bar{y} denotan las medias muestrales de X e Y (respectivamente), S_X^2 es la varianza muestral de X y S_{XY} es la covarianza muestral entre X e Y . Cada uno de estos parámetros se calcula de la siguiente manera:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (15)$$

$$S_X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad S_Y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \quad (16)$$

$$S_{XY} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \quad (17)$$

Al realizar este procedimiento se obtiene un valor esperado \hat{y} , la diferencia entre este valor y el experimental se conoce como residuos o residuales (e_i). Se expresa de la siguiente manera:

$$e_i = y - \hat{y} \quad (18)$$

Lo óptimo es lograr que estos residuos sean pequeños, es posible determinar este valor mediante la ecuación:

$$SS_{e_i} = \sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2 \quad (19)$$

Un método para estudiar los criterios estadísticos es el análisis de varianza, se realiza con el fin de comprobar las condiciones normales y homogéneas de los resultados. Por tanto, se estudia la prueba de Cochran que es aplicable para examinar un conjunto compuesto por k grupos del mismo tamaño y p repeticiones, mediante el estadístico G, expresado por la ecuación:

$$G_{cal} = \frac{S_{máx}^2}{\sum_{i=1}^n (S_i^2)} \quad (20)$$

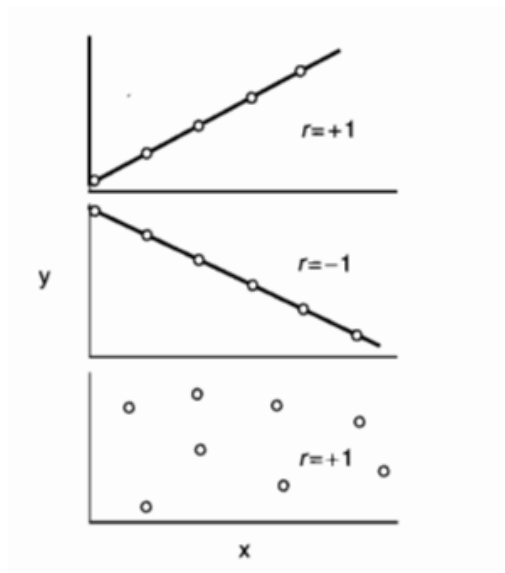
Se cumple este criterio si al comparar $G_{cal} > G_{tab(k,p)}$.

Con el uso del coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), se mide la dependencia lineal que existe entre las dos variables. Este coeficiente es adimensional y puede variar entre 1 y -1, será 1 cuando haya una relación directa y ser -1 cuando haya una relación inversa, como se observa en la figura 5.

$$r = \frac{S_{XY}}{S_X S_Y} \quad (21)$$

Figura 5

Coeficiente de correlación lineal. (Miller, 2002)



Nota. Puede mostrarse que r toma valores en el intervalo $-1 \leq r \leq +1$. Adaptado de “Estadística y Quimiometría para Química Analítica” (p. 115), por J. Miller, 2002, Prentice Hall.

Al calcular el cuadrado se obtiene el coeficiente de determinación r^2 , puede interpretarse como el cambio de la variable dependiente a partir de la variable independiente, puede tomar valores entre [0,1].

Una prueba 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:

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

Hipótesis alternativa $H_A: \rho \neq 0$ Existe una correlación lineal entre x y y

$$t_{calc} = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad (22)$$

Esta prueba permite conocer las medidas de dos grupos de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas. Es necesario comparar el valor de t_{tab} en las tablas de distribución (prueba de dos colas, n-2 grados de libertad y 95% de confianza). Si se observa que $t_{calc} > t_{tab}$ se rechaza la hipótesis nula.

1.4.6 Blanco Fortificado de Laboratorio LFB

Es una muestra de agua destilada (asociada con preservantes) de la cual se conoce la concentración del analito de interés añadido. El LFB es usado para evaluar el desempeño del laboratorio y la recuperación del analito en la matriz del blanco, descrita por la siguiente ecuación:

$$Recuperación = \frac{\text{valor encontrado}}{\text{valor verdadero}} \times 100 \quad (23)$$

1.4.7 Matriz Fortificada de Laboratorio LFM

Es una porción adicional de una muestra con una cantidad conocida de analito de interés. El LFM es usada para evaluar la recuperación del analito en una matriz.

$$\%Recuperación = \left[\frac{C_{LFM} \times (V_A + V_M) - (C_M \times V_M)}{C_{stnmadre} \times V_A} \right] \quad (24)$$

Donde, C_{LFM} es la concentración de la matriz fortificada de laboratorio, V_A es el volumen conocido adicionado a la muestra, C_M es la concentración de la muestra sin adicionar, V_M es el volumen de la muestra sin adicionar y $C_{stnmadre}$ es la concentración de la solución madre.

1.4.8 Duplicado de LFM

Este duplicado se realiza para evaluar la precisión. Para evaluar los duplicados de Matriz Fortificada de Laboratorio se usa la diferencia porcentual relativa (RPD) que se calcula así:

$$RPD = \frac{|resultadomuestra - resultadoduplicado|}{\frac{(resultadomuestra + resultadoduplicado)}{2}} \times 100 \quad (25)$$

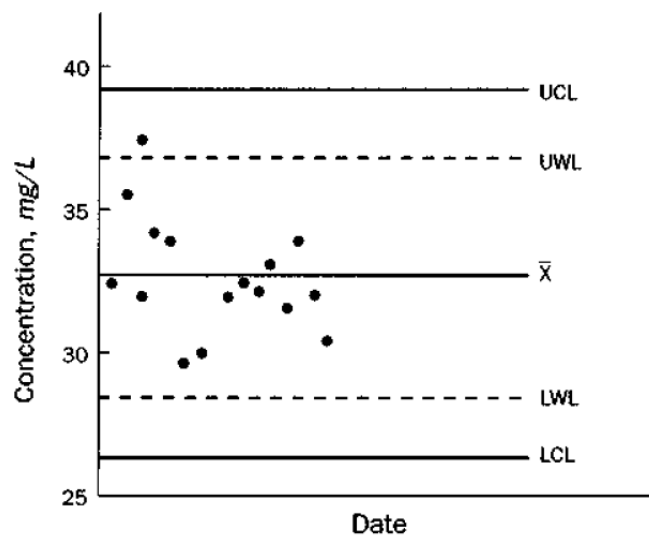
1.4.9 Cartas de control

Se representan como un registro gráfico de calidad. En las cartas de control se muestran los resultados de control de calidad a medida del paso del tiempo, con el fin de verificar el control estadístico del proceso analítico y detectar cambios aparentes. Comúnmente se usan dos tipos de cartas de control en el laboratorio que son:

El gráfico de exactitud de medias se construye con el promedio de la desviación estándar de un grupo de mediciones del analito de interés. El gráfico de exactitud incluye límites superiores e inferiores de advertencia (LAs) y niveles superiores e inferiores de control (LCs). Comúnmente se utiliza para estos límites $\pm 2s$ y $\pm 3s$ donde s es la desviación estándar. Estos límites calculados no deben exceder estos requerimientos en el método.

Figura 6

Carta de control de medias. (Baird et al., 2017)



Nota. Adaptado de “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd Edition” (p. 53), por R. Baird, 2017, American Public Health Association.

El gráfico de control de precisión de rangos es construido con el promedio de la desviación estándar de un grupo de mediciones (%RSD o RPD) de réplicas o duplicados del analito de interés. El arreglo perfecto entre duplicados y réplicas tienen diferencia de cero cuando los valores se restan, entonces la línea base en el gráfico es cero. Por lo tanto, para gráficos de precisión, solo los

Las superiores y LCs 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 es satisfactoria.

1.4.10 Incertidumbre

Es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurando.

Es de suma importancia realizar la determinación de diferentes fuentes de la incertidumbre que pueden provenir de: el muestreo, efectos de la muestra, sesgos instrumentales, pureza de reactivos, condiciones de medición, entre otras. Usualmente para el análisis de las fuentes de medición se utiliza el diagrama de causa y efecto, en el que se permite identificar diversos factores que pueden contribuir a un efecto significativo a la incertidumbre. (ver figura 7)

Se conocen dos tipos de incertidumbre, la incertidumbre estándar (μ) expresada como una desviación estándar. Es posible hallarla mediante el análisis estadístico de las mediciones experimentales que son repetidas con mediciones independientes. Se calcula de la siguiente manera:

$$\mu_x = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \quad (26)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (27)$$

Donde,

p: número de repeticiones de la curva de calibración

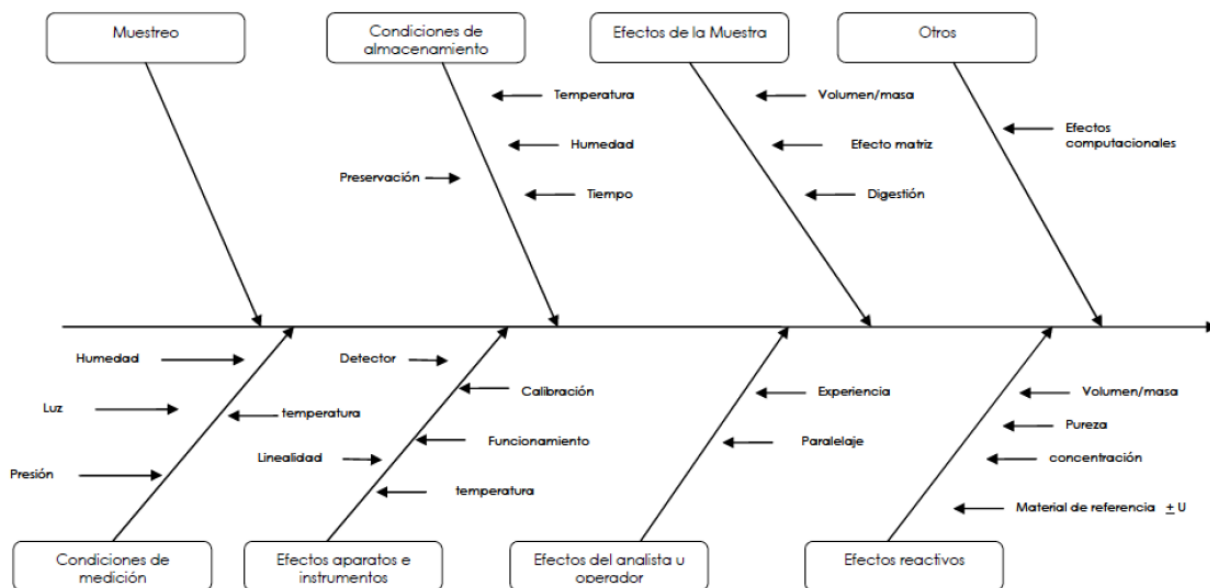
n: número de mediciones para la curva de calibración

s: desviación estándar de los residuales de la regresión lineal

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

Figura 7

Diagrama causa y efecto de la incertidumbre. (Sandoval, 2010)



Nota. Adaptado de “Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición” (p. 50), por S. Sandoval, 2010, Instituto de Salud Pública.

Teniendo en cuenta que la incertidumbre se puede definir como la desviación estándar convertida en incertidumbre estándar usando la siguiente ecuación:

$$\mu_R = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (28)$$

Donde n, es el número de muestras

La incertidumbre tipo B proviene de la información de un certificado de calibración, especificaciones de los instrumentos, pureza de reactivos, tolerancia de material volumétrico, entre otros; la incertidumbre tipo B proviene de errores sistemáticos (Pérez, 2012). En el caso de una especificación de un instrumento se lee un error máximo posible o resolución del instrumento y se asume la distribución rectangular. Se usa cuando se tienen magnitudes con límites superiores e inferiores (valores extremos), sin niveles de confianzas, se calcula así:

$$\mu(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (29)$$

Y su factor de cobertura (ver figura 8)

Figura 8

Factor de cobertura distribución rectangular

Nivel de confianza <i>p</i> %	Factor de cobertura <i>kp</i>
57,74	1
95	1,65
99	1,71
100	1,73

Nota. Adaptado de “Estimación de incertidumbres” (p. 121), por M. Pérez, 2010, Revista Española de Metrología.

Por otra parte, la distribución triangular se usa cuando las magnitudes no tienen 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.

$$\mu(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (30)$$

Figura 9

Factor de cobertura distribución triangular

Nivel de confianza p %	Factor de cobertura kp
98,32	1,4
95	1,9
99	2,2
100	2,4

Nota. Adaptado de “Estimación de incertidumbres” (p. 122), por M. Pérez, 2010, Revista Española de Metrología.

Consecuentemente después de conocer los valores de la incertidumbre estándar, se puede calcular la incertidumbre estándar relativa (μ_r) como se muestra en la siguiente ecuación.

$$(\mu_r) = \frac{\mu(x_i)}{(x_i)} \quad (31)$$

De acuerdo con la ley de propagación de incertidumbre, el mensurando y no se mide directamente, sino que se determina a partir de otras N magnitudes, mediante una relación f. Esta relación matemáticamente es la raíz cuadrada de la suma cuadrada de la incertidumbre estándar relativa de los componentes individuales, así:

$$\mu_c = \sqrt{(\mu_{r1})^2 + (\mu_{r2})^2 + \dots + (\mu_{rn})^2} \quad (32)$$

La incertidumbre expandida (U) define un intervalo que abarca una fracción grande de valores, dentro de este intervalo estará el valor que está midiendo; matemáticamente se obtiene multiplicando u por un factor de cobertura, k , que se elige según el grado de confianza exigido para el rango. Comúnmente para un nivel de confianza del 95% el factor de cobertura es 2.

$$U = \mu_{(xi)} \times k \quad (33)$$

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Determinar el hierro total mediante la verificación del método estandarizado SM 3500 Fe -B. En matrices de agua residual no doméstica, agua residual doméstica, agua natural (subterránea y superficial) y agua tratada (piscina y potable) en la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S.

2.2 Objetivos Específicos

Implementar la metodología normalizada del SM 3500 Fe-B para la determinación de hierro total en el laboratorio CGA S.A.S. Definir el alcance del método teniendo en cuenta aspectos como el analito, la matriz, la técnica analítica a desarrollar y el propósito.

Determinar la concentración de hierro total en las matrices de agua mediante el método de 1,10-fenantrolina.

Aplicar y estudiar conceptualmente los parámetros de desempeño analítico. Asimismo, los factores que pueden llegar a influir en los parámetros estandarizados.

3. Metodología

3.1 Etapa 1

Implementación de la metodología normalizada del SM 3500 Fe-B para la determinación de hierro total en el laboratorio CGA S.A.S. En la tabla 1 se presenta el método de análisis de la verificación para la determinación de hierro total e interferencias orgánicas.

Tabla 1

Método de análisis

Técnica analítica	Parámetro	Método de análisis	Matrices de agua
Espectroscópica	Hierro total	SM 3500 Fe B	-Agua residual (ARD) -Agua residual no doméstica (ARnD) -Agua natural (Subterránea y superficial) -Agua tratada (Potable y piscina)

Nota. Especificaciones técnicas para la determinación de hierro total.

3.1.1 Procedimiento de muestreo, recolección y preservación de muestras

Las muestras de agua fueron tomadas de acuerdo con el instructivo LB-I01 donde se especifica la metodología para las matrices descritas en 1.2.(Control y Gestión Ambiental, 2017) Las matrices por evaluar fueron tomadas de acuerdo con el cronograma de los contratos vigentes de la empresa. Las muestras fueron recolectadas en recipientes plásticos (purgados con HNO_3); el volumen mínimo a recolectar fue de 1 L. La preservación de muestras se realizó con ácido nítrico (pH<2); y su máximo almacenamiento máximo hasta de 6 meses (Methods, 2018).

3.1.2 Lotes de muestras

El lote de muestras a analizar está conformado por: blanco de reactivo, blanco fortificado, muestras y muestras fortificadas.

3.1.3 Equipos y material de laboratorio

Los equipos y material de laboratorio utilizados en el laboratorio de Control y Gestión Ambiental para la determinación de hierro total son: material de vidrio volumétrico clase A, espectrofotómetro HACH, balanza analítica BEL Engineering M124A, plancha de calentamiento, peras de succión y cabina de extracción.

3.1.4 Lavado de material

La limpieza del material de vidrio a usar se realiza con HCl concentrado y se finaliza con agua destilada.

3.1.5 Reactivos

Ácido clorhídrico HCl concentrado.

Solución cloruro de hidroxilamonio, se disuelven 10 g de NH_2OHHCl en 100 ml de agua.

Solución tampón acetato de amonio, se disuelven 250 g de $NH_4C_2H_3O_2$ en 150 ml de agua y se añaden 700 ml de ácido acético glacial CH_3COOH .

Solución de fenantrolina monihidrato, se disuelven 100 mg de $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ en 100 ml de agua (agitando y calentando a 80°C).

Permanganato de potasio, se disuelven 0.316 g de $KMnO_4$ en agua destilada y se diluye a 100 ml.

Solución madre de hierro, se prepara con sulfato de amonio ferroso, se añade 20 ml de H_2SO_4 concentrado a 50 ml de agua y se disuelven 1.404 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Se añade

lentamente permanganato de potasio (previamente preparado) hasta que persista un color rosa pálido. Finalmente se diluye con agua hasta completar 1000 ml.

Solución estándar de hierro, se toma de la solución madre 50 ml en un matraz aforado de 1000 ml y se diluye hasta la marca con agua (a. $1\text{mL}\approx 10\mu\text{g Fe}$). Se toma de la solución madre 5 ml en un matraz aforado de 1000 ml y se diluye hasta la marca con agua (b. $1\text{mL}\approx 1.0\mu\text{g Fe}$), la solución estándar es de preparación diaria.

3.2 Etapa 2

3.2.1 Determinación límite de detección

1. Se preparan 10 réplicas de blanco (usando agua destilada) y medir su concentración siguiendo la metodología SM 3500FeB.
2. Se calcula el promedio de los datos de absorbancia y la desviación estándar, s
3. Se calcula el LDD usando la ecuación 8

3.2.2 Determinación límite de cuantificación

1. Se usan las 10 réplicas de blanco (usando agua destilada) y se mide la concentración siguiendo la metodología SM 3500-Fe B.
2. Se calcula el promedio de los datos de absorbancia y la desviación estándar, s
3. Se calcula el LMC usando la ecuación 10

3.2.3 Linealidad

Se realiza una curva de calibración siguiendo la tabla 2. Se seleccionó el camino óptico de 5 cm, volumen final de 50 ml y el rango de 10-40 $\mu\text{g Fe}$ (para observar el comportamiento se extiende a 50 $\mu\text{g Fe}$).

Tabla 2

Selección de la longitud de la trayectoria de la luz para diversas concentraciones de hierro.

$\mu\text{g Fe}$		Camino óptico cm
50 mL volumen final	100 mL volumen final	
50-200	100-400	1
25-100	50-200	2
10-40	20-80	5
5-20	10-40	10

Nota. Datos de volumen final y camino óptico para montaje del método

Se grafican los valores de absorbancia de cada una de las soluciones preparadas versus la cantidad $\mu\text{g Fe}$, se calcula la pendiente de la recta, el intercepto, el coeficiente de correlación y el coeficiente de determinación.

$$A = mC_{Fe} + b \quad (34)$$

Donde,

A: absorbancia

m: pendiente de la recta

C_{Fe} : concentración de hierro

b: intercepto

3.2.4 Soluciones estándar para construcción de la curva de calibración

Las soluciones estándar para construir la curva de calibración se prepararon con las siguientes concentraciones; 0,2 mg Fe/50 ml, 0,3 mg Fe/50 ml, 0,4 mg Fe/50 ml, 0,5 mg Fe/50 ml, 0,6 mg Fe/50 ml, 0,7 mg Fe/50 ml, 0,8 mg Fe/50 ml y 1,0 mg Fe/50 ml.

3.2.5 Blancos y matrices fortificadas de laboratorio

Con el propósito de evaluar la recuperación del analito en la matriz se preparó una serie de LFB. Se preparan en una concentración baja, media-baja y alta, un total de 10 réplicas. Para las matrices fortificadas de laboratorio se fortificará entre 1-50% de la concentración inicial de la muestra.

El número de lotes realizados serán 6, cantidad que está establecida por el laboratorio para la confirmación de métodos. Cada uno de los lotes de muestra analizados tendrán su correspondiente duplicado, constará de:

1. Blanco de reactivos
2. Blancos fortificados: LFB 1 (0.1 mg Fe/L), LFB 2 (0.4 mg Fe/L), LFB 3 (0.8 mg Fe/L) y LFB 4 (1.0 mg Fe/L)
3. Muestras de rutina (ver tabla 3)

Las muestras de rutina fortificadas preparadas tienen las siguientes concentraciones: LFM (M1: 0.4 mg Fe/L), LFM (M2: 0.4 mg Fe/L), LFM (M3: 0.4 mg Fe/L), LFM (M4: 0.4 mg Fe/L), LFM (M5: 0.4 mg Fe/L) y LFM (M6: 0.4 mg Fe/L).

Tabla 3*Muestras de rutina*

AGUA TRATADA	M1 - Agua potable	Grifo Calle 12 N 16-40 Barrio Comuneros-Control y Gestión Ambiental S.A.S. Geolocalización: 7.13490, - 73.12949
	M2 - Agua piscina	Agua piscina adultos – Conjunto La Farfala- Bucaramanga. Geolocalización: 7.11970, - 73.10853
AGUA RESIDUAL	M3 - Agua Residual no Doméstica	Muestra AR-0130 ECOSAM SAS
	M4 - Agua Residual Doméstica	Muestra AR-0131 ECOSAM SAS
AGUA NATURAL	M5 - Agua superficial	Quebrada Santillana- Piedecuesta. Geolocalización: 7.0015, - 73.05997
	M6 – Agua subterránea	Lavadero de autos Carrera 15 N 11-7. Bucaramanga. Geolocalización: 7.13508, - 73.13069

Nota. Información detallada de cada matiz de agua a analizar

3.2.6 Procedimiento de determinación de hierro total

La determinación de hierro total en matrices de agua se debe realizar la filtración de la muestra en campo. El proceso llevado a cabo en el laboratorio se describe a continuación.

Se agita y se mide 50 ml de muestra en un erlenmeyer de 125 ml, se añade 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de solución cloruro de hidroxilamonio; se agregan perlas de vidrio y se lleva a ebullición hasta que la disolución se reduzca a 15-20 ml. NOTA: si la muestra está incinerada, se deberá

recoger el residuo en 2 ml de HCl concentrado y 5 ml de agua. Se añaden 10 ml de solución tampón de acetato de amonio y 4 ml de solución de fenantrolina y se diluye hasta la marca con agua. Se mezcla y se espera mínimo 10 minutos para obtener el máximo desarrollo del color. Se lee en un espectrofotómetro a 510 nm en una celda de 5 cm de paso.

De acuerdo a este procedimiento los cálculos deben ser realizados de la siguiente manera:

$$mg Fe/L = \frac{\mu g_{hierro}(en100mL\text{volumenfinal})}{mL\text{muestra}} \quad (35)$$

4. Resultados y discusión

El análisis de los datos obtenidos en la verificación de hierro total se describe a continuación:

4.1 Curva de calibración

En la determinación de hierro total, se tuvo en cuenta las concentraciones propuestas en la tabla 2. Con las absorbancias obtenidas se construyó la curva de Ringbom.

Tabla 4

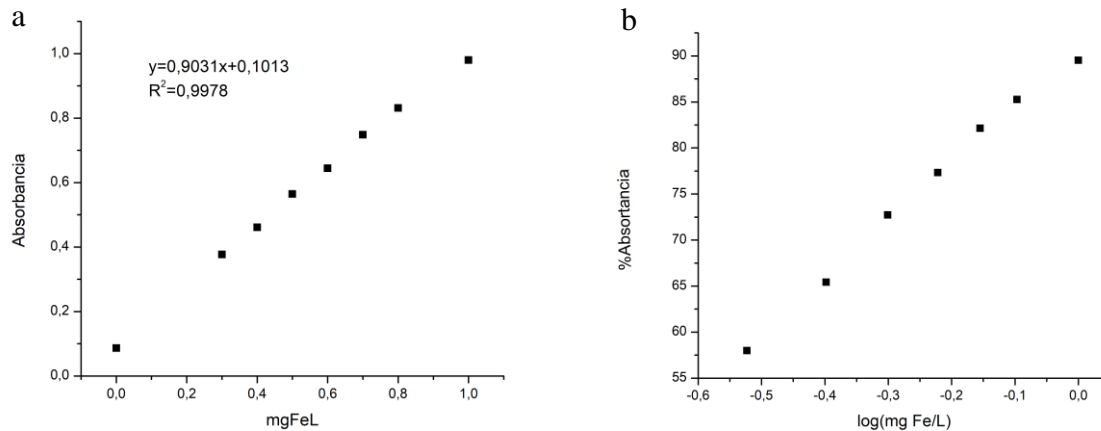
Datos curva de Ringbom

#punto	ESTANDAR (mg Fe/L)	ABSORBANCIAS			ABS PROM	Log (mgFe/L)	T	%T	Absortividad (100-%T)
		ABS CURVA 1	ABS CURVA 2	ABS CURVA 3					
1	0,00	0,086	0,087	0,087	0,087	-	-	-	-
2	0,30	0,375	0,376	0,379	0,377	-0,523	0,420	42,0	58,0
3	0,40	0,461	0,461	0,462	0,461	-0,398	0,346	34,6	65,4
4	0,50	0,561	0,565	0,567	0,564	-0,301	0,273	27,3	72,7
5	0,60	0,644	0,647	0,643	0,645	-0,222	0,227	22,7	77,3
6	0,70	0,746	0,749	0,750	0,748	-0,155	0,179	17,9	82,1
7	0,80	0,825	0,835	0,835	0,832	-0,097	0,147	14,7	85,3
8	1,00	0,973	0,984	0,984	0,980	0,000	0,105	10,5	89,5

Nota. Datos de absorbancias de cada solución estándar y valores para la construcción de la curva de Ringbom.

Figura 10

a) Gráfico de la curva de calibración preliminar de 0.0-1.0 mg Fe/L y b) Curva de Ringbom



Nota. La gráfica a. muestra la curva de calibración construida con el promedio de las absorbancias vs mg Fe/l. b. Muestra la curva de Ringbom construida con la absorptividad y el logaritmo de la concentración obtenida.

Se puede observar de los gráficos anteriores que el rango es lineal en los valores analizados. Con esta información preliminar se procedió a construir la curva de trabajo.

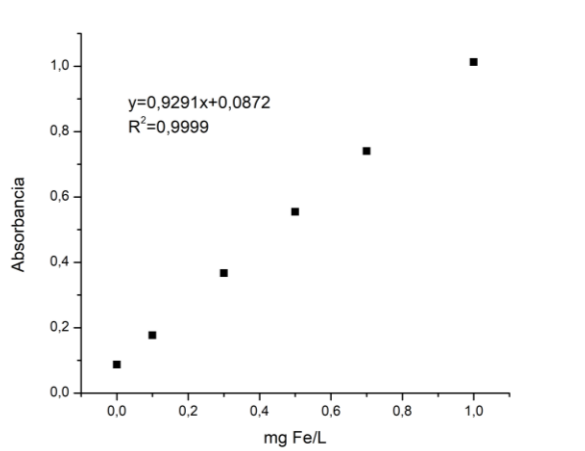
4.2 Curva de trabajo

La construcción de la curva de trabajo se realiza con el promedio de las absorbancias de tres curvas con su duplicado. Los datos de las tres curvas están consignados en el apéndice A.

Tabla 5*Datos de la curva de trabajo hierro total*

#punto	ESTANDAR (mg Fe/L)	ABSORBANCIAS			ABSORBANCIA CURVA DE TRABAJO
		ABS	ABS	ABS	
		CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3	
1	0,00	0,087	0,086	0,089	0,087
2	0,10	0,182	0,176	0,173	0,177
3	0,30	0,366	0,375	0,361	0,367
4	0,50	0,542	0,566	0,556	0,555
5	0,70	0,732	0,747	0,743	0,741
7	1,00	1,004	1,020	1,015	1,013

Con los valores de concentración y absorbancia promedio de la curva de trabajo se construye el gráfico de curva de trabajo para hierro total, ver figura 11. Se observa la tendencia lineal para esta curva.

Figura 11*Gráfico curva de trabajo hierro total*

Nota. La gráfica muestra la curva de trabajo para hierro total, el rango es de 0,00 a 1,00 mg Fe/L

La ecuación de la recta para hierro total esta descrita de la siguiente manera:

$$y = 0.9291x + 0.0872 \quad (36)$$

4.3 Confirmación de linealidad

Al obtener los datos de absorbancia de las curvas de calibración de hierro total, se realizaron los cálculos descritos en la sección 1.4 para obtener los criterios estadísticos.

Tabla 6

Criterios estadísticos para la confirmación de linealidad hierro total

CRITERIO	VALOR
Coefficiente correlación (r)	0,9999
Pendiente (b)	0,9291
Ordenada en el origen (a)	0,0872
Número de lecturas (p)	3
Número de datos (n)	18
\bar{x}	0,43
\bar{y}	0,490
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	2,140
$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	1,847
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})$	1,987
S_x	0,3550
S_y	0,3300
S_{xy}	1,987
$SS \text{ residuo}$	0,0072

Nota. Esta tabla muestra los resultados de los criterios estadísticos. Los detalles se muestran en el apéndice B.

El test de homogeneidad de Cochran se calcula para hallar las desviaciones entre las tres curvas de calibración que conforman la curva de trabajo; algunos datos relevantes son: $k=6$ y $n=3$, ver tabla 7. Al analizar los datos obtenidos en la tabla 7, se observa que el valor de G calculado es menor que G tabulado, con lo cual se infiere que las varianzas entre las tres curvas de calibración para hierro total son homogéneas y comparables.

Tabla 7*Test de homogeneidad de Cochran para hierro total*

DESCRIPCIÓN	VALOR
Varianza máx	0,00015
\sum Var	0,00036
G Calculado	0,4204
G tabulado (95%) k=6 n=3	0,6161
Gcal <G tabulado	Cumple

Nota. La tabla muestra los datos de varianzas para los seis puntos de la curva y el cumplimiento del test de homogeneidad de varianzas de Cochran.

Para encontrar la relación entre el coeficiente de correlación, r y el coeficiente de determinación, r^2 se debe estudiar el teorema de hipótesis. Se rechaza la hipótesis nula al ser mayor t_{cal} que $t_{tabulado}$, se puede observar la relación lineal entre las absorbancias y concentraciones de los patrones de la curva de trabajo obtenida.

Existe relación lineal entre las concentraciones y absorbancias de la curva de trabajo obtenida en la tabla 5.

Tabla 8*Coefficiente de correlación hierro total*

DESCRIPCIÓN	VALOR
r	0,9999
r^2	0,9999
t_{cal}	186,35
$t_{tabulado}$ (95%, n=18, n-2 gl)	2,1199
$t_{cal} > t_{tabulado}$	Cumple

Nota. La tabla muestra el valor de del coeficiente de correlación, que es obtenido de la ecuación de la figura 11.

4.4 Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LMC)

Los valores fueron obtenidos con los datos de las concentraciones de los blancos de reactivos.

Tabla 9

Blancos de reactivo para LMD y LMC

#RÉPLICA	BLANCOS (mg Fe/L)
1	0,029
2	0,015
3	0,019
4	0,020
5	0,020
6	0,023
7	0,005
8	0,013
9	0,015
10	0,000
Valor teórico	0,016
Promedio	0,0158
T (calculado) para el valor alto (< 2,18)	1,55
T (calculado) para el valor bajo (< 2,18)	1,85
s	0,008
LDD	0,042
LMC	0,100

Nota. Valores para blanco de reactivos, LDD y LMC. Los datos para cada réplica se encuentran en el apéndice C.

La concentración estimada para el límite de detección es 0.042 mg Fe/L y el límite de cuantificación es 0.100 mg Fe/L. En los resultados obtenidos no fue necesario rechazar ningún valor, ya que se cumple que $T_{cal} < T_{tabulado}$. Fue posible comprobar el valor encontrado para el LMC mediante los valores de concentración de 0.1 mg Fe/L (LMC 1), 0.6 mg Fe/L (LMC 2) y 1.0 mg Fe/L (LMC 3).

Para cada una de las mediciones se obtuvo un error, el cual es menor al 10% en LMC 1, LMC 2 y LMC 3. En la curva de trabajo de hierro total, el LMC 1 se evalúa dentro de los estándares de calibración.

Tabla 10

Evaluación de LMC para hierro total

Identificación de la muestra	Absorbancia promedio	Concentración calculada (mg Fe/L)	% error	Cumple meta: sesgo < 10% valor medido	%R	Cumple meta: 70%<%R<130%
LMC 1	0,181	0,101	0,96	Si cumple	101,0	Si cumple
	0,182	0,102	2,03	Si cumple	102,0	Si cumple
	0,176	0,096	4,42	Si cumple	95,6	Si cumple
	0,183	0,103	3,11	Si cumple	103,1	Si cumple
LMC 2	0,670	0,627	4,55	Si cumple	104,5	Si cumple
	0,670	0,627	4,55	Si cumple	104,5	Si cumple
	0,669	0,626	4,37	Si cumple	104,4	Si cumple
	0,671	0,628	4,73	Si cumple	104,7	Si cumple
LMC 3	1,020	1,004	0,40	Si cumple	100,4	Si cumple
	1,017	1,001	0,08	Si cumple	100,1	Si cumple
	1,018	1,002	0,18	Si cumple	100,2	Si cumple
	1,020	1,004	0,40	Si cumple	100,4	Si cumple

Nota. La tabla presenta la evaluación de los límites de cuantificación en tres diferentes mediciones; se observa el cumplimiento en el porcentaje de error y que el porcentaje de recuperación se encuentra en el rango establecido.

4.5 Lotes

Se realizó la determinación de hierro total para los blancos fortificados de laboratorio (LFB), muestras rutinarias que incluyen las diversas matrices de agua y matrices fortificadas de laboratorio (LFM)

Tabla 11*Datos de LFB para hierro total*

Lote	#	BK	LFB 1 (0,1 mg Fe/L)	LFB 2 (0,4 mg Fe/L)	LFB 3 (0,8 mg Fe/L)	LFB 4 (1,0 mg Fe/L)
1	1	0,010	0,098	0,430	0,860	1,045
	2	0,010	0,100	0,431	0,862	1,047
2	3	0,009	0,101	0,417	0,864	1,058
	4	0,010	0,102	0,421	0,864	1,059
3	5	0,011	0,095	0,420	0,869	1,060
	6	0,011	0,095	0,421	0,869	1,063
4	7	0,009	0,094	0,418	0,861	1,053
	8	0,010	0,098	0,418	0,867	1,059
5	9	0,011	0,098	0,423	0,862	1,061
	10	0,010	0,100	0,427	0,863	1,060
6	11	0,009	0,105	0,418	0,859	1,064
	12	0,010	0,101	0,420	0,860	1,068
Promedio		0,010	0,099	0,422	0,863	1,058
Valor teórico		-	0,100	0,400	0,800	1,000
Tcal alto (<2,29)		1,74	1,82	1,87	1,75	1,46
Tcal bajo (<2,29)		1,24	1,50	1,08	1,19	2,00
s		0,001	0,003	0,005	0,003	0,007
%CV		8,55	3,17	1,10	0,38	0,63
%Error		-	1,16	5,51	7,91	5,82
%R		-	94,1	104,3	107,4	104,5

Nota. Esta tabla presenta la colección de datos para cuatro blancos fortificados de laboratorio. Estos tienen un coeficiente inferior al 20%.

Para los valores de la tabla 11 de hierro total es nulo el rechazo de valores, debido a que todos los datos cumplen con el criterio de $T_{cal} < T_{tab}$, donde T_{tab} tiene un valor de 2,11.

Los resultados de los blancos fortificados de laboratorio (LFB) son utilizados para el estudio del rendimiento del laboratorio, recuperación del analito en la matriz; a su vez el control de la precisión y exactitud. Para el hierro total los LFB cumplen con el criterio del coeficiente de variación menor al 20%.

Tabla 12*Datos de muestras de rutina y LFM para hierro total*

Lote	#	M1	M2	M3	M4	M5	M6	LFM M1	LFM M2	LFM M3	LFM M4	LFM M5	LFM M6
1	1	0,007	0,001	0,603	0,318	0,158	0,006	0,391	0,432	0,927	0,648	0,542	0,386
	2	0,007	0,001	0,600	0,319	0,156	0,005	0,394	0,423	0,928	0,649	0,546	0,387
2	3	0,008	0,001	0,644	0,351	0,166	0,003	0,385	0,423	0,870	0,682	0,488	0,411
	4	0,008	0,001	0,641	0,354	0,170	0,004	0,385	0,426	0,876	0,682	0,490	0,406
3	5	0,007	0,001	0,520	0,319	0,182	0,006	0,385	0,426	0,917	0,648	0,472	0,389
	6	0,008	0,001	0,517	0,327	0,181	0,004	0,381	0,429	0,915	0,647	0,471	0,384
4	7	0,009	0,001	0,545	0,336	0,172	0,004	0,388	0,430	0,873	0,668	0,524	0,403
	8	0,008	0,001	0,539	0,330	0,173	0,005	0,388	0,429	0,875	0,665	0,523	0,402
5	9	0,006	0,001	0,576	0,326	0,176	0,004	0,385	0,426	0,928	0,650	0,513	0,395
	10	0,006	0,001	0,578	0,323	0,173	0,004	0,383	0,430	0,926	0,653	0,516	0,393
6	11	0,006	0,001	0,546	0,340	0,182	0,006	0,387	0,421	0,862	0,662	0,500	0,418
	12	0,007	0,001	0,542	0,341	0,181	0,006	0,385	0,421	0,866	0,661	0,501	0,415
Promedio		0,007	0,001	0,571	0,332	0,172	0,005	0,386	0,426	0,897	0,660	0,507	0,399
Valor teórico		-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Tcal alto (<2,29)		1,77	1,66	1,67	1,78	1,14	1,33	2,13	1,60	1,09	1,76	1,58	1,63
Tcal bajo (<2,29)		1,31	0,55	1,24	1,17	1,88	1,69	1,57	1,38	1,25	1,01	1,47	1,27
s		0,001	0,000	0,044	0,012	0,009	0,001	0,003	0,004	0,028	0,013	0,025	0,012
%CV		14,4	6,2	7,6	3,7	5,1	17,4	0,9	0,9	3,2	1,9	4,9	3,0
%R		-	-	-	-	-	-	93,5	105,2	72,7	78,7	74,7	94,8

Nota. Esta tabla muestra el comportamiento de las matrices de agua y sus fortificados.

Las muestras de rutina analizadas para hierro total tienen coeficientes de variación inferior al 20%, debido a esto demuestran una alta precisión. En el caso de las matrices M1, M2 y M6, es necesario tener en cuenta que los resultados las matrices en cuestión no se encuentran dentro de la curva de trabajo establecida en la tabla 5, siendo el valor de M1 0.007 mg Fe/L, M2 0.001 mg Fe/L y M6 0.005 mg Fe/L, valores que son inferiores al límite de cuantificación.

Los porcentajes de recuperación (%R) de las matrices fortificadas están dentro del rango del 70%-130%, cumpliendo con el criterio establecido por el laboratorio Control y Gestión Ambiental S.A.S., presentando valores de 93,4%, 105,2%, 72,7%, 78,8%, 74,7%, y 94,8% respectivamente.

4.6 Cartas de control

De acuerdo con la sección 1.4.9 se calculan los dos tipos de cartas de control (exactitud de medias y precisión de rangos)

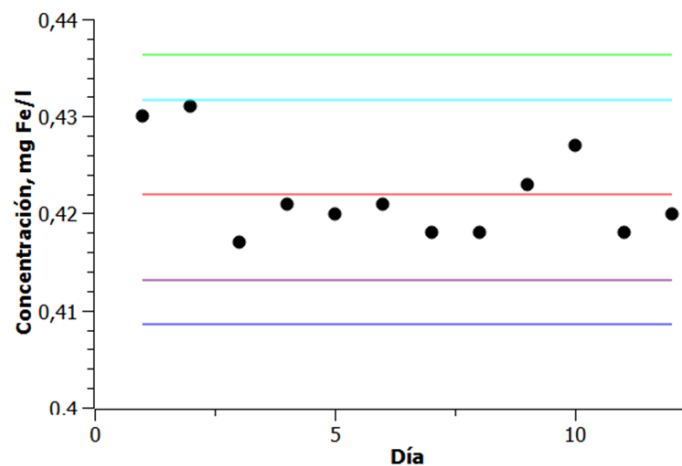
4.6.1 Carta de control de medias

La carta de control de medias se graficó con los datos obtenidos del estándar LFB E2 (0.4 mg Fe/L)

La carta de control de medias se realiza con la recuperación de LFB de 0.4 mg Fe/L se encuentra dentro de los límites de advertencia superior e inferior. Se observa que la medición 2 se acerca más al LAS que las demás mediciones, sin embargo, es posible decir que no se presenta ningún error sistemático durante el procedimiento. (Ver figura 12).

Figura 12

Carta de control de medias para hierro total



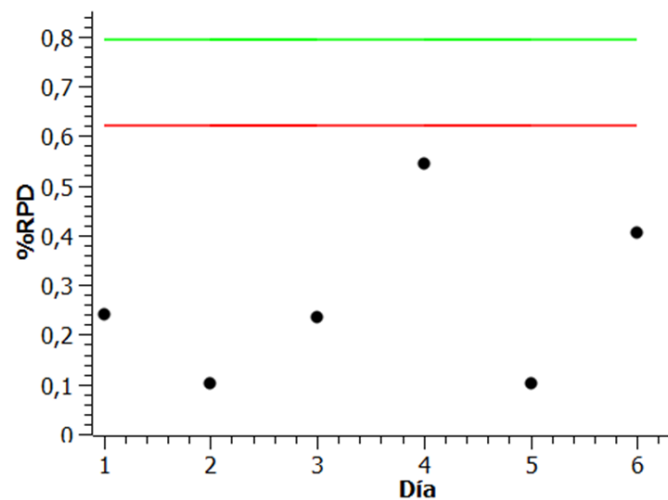
Nota. El gráfico representa el porcentaje de recuperación de M1, M2, M3, M4, M5, M6 calculado de la desviación estándar. Todos los resultados se encuentran dentro de los límites de control y advertencia (superior e inferior).

4.6.2. Carta de control de rangos

La carta de control de rango se construye con la diferencia porcentual relativa %RPD (Ecuación 26) de los duplicados del LFB E4 (1,00 mg Fe/L).

Figura 13

Carta de control de rango para hierro total



Nota. El gráfico presenta la desviación porcentual relativa para las seis mediciones, no hay rechazo para ningún dato.

Las muestras de control del blanco fortificado LFB E4 se encuentran dentro del límite de advertencia, se observa una alta precisión en todos los datos cumpliendo con el control de calidad para los lotes de muestras.

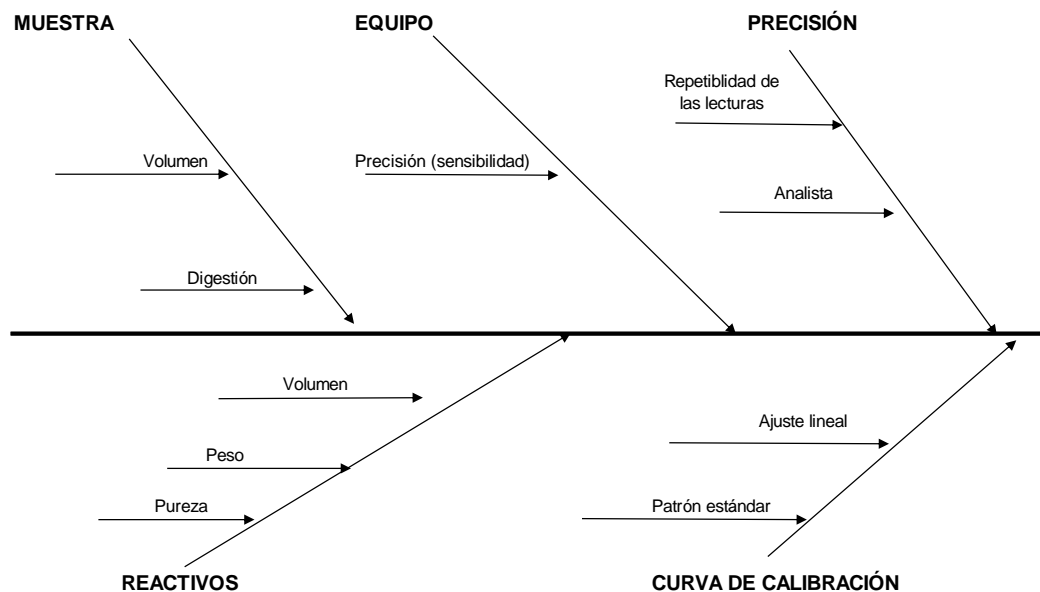
4.7 Fuentes de incertidumbre

En el diagrama causa-efecto se consideran cada una de las etapas metodológicas de hierro total. Se identifican diferentes fuentes individuales de incertidumbre como lo son los reactivos

(pureza, peso y volumen), muestra (volumen y digestión), equipo (precisión) y curva de calibración (ajuste lineal y patrón estándar), ver figura 14.

Figura 14

Diagrama causa-efecto determinación de hierro total



Nota. La figura ilustra las fuentes de incertidumbre en la determinación de hierro total.

Se presenta una serie de pasos metodológicos para calcular la incertidumbre en la determinación de hierro total.

4.7.1 Especificación

Se encuentra la relación entre el resultado de la concentración obtenida de hierro total y variables de los cuales depende como: material volumétrico certificado, curva de calibración, respuesta del instrumento y adición de reactivo de color.

Incertidumbre del volumen de muestra. La toma de muestras se realizó en una probeta de 50 mL con tolerancia de $\pm 0,5$ ml. La incertidumbre estándar (μ_M) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Mr}), se calcula:

$$(\mu_M) = \frac{0.5ml}{\sqrt{3}} = 0.3 ml \quad (37)$$

$$(\mu_{Mr}) = \frac{0.3 ml}{50ml} = 6 \times 10^{-3} \quad (38)$$

Incertidumbre del espectrofotómetro. Como equipo se usó el espectrofotómetro HACH DR 2800, el cual tiene una tolerancia de ± 0.0001 nm a una absorbancia de 510 nm. La incertidumbre estándar (μ_E) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Er}) son:

$$(\mu_E) = \frac{0.0001 nm}{\sqrt{3}} = 6 \times 10^{-5} nm \quad (39)$$

$$(\mu_{Er}) = \frac{6 \times 10^{-5} nm}{510nm} = 1,13 \times 10^{-7} \quad (40)$$

Incertidumbre de la adición del reactivo de color. El reactivo de color es la 1,10-fenantrolina (4,00 ml) y se adiciona con una pipeta graduada de 5,00 ml, tiene una tolerancia de ± 0.030 ml. La incertidumbre estándar (μ_R) y la incertidumbre estándar relativa (μ_{Rr}) son:

$$(\mu_R) = \frac{0.030ml}{\sqrt{3}} = 0.0173 ml \quad (41)$$

$$(\mu_{Rr}) = \frac{0.0173 ml}{4.00 ml} = 4.33 \times 10^{-3} \quad (42)$$

Incertidumbre de la curva de calibración. Con los datos de la tabla 6, se obtienen los datos de la curva de calibración, donde: pendiente $b=0.9291$, el intercepto $a=0.0872$, el valor de $p=3$, el número de mediciones $n=18$ y el valor promedio de la concentración $\bar{x}=0.43$. Los criterios estadísticos como la desviación estándar $s=0.00729$ y $S_{xx}=2.140$ se obtienen de las ecuaciones 8 y 27, respectivamente. La incertidumbre estándar y la incertidumbre estándar relativa debidas a la concentración de cada uno de los valores de las muestras se realiza mediante el ajuste lineal de la curva de calibración, reemplazando los valores presentados en la ecuación 26.

La muestra M3 de agua residual no doméstica presenta un promedio de concentración $\bar{x}_{M3} = 0.571 \text{ mg Fe/L}$, por lo tanto, la incertidumbre estándar (μ_{M3}) y relativa (μ_{M3r}) son:

$$\mu_{M3} = \frac{0.00729}{0.9291} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0.571-0.433)^2}{2.140}} = 4.949 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L} \quad (43)$$

$$\mu_{M3r} = \frac{4.949 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L}}{0.571 \text{ mg Fe/L}} = 8.666 \times 10^{-3} \quad (44)$$

La muestra M4 de agua residual doméstica presenta un promedio de concentración $\bar{x}_{M4} = 0.332 \text{ mg Fe/L}$, por lo tanto, la incertidumbre estándar (μ_{M4}) y relativa (μ_{M4r})

$$\mu_{M4} = \frac{0.00729}{0.9291} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0.332-0.433)^2}{2.140}} = 4.923 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L} \quad (45)$$

$$\mu_{M4r} = \frac{4.923 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L}}{0.332 \text{ mg Fe/L}} = 1.483 \times 10^{-3} \quad (46)$$

La muestra M5 de agua residual doméstica presenta un promedio de concentración $\bar{x}_{M5} = 0.172 \text{ mg Fe/L}$, por lo tanto, la incertidumbre estándar (μ_{M5}) y relativa (μ_{M5r})

$$\mu_{M5} = \frac{0.00729}{0.9291} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(0.172-0.433)^2}{2.140}} = 5.089 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L} \quad (47)$$

$$\mu_{M5r} = \frac{5.089 \times 10^{-3} \text{ mg Fe/L}}{0.172 \text{ mg Fe/L}} = 2.958 \times 10^{-3} \quad (48)$$

4.7.2 Identificación

Se refiere al tipo de incertidumbre proveniente de calibración del instrumento, reactivo peso (pureza del reactivo estándar) y repetibilidad en las lecturas.

Incertidumbre de la repetibilidad de lecturas. La desviación estándar de las muestras M3, M4 y M5 se obtiene de la tabla 12, que se calcula de la repetibilidad de las lecturas a cada uno de los lotes. Se calcula la desviación estándar relativa para cada muestra de la siguiente manera:

$$\mu_{RM3} = \frac{0.0436}{\sqrt{12}} = 0.0126 \quad (49)$$

$$\mu_{RM3r} = \frac{0.0126}{0.571} = 2.06 \times 10^{-2} \quad (50)$$

$$\mu_{RM4} = \frac{0.0123}{\sqrt{12}} = 3.55 \times 10^{-3} \quad (51)$$

$$\mu_{RM4r} = \frac{3.55 \times 10^{-3}}{0.332} = 1.07 \times 10^{-2} \quad (52)$$

$$\mu_{RM5} = \frac{0.0088}{\sqrt{12}} = 2.54 \times 10^{-3} \quad (53)$$

$$\mu_{RM5r} = \frac{2.54 \times 10^{-3}}{0.172} = 1.45 \times 10^{-2} \quad (54)$$

Incertidumbre del reactivo peso. La incertidumbre asociada al reactivo peso, sulfato de amonio ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$, es necesario combinar los aportes asociados a la incertidumbre de la pureza y pesaje. La pureza del sulfato de amonio ferroso es de 100.0% $\pm 0,1$, por lo tanto, se obtiene la incertidumbre estándar y la incertidumbre relativa:

$$\mu_p = \frac{0.1\%}{\sqrt{3}} = 6 \times 10^{-2}\% \quad (56)$$

$$\mu_{pr} = \frac{6 \times 10^{-2}\%}{100.0\%} = 6 \times 10^{-4} \quad (57)$$

La incertidumbre típica se obtiene dividiendo la incertidumbre expandida dada en el certificado de calibración, el cual es emitido por Ingobar Metrología SAS, por el factor de cobertura indicado. El valor es 0.00015 g con un factor de cobertura k=2. (Monterroza & Correa, 2017)

$$\mu_{b1} = \frac{0.00015g}{2} = 7.5 \times 10^{-5}g \quad (58)$$

$$\mu_{b1} = \frac{7.5 \times 10^{-5}g}{50g} = 1.5 \times 10^{-6} \quad (59)$$

Se calcula la incertidumbre estándar combinada relativa del reactivo peso, así:

$$\mu_c = \sqrt{\mu_{pr}^2 + \mu_{b1r}^2} \quad (60)$$

Los valores obtenidos se reemplazan en la ecuación 62 de la siguiente manera:

$$\mu_c = \sqrt{(6 \times 10^{-4})^2 + (1.5 \times 10^{-6})^2} = 8.5 \times 10^{-4} \quad (61)$$

4.7.3 Combinación

Una vez identificadas todas las posibles variables que aporten a la incertidumbre, se combinan para unificar la información sobre las fuentes de incertidumbre en la medición.

Incertidumbre combinada. Teniendo en cuenta los resultados anteriores se calcula la incertidumbre combinada:

$$\mu_{CM3} = \sqrt{(\mu_{Mr})^2 + (\mu_{Er})^2 + (\mu_{Rr})^2 + (\mu_{M3r})^2 + (\mu_{MR3r})^2 + (\mu_c)^2} \quad (62)$$

$$\mu_{CM3} = 2.35 \times 10^{-2} \quad (63)$$

$$\mu_{CM4} = 1.31 \times 10^{-2} \quad (64)$$

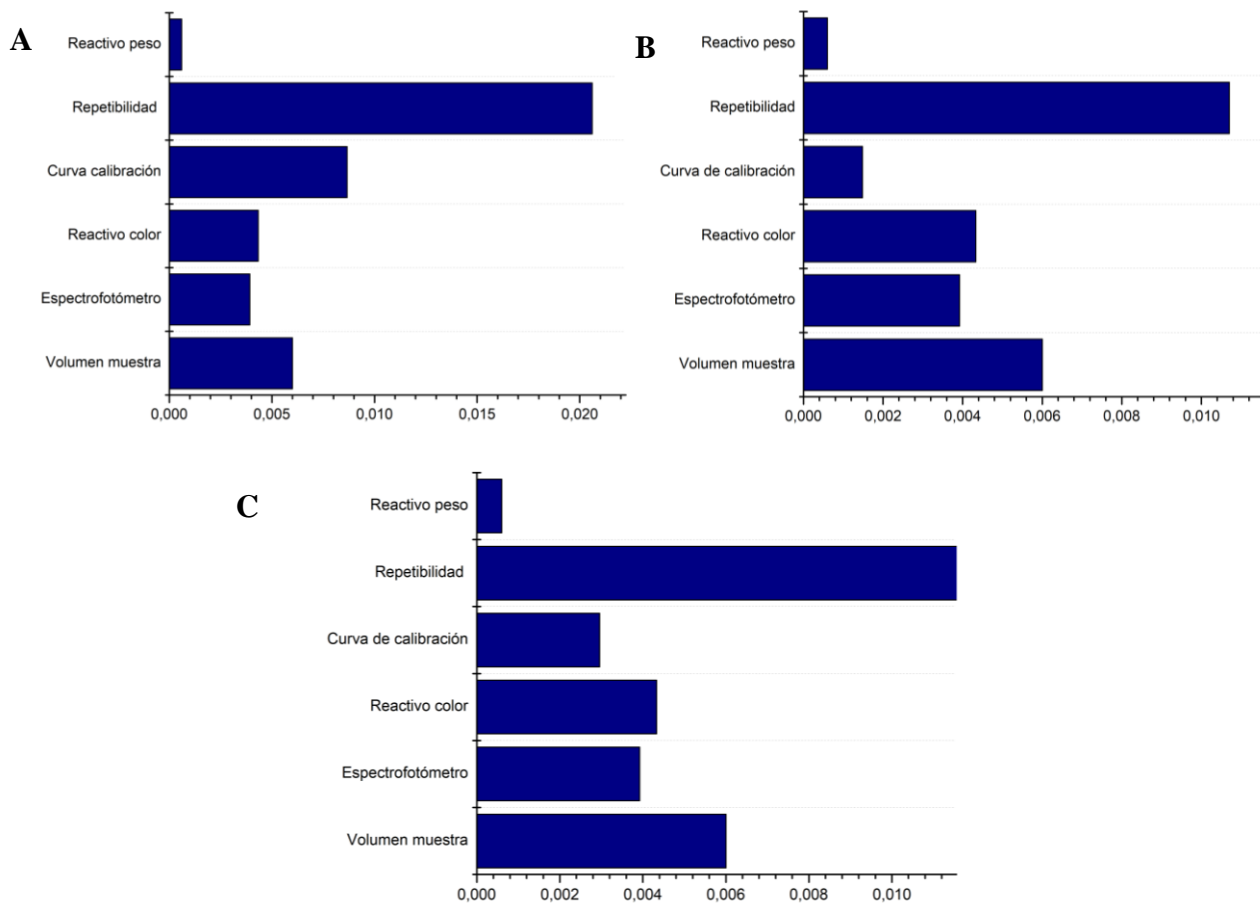
$$\mu_{CM5} = 1.61 \times 10^{-2} \quad (65)$$

Con el fin de observar la contribución de cada componente a la incertidumbre combinada del método se presenta la figura 15.

La muestra M3 y M5 presentan como mayor contribución para la estimación de la incertidumbre combinada la repetibilidad de lecturas, es decir, tienen mayor aporte de errores aleatorios que sistemáticos. Por otra parte, para M4 la curva de calibración representa la mayor contribución.

Figura 15

Gráficos de contribución a la incertidumbre para M3, M4 y M5



Nota. Contribución a la incertidumbre para hierro total donde A) M3: rango alto, B) M4: rango bajo y C) M5: rango medio.

Incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida de cada matriz de agua se obtiene al operar la incertidumbre combinada por el factor de cobertura (k=2)

$$U_{M3} = \mu_{CM3} \times 2 = 2.35 \times 10^{-2} \times 2 = 0.047 \quad (66)$$

$$U_{M4} = \mu_{CM4} \times 2 = 1.31 \times 10^{-2} \times 2 = 0.026 \quad (67)$$

$$U_{M5} = \mu_{CM5} \times 2 = 1.61 \times 10^{-2} \times 2 = 0.032 \quad (68)$$

Los resultados se reportan en los informes para cada matriz de agua calculando el hierro total de la siguiente manera:

$$mg\ Fe/L\ rangom\ alto = C \pm (C \times 0.047\ mg\ Fe/L) \quad (69)$$

$$mg\ Fe/L\ rangobajo = C \pm (C \times 0.026\ mg\ Fe/L) \quad (70)$$

$$mg\ Fe/L\ rang\ medio = C \pm (C \times 0.032\ mg\ Fe/L) \quad (71)$$

Donde, C es la concentración hallada experimentalmente para las diferentes matrices utilizadas en el laboratorio Control y Gestión Ambiental S.A.S. para el parámetro de hierro total.

5. Conclusiones

La técnica analítica para la determinación de hierro total se verificó en el laboratorio de la empresa Control y Gestión Ambiental S.A.S., utilizando la metodología basada en el SM 3500 Fe-B Ed 23, método de la 1,10-fenantrolina. En este proceso se analizaron seis matrices de aguas.

Para hierro total se obtuvo el rango lineal del método de 0.10 a 1.00 mg Fe/l.

Se estableció que el método para la identificación de hierro total es lineal, precisa y exacta en los intervalos de concentración que fueron valorados. Se obtuvo coeficientes de correlación y determinación con valores de 0.9999 y 0.9999, lo cual indica una relación lineal entre la variable cuantitativa estudiada (concentración de hierro total vs respuesta del instrumento).

Se logró la determinación teórica de LDD y LMC; se demostró que la mínima concentración detectable y cuantificable para el método de hierro total son 0.042 mg Fe/L y 0.100 mg Fe/L. El límite de cuantificación experimental para las muestras se debe reportar como 0.10 mg Fe/L.

El procedimiento de validación demuestra porcentajes que el coeficiente de variación 10% en los ensayos realizados, a excepción de M1 y M6, que presenta un valor superior pero cercano. El criterio establecido en el laboratorio para el porcentaje de recuperación es de 70% a 130%, las matrices de agua tratada (potable y piscina), agua residual no doméstica, agua residual doméstica y agua natural (superficial y subterránea), tienen porcentajes de recuperación de 93,5%, 15,2%, 72,7%, 78,7%, 74,7% y 94,8%, respectivamente.

La estimación de la incertidumbre para el método estandarizado diseñando un diagrama causa-efecto, donde se logró identificar las fuentes que contribuyen a la estimación de incertidumbre. Solo fue posible realizar estimación de incertidumbre a tres matrices de las seis

planteadas, ya que las matrices M1, M2 y M6 presentaban valores inferiores al límite de cuantificación. La fuente más significativa es la incertidumbre aportada por la repetibilidad de lecturas y curva de calibración.

6. Recomendaciones

El lavado del material a utilizar en la determinación de hierro total debe ser realizado diariamente, dejando el ácido clorhídrico al menos 30 minutos y retirar con agua destilada, para así evitar depósitos de hierro en las paredes del material de vidrio y evitar alteraciones en los resultados.

En la determinación del LMC, realizar la preparación de la solución intermedia en un volumen superior a los sugerido en el Standar Methods, con el fin de tomar una porción volumétrica superior y obtener mejores resultados.

Es recomendable verificar la fecha de los reactivos a usar en la determinación, en cada etapa de la validación. Adicionalmente, preparar los reactivos según lo propuesto en la metodología, teniendo en cuenta los tiempos y preservación.

Referencias Bibliográficas

- Abu Shmeis, R. M. (2018). Water Chemistry and Microbiology. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (1st ed., Vol. 81). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001>
- Alexandratos, S. D., Barak, N., Bauer, D., Davidson, F. T., Gibney, B. R., Hubbard, S. S., Taft, H. L., & Westerhof, P. (2019). Sustaining Water Resources: Environmental and Economic Impact. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(3), 2879–2888. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05859>
- Ambiente, M. D. E., Vivienda, Y., & Número, R. (2007). *PROTECCION SOCIAL*.
- Baird, R., Eaton, A., & Rice, E. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23RD Edition* (23 rd).
- Control y Gestión Ambiental. (2017). *Instructivo toma, preservacion y transporte de muestras de agua*.
- Cornwall, T. S. in. (n.d.). *Chemistry of Iron*. Agust 21,2020. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_08%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Iron](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_08%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Iron)

Giraldo Gómez, G. (1999). Validación de métodos analíticos de laboratorio. *Noos: Revista Del Departamento de Ciencias*, 9, 27–39.

Instituto de recursos de agua de Texas. (2020). “*Problemas del agua potable: El hierro y manganeso.*” 6. <https://texaswater.tamu.edu/resources/factsheets/15451sironandman.pdf>

Methods, S. (2018). 3500-Fe IRON. In *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. <https://doi.org/doi:10.2105/SMWW.2882.055>

Miller, J. (2002). *Química y quimiometría* (4th editio). Prentice Hall.

Monterroza, L. H., & Correa, L. T. (2017). *Certificado de Calibración*. 57(25), 1–3.

Nicholls D. (n.d.). Iron. *The University of Liverpool*, 979–988. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018874-4.50005-4>

Pérez, M. del M. (2012). Estimación de incertidumbres. Guía GUM (Castellano). *Revista Española de Metrología*, 114,130. http://www.uv.es/~meliajl/Docencia/WebComplementarios/GuiaGUM_e_medida.pdf

Sandoval, S. (2010). Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. In *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* (p. 66).

http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia_Tecnica_1_validacion_de_Metodos_y_determinacion_de_la_incertidumbre_de_la_medicion_1.pdf

Schlesinger, W. H., & Bernhardt, E. S. (2020). The Global Water Cycle. *Biogeochemistry*, 433–451. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814608-8.00010-4>

Sharma, R., Agrawal, P. R., Kumar, R., Gupta, G., & Ittishree. (2021). Current scenario of heavy metal contamination in water. In *Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824058-8.00010-4>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2009). Principios de Analisis Instrumental. In *Cengage learning*.

Suttle, N. (2010). Iron. In *Mineral nutrition of livestock* (Issue ii, p. 349). <https://doi.org/10.1016/B978-1-898563-47-1.50019-0>

Apéndices

Apéndice A. Curvas de calibración y duplicados para hierro total.

CURVA 1

#PUNTO	ESTANDAR (mg Fe/L)	ABSORBANCIAS			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,087	0,086	0,086	0,086
2	0,10	0,181	0,182	0,183	0,182
3	0,30	0,369	0,365	0,364	0,366
4	0,50	0,540	0,542	0,543	0,542
5	0,70	0,725	0,727	0,758	0,737
6	1,00	1,008	0,999	1,004	1,004

DUPLICADO CURVA 1

#PUNTO	ESTANDAR (mg-Fe/L)	ABSORBANCIAS			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,086	0,087	0,088	0,087
2	0,10	0,182	0,181	0,182	0,182
3	0,30	0,367	0,365	0,366	0,366
4	0,50	0,541	0,543	0,542	0,542
5	0,70	0,726	0,727	0,726	0,726
6	1,00	1,005	1,002	1,004	1,004

CURVA 2

#PUNTO	ESTANDAR (mg Fe/L)	Absorbancias			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,085	0,086	0,086	0,086
2	0,10	0,173	0,179	0,177	0,176
3	0,30	0,373	0,376	0,377	0,375
4	0,50	0,564	0,567	0,568	0,566
5	0,70	0,746	0,747	0,748	0,747
6	1,00	1,020	1,019	1,020	1,020

DUPLICADO CURVA 2

#PUNTO	ESTANDAR (mg Fe/L)	Absorbancias			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,086	0,086	0,086	0,086
2	0,10	0,172	0,176	0,177	0,175
3	0,30	0,374	0,375	0,375	0,375
4	0,50	0,564	0,567	0,568	0,566
5	0,70	0,746	0,747	0,747	0,747
6	1,00	1,020	1,019	1,020	1,020

CURVA 3

#PUNTO	ESTANDAR (mg Fe/L)	Absorbancias			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,089	0,088	0,088	0,088
2	0,10	0,172	0,174	0,172	0,173
3	0,30	0,359	0,361	0,361	0,360
4	0,50	0,557	0,556	0,555	0,556
5	0,70	0,747	0,743	0,740	0,743
6	1,00	1,016	1,017	1,012	1,015

DUPLICADO CURVA 3

#PUNTO	ESTANDAR (mg Fe/L)	Absorbancias			Abs Promedio
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	
1	0,00	0,089	0,089	0,089	0,089
2	0,10	0,173	0,172	0,172	0,172
3	0,30	0,360	0,361	0,362	0,361
4	0,50	0,557	0,556	0,555	0,556
5	0,70	0,744	0,743	0,742	0,743
6	1,00	1,015	1,017	1,012	1,015

Apéndice B. Cálculos de correlación de las curvas de calibración para hierro total

#punto	x_i	y_i	\hat{y}	residuo ($y_i - \hat{y}$)	residuo ($y_i - \hat{y}$) ²	($x_i - \bar{x}$) ²	($y_i - \bar{y}$) ²	($x_i - \bar{x}$)($y_i - \bar{y}$)	Varianza	Desviación estándar s	Coefficiente de variación (CV)
1	0,00	0,087	0,087	0,000	0,000000	0,18778	0,16230	0,17457	0,000002	0,00153	0,31183
2	0,00	0,086	0,087	-0,001	0,000001	0,18778	0,16310	0,17501			
3	0,00	0,089	0,087	0,002	0,000003	0,18778	0,16069	0,17371			
4	0,10	0,182	0,180	0,002	0,000003	0,11111	0,09488	0,10268	0,000023	0,00475	0,96892
5	0,10	0,176	0,180	-0,004	0,000020	0,11111	0,09872	0,10473			
6	0,10	0,173	0,180	-0,008	0,000058	0,11111	0,10072	0,10579			
7	0,30	0,366	0,366	0,000	0,000000	0,01778	0,01534	0,01651	0,000052	0,00724	1,47887
8	0,30	0,375	0,366	0,009	0,000082	0,01778	0,01319	0,01531			
9	0,30	0,361	0,366	-0,005	0,000028	0,01778	0,01669	0,01723			
10	0,50	0,542	0,552	-0,010	0,000098	0,00444	0,00270	0,00346	0,000151	0,01230	2,51089
11	0,50	0,566	0,552	0,015	0,000213	0,00444	0,00585	0,00510			
12	0,50	0,556	0,552	0,004	0,000018	0,00444	0,00437	0,00441			
13	0,70	0,732	0,738	-0,006	0,000037	0,07111	0,05839	0,06444	0,000064	0,00801	1,63453
14	0,70	0,747	0,738	0,009	0,000086	0,07111	0,06603	0,06853			
15	0,70	0,743	0,738	0,006	0,000031	0,07111	0,06416	0,06755			
16	1,00	1,004	1,016	-0,013	0,000160	0,32111	0,26400	0,29116	0,000067	0,00821	1,67522
17	1,00	1,020	1,016	0,003	0,000011	0,32111	0,28069	0,30022			
18	1,00	1,015	1,016	-0,001	0,000002	0,32111	0,27560	0,29748			

Apéndice C. Blancos para la estimación del LDD y LDC

#RÉPLICA	ABSORBANCIA			CONCENTRACIÓN (mg Fe/L)
	Lec 1	Lec 2	Lec 3	
1	0,061	0,060	0,060	0,029
2	0,100	0,101	0,102	0,015
3	0,068	0,070	0,072	0,019
4	0,062	0,068	0,075	0,020
5	0,070	0,068	0,069	0,020
6	0,065	0,065	0,067	0,023
7	0,077	0,084	0,087	0,005
8	0,068	0,078	0,079	0,013
9	0,101	0,100	0,102	0,015
10	0,089	0,087	0,085	0,000

Apéndice D. Datos obtenidos lotes LFB

		HIERRO TOAL							
Lote	#	Lecturas			Promedio	FD	Concentración medida		
		Lec 1	Lec 2	Lec 3					
Blanco de reactivos BK	1	1	0,076	0,079	0,08	0,078	1,0	0,010	
		2	0,079	0,078	0,077	0,078	1,0	0,010	
	2	3	0,079	0,078	0,08	0,079	1,0	0,009	
		4	0,076	0,08	0,079	0,078	1,0	0,010	
	3	5	0,076	0,078	0,076	0,077	1,0	0,011	
		6	0,078	0,079	0,075	0,077	1,0	0,011	
	4	7	0,079	0,077	0,08	0,079	1,0	0,009	
		8	0,076	0,079	0,079	0,078	1,0	0,010	
	5	9	0,077	0,078	0,075	0,077	1,0	0,011	
		10	0,079	0,08	0,075	0,078	1,0	0,010	
	6	11	0,079	0,078	0,08	0,079	1,0	0,009	
		12	0,076	0,08	0,079	0,078	1,0	0,010	
Blanco fortificado (Estándar 1) Estándar de Concentración Baja 0,1 mg Fe/l	1	1	0,179	0,178	0,177	0,178	1,0	0,098	
		2	0,18	0,179	0,181	0,180	1,0	0,100	
	2	3	0,18	0,18	0,182	0,181	1,0	0,101	
		4	0,181	0,182	0,183	0,182	1,0	0,102	
	3	5	0,175	0,177	0,174	0,175	1,0	0,095	
		6	0,173	0,175	0,178	0,175	1,0	0,095	
	4	7	0,174	0,175	0,175	0,175	1,0	0,094	
		8	0,179	0,178	0,179	0,179	1,0	0,098	
	5	9	0,179	0,178	0,178	0,178	1,0	0,098	
		10	0,18	0,181	0,179	0,180	1,0	0,100	
	6	11	0,185	0,186	0,182	0,184	1,0	0,105	
		12	0,179	0,181	0,183	0,181	1,0	0,101	
Blanco fortificado (Estándar 2) Estándar de Concentración Media (aprox. El 40% del rango de trabajo) 0,4 mg Fe/l	1	1	0,488	0,486	0,486	0,487	1,0	0,430	
		2	0,488	0,488	0,486	0,487	1,0	0,431	
	2	3	0,477	0,477	0,47	0,475	1,0	0,417	
		4	0,48	0,475	0,48	0,478	1,0	0,421	
	3	5	0,483	0,474	0,476	0,478	1,0	0,420	
		6	0,479	0,478	0,478	0,478	1,0	0,421	
	4	7	0,477	0,473	0,477	0,476	1,0	0,418	
		8	0,473	0,477	0,478	0,476	1,0	0,418	
	5	9	0,481	0,48	0,479	0,480	1,0	0,423	
		10	0,48	0,486	0,485	0,484	1,0	0,427	
	6	11	0,476	0,475	0,477	0,476	1,0	0,418	
		12	0,476	0,478	0,478	0,477	1,0	0,420	

Blanco fortificado (Estándar 3) Estándar de Concentración Alta (aprox. el 80% del rango de trabajo) 0,8 mg Fe/l	1	1	0,889	0,888	0,883	0,887	1,0	0,860
		2	0,887	0,888	0,888	0,888	1,0	0,862
	2	3	0,89	0,89	0,89	0,890	1,0	0,864
		4	0,891	0,89	0,89	0,890	1,0	0,864
	3	5	0,892	0,896	0,896	0,895	1,0	0,869
		6	0,893	0,894	0,896	0,894	1,0	0,869
	4	7	0,885	0,888	0,889	0,887	1,0	0,861
		8	0,894	0,891	0,892	0,892	1,0	0,867
	5	9	0,889	0,887	0,887	0,888	1,0	0,862
		10	0,889	0,888	0,889	0,889	1,0	0,863
	6	11	0,885	0,886	0,886	0,886	1,0	0,859
		12	0,886	0,887	0,886	0,886	1,0	0,860
Blanco fortificado (Estándar 4) Estándar de Concentración Máxima 1,0 mg/l	1	1	1,058	1,057	1,059	1,058	1,0	1,045
		2	1,06	1,059	1,062	1,060	1,0	1,047
	2	3	1,074	1,072	1,065	1,070	1,0	1,058
		4	1,072	1,069	1,073	1,071	1,0	1,059
	3	5	1,076	1,072	1,069	1,072	1,0	1,060
		6	1,075	1,076	1,073	1,075	1,0	1,063
	4	7	1,07	1,059	1,068	1,066	1,0	1,053
		8	1,075	1,073	1,065	1,071	1,0	1,059
	5	9	1,073	1,075	1,072	1,073	1,0	1,061
		10	1,072	1,073	1,072	1,072	1,0	1,060
	6	11	1,076	1,074	1,076	1,075	1,0	1,064
		12	1,08	1,079	1,079	1,079	1,0	1,068

Apéndice E. Datos obtenidos muestras rutinarias y LFM

		HIERRO TOAL						
Lote	#	Lecturas			Promedio	FD	Concentración medida	
		Lec 1	Lec 2	Lec 3				
Muestra rutinaria M1 (Agua potable)	1	1	0,095	0,092	0,093	0,093	1,0	0,007
		2	0,095	0,092	0,093	0,093	1,0	0,007
	2	3	0,094	0,095	0,096	0,095	1,0	0,008
		4	0,095	0,095	0,094	0,095	1,0	0,008
	3	5	0,095	0,094	0,093	0,094	1,0	0,007
		6	0,094	0,094	0,095	0,094	1,0	0,008
	4	7	0,096	0,095	0,096	0,096	1,0	0,009
		8	0,095	0,095	0,095	0,095	1,0	0,008
	5	9	0,093	0,093	0,092	0,093	1,0	0,006
		10	0,094	0,092	0,093	0,093	1,0	0,006
	6	11	0,094	0,092	0,093	0,093	1,0	0,006
		12	0,093	0,092	0,095	0,093	1,0	0,007

FORTIFICADO Muestra rutinaria M1 (Agua potable)	1	1	0,451	0,450	0,451	0,451	1,0	0,391
		2	0,452	0,453	0,454	0,453	1,0	0,394
	2	3	0,448	0,444	0,442	0,445	1,0	0,385
		4	0,445	0,446	0,444	0,445	1,0	0,385
	3	5	0,446	0,445	0,444	0,445	1,0	0,385
		6	0,443	0,439	0,442	0,441	1,0	0,381
	4	7	0,449	0,447	0,448	0,448	1,0	0,388
		8	0,448	0,447	0,447	0,447	1,0	0,388
	5	9	0,445	0,445	0,446	0,445	1,0	0,385
		10	0,444	0,442	0,444	0,443	1,0	0,383
	6	11	0,447	0,446	0,446	0,446	1,0	0,387
		12	0,447	0,444	0,445	0,445	1,0	0,385
Muestra rutinaria M2 (Agua de piscina)	1	1	0,086	0,086	0,088	0,087	1,0	0,001
		2	0,086	0,088	0,086	0,087	1,0	0,001
	2	3	0,089	0,087	0,087	0,088	1,0	0,001
		4	0,089	0,087	0,087	0,088	1,0	0,001
	3	5	0,088	0,087	0,088	0,088	1,0	0,001
		6	0,088	0,087	0,088	0,088	1,0	0,001
	4	7	0,087	0,087	0,086	0,087	1,0	0,001
		8	0,088	0,086	0,089	0,088	1,0	0,001
	5	9	0,088	0,087	0,088	0,088	1,0	0,001
		10	0,088	0,088	0,087	0,088	1,0	0,001
	6	11	0,089	0,087	0,087	0,088	1,0	0,001
		12	0,088	0,088	0,087	0,088	1,0	0,001
FORTIFICADO Muestra rutinaria M2 (Agua de piscina)	1	1	0,489	0,488	0,487	0,488	1,0	0,432
		2	0,480	0,478	0,479	0,479	1,0	0,423
	2	3	0,480	0,480	0,479	0,480	1,0	0,423
		4	0,483	0,483	0,482	0,483	1,0	0,426
	3	5	0,484	0,481	0,482	0,482	1,0	0,426
		6	0,485	0,485	0,485	0,485	1,0	0,429
	4	7	0,486	0,487	0,484	0,486	1,0	0,430
		8	0,485	0,485	0,486	0,485	1,0	0,429
	5	9	0,482	0,482	0,483	0,482	1,0	0,426
		10	0,486	0,485	0,486	0,486	1,0	0,430
	6	11	0,479	0,477	0,478	0,478	1,0	0,421
		12	0,478	0,477	0,479	0,478	1,0	0,421
Muestra rutinaria M3 (Agua residual no doméstica)	1	1	0,648	0,646	0,649	0,648	1,0	0,604
		2	0,647	0,646	0,641	0,645	1,0	0,601
	2	3	0,686	0,684	0,686	0,685	1,0	0,645
		4	0,682	0,683	0,683	0,683	1,0	0,642
	3	5	0,571	0,570	0,569	0,570	1,0	0,520
		6	0,570	0,566	0,566	0,567	1,0	0,517
	4	7	0,596	0,592	0,592	0,593	1,0	0,545
		8	0,589	0,587	0,589	0,588	1,0	0,540
	5	9	0,621	0,620	0,625	0,622	1,0	0,576
		10	0,621	0,625	0,628	0,625	1,0	0,579
	6	11	0,594	0,594	0,595	0,594	1,0	0,546
		12	0,590	0,591	0,592	0,591	1,0	0,543

	1	1	0,648	0,646	0,649	0,648	1,0	0,603
		2	0,647	0,646	0,641	0,645	1,0	0,600
	2	3	0,686	0,684	0,686	0,685	1,0	0,644
		4	0,682	0,683	0,683	0,683	1,0	0,641
FORTIFICADO	3	5	0,571	0,570	0,569	0,570	1,0	0,520
Muestra rutinaria M3		6	0,570	0,566	0,566	0,567	1,0	0,517
(Agua residual no	4	7	0,596	0,592	0,592	0,593	1,0	0,545
doméstica)		8	0,589	0,587	0,589	0,588	1,0	0,539
	5	9	0,621	0,620	0,625	0,622	1,0	0,576
		10	0,621	0,625	0,628	0,625	1,0	0,578
	6	11	0,594	0,594	0,595	0,594	1,0	0,546
		12	0,590	0,591	0,592	0,591	1,0	0,542
<hr/>								
	1	1	0,384	0,380	0,383	0,382	1,0	0,318
		2	0,385	0,382	0,383	0,383	1,0	0,319
	2	3	0,414	0,413	0,412	0,413	1,0	0,351
		4	0,415	0,417	0,416	0,416	1,0	0,354
Muestra rutinaria M4	3	5	0,386	0,381	0,385	0,384	1,0	0,319
(Agua residual		6	0,392	0,390	0,391	0,391	1,0	0,327
doméstica)	4	7	0,401	0,398	0,399	0,399	1,0	0,336
		8	0,395	0,395	0,391	0,394	1,0	0,330
	5	9	0,390	0,392	0,389	0,390	1,0	0,326
		10	0,388	0,387	0,388	0,388	1,0	0,323
	6	11	0,402	0,403	0,404	0,403	1,0	0,340
		12	0,405	0,403	0,405	0,404	1,0	0,341
<hr/>								
	1	1	0,689	0,688	0,690	0,689	1,0	0,648
		2	0,690	0,690	0,691	0,690	1,0	0,649
	2	3	0,720	0,721	0,722	0,721	1,0	0,682
		4	0,722	0,721	0,720	0,721	1,0	0,682
FORTIFICADO	3	5	0,690	0,687	0,690	0,689	1,0	0,648
Muestra rutinaria M4		6	0,689	0,688	0,687	0,688	1,0	0,647
(Agua residual	4	7	0,709	0,708	0,707	0,708	1,0	0,668
doméstica)		8	0,705	0,704	0,705	0,705	1,0	0,665
	5	9	0,691	0,691	0,692	0,691	1,0	0,650
		10	0,694	0,694	0,694	0,694	1,0	0,653
	6	11	0,702	0,702	0,703	0,702	1,0	0,662
		12	0,701	0,702	0,701	0,701	1,0	0,661
<hr/>								
	1	1	0,234	0,235	0,234	0,234	1,0	0,158
		2	0,232	0,231	0,233	0,232	1,0	0,156
	2	3	0,241	0,242	0,241	0,241	1,0	0,166
		4	0,245	0,246	0,245	0,245	1,0	0,170
Muestra rutinaria M5	3	5	0,257	0,256	0,255	0,256	1,0	0,182
(Agua superficial)		6	0,254	0,255	0,256	0,255	1,0	0,181
	4	7	0,247	0,246	0,247	0,247	1,0	0,172
		8	0,248	0,247	0,248	0,248	1,0	0,173
	5	9	0,250	0,251	0,250	0,250	1,0	0,176
		10	0,249	0,247	0,247	0,248	1,0	0,173
	6	11	0,256	0,256	0,258	0,257	1,0	0,182
		12	0,255	0,254	0,256	0,255	1,0	0,181
<hr/>								
	1	1	0,339	0,34	0,338	0,339	2,0	0,542
		2	0,34	0,343	0,340	0,341	2,0	0,546
	2	3	0,312	0,315	0,315	0,314	2,0	0,488
		4	0,316	0,312	0,316	0,315	2,0	0,490
FORTIFICADO	3	5	0,308	0,306	0,305	0,306	2,0	0,472
Muestra rutinaria M5		6	0,305	0,307	0,306	0,306	2,0	0,471
(Agua superficial)	4	7	0,331	0,329	0,332	0,331	2,0	0,524
		8	0,33	0,331	0,330	0,330	2,0	0,523
	5	9	0,325	0,325	0,326	0,325	2,0	0,513
		10	0,326	0,327	0,328	0,327	2,0	0,516
	6	11	0,319	0,321	0,319	0,320	2,0	0,500
		12	0,319	0,321	0,320	0,320	2,0	0,501

Muestra rutinaria M6 (Agua subterránea)	1	1	0,093	0,092	0,093	0,093	1,0	0,006
		2	0,092	0,09	0,094	0,092	1,0	0,005
	2	3	0,092	0,09	0,089	0,090	1,0	0,003
		4	0,09	0,091	0,091	0,091	1,0	0,004
	3	5	0,092	0,093	0,092	0,092	1,0	0,006
		6	0,091	0,092	0,091	0,091	1,0	0,004
	4	7	0,092	0,089	0,092	0,091	1,0	0,004
		8	0,092	0,092	0,091	0,092	1,0	0,005
	5	9	0,091	0,091	0,092	0,091	1,0	0,004
		10	0,09	0,092	0,092	0,091	1,0	0,004
	6	11	0,092	0,094	0,092	0,093	1,0	0,006
		12	0,092	0,092	0,093	0,092	1,0	0,006
FORTIFICADO Muestra rutinaria M6 (Agua subterránea)	1	1	0,445	0,447	0,446	0,446	1,0	0,386
		2	0,447	0,446	0,446	0,446	1,0	0,387
	2	3	0,469	0,468	0,469	0,469	1,0	0,411
		4	0,465	0,464	0,465	0,465	1,0	0,406
	3	5	0,446	0,45	0,450	0,449	1,0	0,389
		6	0,443	0,444	0,445	0,444	1,0	0,384
	4	7	0,461	0,461	0,462	0,461	1,0	0,403
		8	0,46	0,46	0,462	0,461	1,0	0,402
	5	9	0,454	0,452	0,457	0,454	1,0	0,395
		10	0,451	0,454	0,452	0,452	1,0	0,393
	6	11	0,476	0,478	0,474	0,476	1,0	0,418
		12	0,473	0,472	0,474	0,473	1,0	0,415

Apéndice F. Datos preparación LFM para las matrices

Concentración adicionada a M1	0,400	mg Fe/l
Adición muestra M1		
[] Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500	
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00	
%Recuperación		
Hierro total (mg Fe/l)	0,007	70 130
%Recuperación Mín	93	Cumple Cumple

Concentración adicionada a M2	0,400	mg Fe/l	
Adición muestra M2			
<input type="checkbox"/> Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple	
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500		
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple	
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00		
%Recuperación			
Hierro total (mg Fe/l)	0,001	70	130
%Recuperación Mín	105	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M3	0,400	mg Fe/l	
Adición muestra M3			
<input type="checkbox"/> Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple	
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500		
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple	
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00		
%Recuperación			
Hierro total (mg Fe/l)	0,571	70	130
%Recuperación Mín	73	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M4	0,400	mg Fe/l	
Adición muestra M4			
<input type="checkbox"/> Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple	
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500		
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple	
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00		
%Recuperación			
Hierro total (mg Fe/l)	0,332	70	130
%Recuperación Mín	79	Cumple	Cumple
Concentración adicionada a M5	0,400	mg Fe/l	
Adición muestra M5			
<input type="checkbox"/> Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple	
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500		
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple	
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00		
%Recuperación			
Hierro total (mg Fe/l)	0,172	70	130
%Recuperación Mín	75	Cumple	Cumple

Concentración adicionada a M6	0,400	mg Fe/l	
Adición muestra M6			
[] Solución madre del patrón (SM)	200	Cumple	
Volumen total muestra + patrón adic. ml	500		
Volumen patrón a adicionar (v) ml	1,00	Cumple	
FD de la muestra debido al volumen adicionado de la SM	1,00		
%Recuperación			
Hierro total (mg Fe/l)	0,005	70	130
%Recuperación Mín	95	Cumple	Cumple