

**ESTANDARIZACIÓN DE TRES MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONÍACAL, ACIDEZ Y FLOTANTES
UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN EN AGUAS
NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES**

KAROL VANESSA BAHAMÓN LEAL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

**ESTANDARIZACIÓN DE TRES MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONIAICAL, ACIDEZ Y FLOTANTES
UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN EN AGUAS
NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES**

TESIS DE PROYECTO DE GRADO

MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN

KAROL VANESSA BAHAMÓN LEAL

Tesis de grado presentado como requisito para obtener el título de

QUÍMICA

Directora:

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ, Química, Ph.D.

Co-directora:

YANETH QUINTERO LÓPEZ, Química, Especialista en Química Ambiental

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

A Dios por haberme dado la sabiduría y la fortaleza para alcanzar este triunfo.

A mis padres Janeth y Carlos Iván, por su amor, apoyo en los momentos más difíciles y por sus palabras de aliento para seguir en todo momento.

A mi hermana Janeth Marcela, por ser mi ejemplo, guía constante y amiga fiel.

A mi novio Darío José por ser mi compañía, mi gran consejero y mi apoyo incomparable.

A mis tíos y tías por su comprensión y en especial a mi tía Gladys y a mi tío Gabriel por su colaboración y cariño.

A Ezequiel y Rosetta por ser la fuente de amor, ternura y tranquilidad.

Al laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones (CEIAM), por el acogimiento, apoyo económico e institucional en la realización de este proyecto.

A la Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez por su entrega de conocimientos y orientación.

Agradecimientos y dedicatoria

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales

ICONTEC Instituto de Normas Técnicas y Certificación

CEIAM Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales

MO Materia orgánica

EDTA Ácido etilendiaminotetracético

MCR Materiales de referencia certificados

a Término independiente o intercepto en una recta de regresión

b Término dependiente o pendiente en una recta de regresión

x Concentración

y Respuesta del instrumento

r Coeficiente de correlación

r^2 Coeficiente de determinación

$S_{y,x}^2$ Varianza residual

e_i Residual en la recta de regresión

S_b^2 Varianza de la pendiente

S_a^2 Varianza del intercepto

ANOVA Análisis de varianza

s Desviación estándar

s^2 Varianza

SC_{reg} Suma de cuadrados de la recta de regresión

SC_{error} Suma de cuadrados del error

SC_{total} Suma de cuadrados total

MC_{reg} Cuadrados medios de la recta de regresión

MC_{error} Cuadrados medios del error

MC_{total} Cuadrados medios total

F Valor de la distribución de Snedecor-Fisher

G Estadístico de varianza de Cochran

t Valor estadístico de t de Student

f Factor de respuesta

CV Coeficiente de variación

$\%R$ Porcentaje de recuperación

LD Límite de detección

LC Límite de cuantificación

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	- 19 -
1.MARCO TEÓRICO.....	- 21 -
1.1. Calidad del agua	- 21 -
1.1.1.Características del agua.....	- 22 -
1.1.2.Indicadores físico-químicos.....	- 23 -
1.1.2.1.Nitrógeno amoniacal	- 23 -
1.1.2.2. Acidez	- 24 -
1.1.2.3. Flotantes.....	- 25 -
1.2. Método titulométrico para la determinación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables.....	- 25 -
1.2.1. Principio	- 25 -
1.2.2. Interferencias.....	- 26 -
1.2.3. Cálculos	- 26 -
1.3. Método titulométrico para la determinación de acidez en aguas naturales, residuales y potables.....	- 26 -
1.3.1. Principio	- 26 -
1.3.2. Interferencias.....	- 27 -
1.3.2. Cálculos	- 27 -
1.4 . Método gravimétrico para la determinación de material flotante en aguas naturales, residuales y potables.....	- 28 -
1.4.1. Principio	- 28 -
1.4.2. Interferencias.....	- 28 -
1.4.3. Cálculos	- 28 -
2.DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	- 28 -
2.1. Equipos, materiales y reactivos.....	- 28 -
2.1.1. Equipos y material de laboratorio.....	- 28 -
2.1.2. Verificación de equipos	- 30 -
2.1.3. Material de vidrio volumétrico.....	- 30 -
2.1.3.1 Reactivos.....	- 30 -
2.1.3.2 Nitrógeno amoniacal	- 30 -

2.1.3.3 Acidez	31 -
2.1.3.4 Flotantes.....	31 -
2.1.3.5. Soluciones preparadas en el laboratorio	31 -
2.2. Muestreo y preservación de muestras	31 -
2.3. Verificación de los procedimientos utilizados para los procesos de estandarización	31 -
2.3.1. Nitrógeno amoniacal por el método titulométrico	32 -
2.3.2. Acidez por el método titulométrico	33 -
2.3.3. Flotantes por el método de partículas flotantes.....	34 -
2.4. Determinación de las figuras analíticas de mérito	36 -
2.4.1. Intervalo de respuesta lineal, linealidad y sensibilidad de los métodos analizados	36 -
2.4.2. Precisión.....	36 -
2.4.3. Precisión del sistema instrumental	36 -
2.4.4. Precisión del método.....	37 -
2.4.5. Exactitud de los métodos	37 -
2.4.6. Determinación de los límites de detección y cuantificación de los métodos	37 -
2.4.7. Estimación de la incertidumbre en los métodos titulométricos	37 -
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES.....	37 -
3.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura	37 -
3.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito	38 -
3.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	38 -
3.2.2. Evaluación de la precisión.....	41 -
3.2.3. Evaluación de la exactitud del método	43 -
3.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método.....	44 -
4. Estimación de la incertidumbre del método.....	44 -
4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre	44 -
4.1.1. Peso fórmula del NH_4Cl	44 -
4.1.2. Volumen de solución de NH_4Cl	45 -
4.1.3. Volumen de NaCO_3 usado para la estandarización del H_2SO_4 (VSP)	47 -
4.1.4. Volumen de H_2SO_4 usado para su estandarización (VAV)	47 -

4.1.5. Punto final de la valoración (<i>PFE</i>)	- 48 -
4.1.6. Volumen de muestra analizada (<i>VM</i>)	- 49 -
4.1.7. Volumen de H_2SO_4 usado para la titulación de la muestra	- 49 -
4.1.8. Punto final de la valoración de la muestra (<i>PFM</i>)	- 50 -
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE ACIDEZ EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES	- 51 -
5.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.	- 51 -
5.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito	- 51 -
5.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	- 51 -
5.2.2. Evaluación de la precisión	- 54 -
5.2.3. Evaluación de la exactitud del método	- 56 -
5.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método	- 57 -
6. Estimación de la incertidumbre del método	- 57 -
6.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre	- 57 -
6.1.1. Peso fórmula del H_2SO_4	- 57 -
6.1.2. Volumen de solución de H_2SO_4	- 58 -
6.1.3. Volumen de $C_8H_5KO_4$ usado para la estandarización del NaOH (<i>VSP</i>)	- 60 -
6.1.4. Volumen de NaOH usado para su estandarización (<i>VAV</i>)	- 60 -
6.1.5. Punto final de la valoración (<i>PFE</i>)	- 61 -
6.1.6. Volumen de muestra analizada (<i>VM</i>)	- 62 -
6.1.7. Volumen de NaOH usado para la titulación de la muestra	- 62 -
6.1.8. Punto final de la valoración de la muestra (<i>PFM</i>)	- 63 -
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE MATERIAL FLOTANTE EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES	- 63 -
7.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura	- 63 -
7.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito	- 64 -
7.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	- 64 -
7.2.2. Evaluación de la precisión	- 67 -
7.2.3. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método	- 69 -
8. CONCLUSIONES	- 70 -
9. RECOMENDACIONES	- 72 -

BIBLIOGRAFIA	- 73 -
ANEXOS.....	- 75 -

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del agua.....	- 22 -
Tabla 2. Selección del volumen de la muestra para la estandarización de nitrógeno amoniacal.....	- 25 -
Tabla 3. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de nitrógeno amoniacal.....	- 38 -
Tabla 4. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad del nitrógeno amoniacal.....	- 39 -
Tabla 5. Resultados del análisis de varianza de nitrógeno amoniacal	- 40 -
Tabla 6. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de nitrógeno amoniacal.....	- 40 -
Tabla 7. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de nitrógeno amoniacal.	- 41 -
Tabla 8. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de nitrógeno amoniacal	- 42 -
Tabla 9. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de nitrógeno amoniacal.....	- 42 -
Los resultados de la precisión del método se registran en la Tabla 10.	- 42 -
Tabla 10. Resultados de la precisión del método de nitrógeno amoniacal	- 42 -
Tabla 11. Resultados de la exactitud del método de nitrógeno amoniacal	- 43 -
Tabla 12. Cálculos de los límites de detección y cuantificación del método de nitrógeno amoniacal.....	- 44 -
Tabla 13. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman NH_4Cl	- 45 -
Tabla 14. Volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración del NaCO_3	- 49 -
Tabla 15. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de acidez.....	- 51 -
Tabla 16. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de acidez ...	- 52 -
Tabla 17. Resultados del análisis de varianza de acidez.....	- 53 -
Tabla 18. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de acidez -	53 -
Tabla 19. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de acidez	- 54 -
Tabla 20. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de acidez.....	- 55 -

Tabla 21. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de acidez	- 55 -
Tabla 22. Resultados de la precisión del método de acidez.....	- 55 -
Tabla 23. Resultados de la exactitud del método de acidez.....	- 56 -
Tabla 24. Cálculos de los límites de detección y cuantificación del método de acidez	- 57 -
Tabla 25. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman H_2SO_4	- 58 -
Tabla 26. Volumen de NaOH gastado en la valoración del $C_8H_5KO_4$	- 62 -
Tabla 27. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de material flotante.....	- 64 -
Tabla 28. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de material flotante	- 65 -
Tabla 29. Resultados del análisis de varianza de material flotante	- 66 -
Tabla 30. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de material flotante.....	- 66 -
Tabla 31. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de material flotante	- 67 -
Tabla 32. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de material flotante	- 68 -
Tabla 33. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de material flotante.....	- 68 -
Tabla 34. Resultados de la precisión del método de material flotante.....	- 68 -
Tabla 35. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de flotantes.....	- 69 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Balanza analítica modelo 770 marca KERN	- 29 -
Figura 2. Horno marca BINDER	- 29 -
Figura 3. Plancha de agitación marca ThermoScientific	- 29 -
Figura 4. pH-metro modelo HI 8314 con electrodo HI 1230B marca HANNA....	- 29 -
Figura 5. Baño ultrasónico modelo LC-60H marca Ultrasonic	- 29 -
Figura 6. Cabina de extracción	- 29 -
Figura 7. Desecador marca DURAN.....	- 29 -
Figura 8. Balón de destilación.....	- 29 -
Figura 9. Cono Imhoff	- 30 -
Figura 10. Equipo de filtración	- 30 -
Figura 11. Curva de calibración para el método de nitrógeno amoniacal	- 39 -
Figura 12. Curva de calibración para el método de acidez	- 52 -
Figura 13. Curva de calibración para el método de material flotante	- 65 -

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Preparación de soluciones utilizadas en los diferentes procesos de estandarización.....	- 75 -
Anexo B. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos.....	- 78 -
Anexo C. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos.....	- 83 -
Anexo D. Evaluación de la exactitud de los métodos analíticos.....	- 85 -
Anexo E. Evaluación de los límites de detección y cuantificación de los métodos analíticos.....	- 87 -
Anexo F. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	- 89 -
Anexo G. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico.....	- 90 -
Anexo H. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico.....	- 91 -
Anexo I. Resultados de la precisión del método en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico	- 92 -
Anexo J. Resultados de la exactitud del método en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico	- 93 -
Anexo K. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	- 94 -
Anexo L. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de acidez en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico.....	- 95 -
Anexo M. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de acidez por el método titulométrico.	- 96 -
Anexo N. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de acidez por el método titulométrico	- 97 -

Anexo Ñ. Resultados de la precisión del método en la determinación de acidez por el método titulométrico- 98 -

Anexo O. Resultados de la exactitud del método de acidez por el método titulométrico - 99 -

Anexo P. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de acidez en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico- 100 -

Anexo Q. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de flotantes en aguas naturales, residuales y potables por el método de material flotante- 101 -

Anexo R. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de flotantes por el método material flotante.....- 102 -

Anexo S. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de flotantes por el método de material flotante- 103 -

Anexo T. Resultados de la precisión de flotantes por el método de material flotante - 104 -

Anexo U. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de flotantes en aguas naturales, residuales y potables por el método de material flotante- 105 -

RESUMEN

TÍTULO: ESTANDARIZACIÓN DE TRES MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONIAL, ACIDEZ Y MATERIAL FLOTANTE UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES*

Autor: Karol Vanessa Bahamón Leal. **

Palabras claves: Nitrógeno amoniacal, acidez y flotantes

La evaluación de la calidad del agua en términos de cantidad de amoníaco, acidez y flotantes indica el grado de afectación del líquido. La presencia de estos contaminantes, en concentraciones superiores a las permitidas por la ley colombiana, puede modificar negativamente los procesos químicos y biológicos que normalmente ocurren en aguas naturales; al ser humano, a la industria y/o medio ambiente. Por esta razón, el objetivo de estudio fue la investigación y la estandarización de los métodos analíticos para la medición de nitrógeno amoniacal, acidez y flotantes en aguas naturales, potables y residuales mediante la técnicas titulométricas y gravimétricas. Siguiendo los procedimientos desarrollados por libro Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater edición 2012 y siguiendo la Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025 llamada Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración.

De cada uno de los procedimientos analíticos desarrollados se estableció evidencia documental, para el laboratorio del CEIAM. Los parámetros evaluados para la demostración de la calidad de los métodos fueron: intervalo de respuesta lineal, linealidad, sensibilidad, LC, LD, precisión (expresada como repetibilidad y precisión intermedia) y exactitud (representada como porcentaje de recuperación).

Cada uno de los parámetros estandarizados son auditados por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM).

* Trabajo de grado.

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

Directora: Marianny Yajaira Combariza. Co-directora: Yaneth Quintero.

ABSTRACT

TITLE: STANDARDIZATION OF THREE ANALYTICAL METHODS FOR AMMONIACAL NITROGEN, ACIDITY AND FLOATING MATERIAL MEASUREMENT, USED AS INDICATORS OF POLLUTION IN NATURAL AND INDUSTRIAL WASTE WATER *

Author: Karol Vanessa Bahamón Leal. **

Keywords: Nitrogen ammonia, acidity and floating material

In the assessment of water quality, ammonia, acidity and floating material indicate the degree of involvement of the liquid source. His presence changes the chemical and biological processes that normally occur in natural waters, this effects in some cases can affect in a negative way to the human been, the industry and the environment. For that reason, the objective of this research was the implementation and the standardization of three water analysis techniques, those are: nitrogen ammonia, acidity and floating material in natural and industrial waste water by titration methods. Following the procedures developed by Book Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater edition 2012 and following the Colombian Technical Standard NTC-ISO/IEC call 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

At the CEIAM evidence was left of the implementation and standardization of those water analysis techniques. Analytical procedures reported were accurate and precise, is possible to say that because this research was performed using the statistical determination of analytical figures of merit, such as: linear response range, linearity, sensibility, LC, LD, accuracy (expressed as repeatability and intermediate precision) and accuracy (represented as percent recovery). Also, estimated the uncertainty in measurement and results.

Each of the standardized parameters are audited by the Institute of Hydrology, Meteorology and Environmental Studies (IDEAM).

* Workdegree.

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

Directora: Marianny Yajaira Combariza. Co-directora: Yaneth Quintero.

INTRODUCCIÓN

El principal componente de la biosfera es el recurso hídrico. El agua es un compuesto con características únicas, de gran importancia para la vida y determinante en los procesos físicos, químicos y biológicos que gobiernan el medio natural. La mayoría de los procesos químicos que se dan en la naturaleza tienen lugar como sustancias disueltas en agua. El agua es un medio que facilita el transporte de nutrientes, que es una característica importante para la vida, ya que para algunos sistemas el agua sirve de contenedor de las sustancias vitales para su existencia (Londoño, 2013).

Sin embargo, este recurso puede ser contaminado por actividades humanas convirtiéndose inclusive en nociva para los seres vivos que necesitan de ella para su existencia (Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América, CICEANA).

Los ríos colombianos reciben y transportan aguas utilizadas en diferentes procesos socioeconómicos que son vertidas en su mayor parte sin tratamiento previo. Además estos cuerpos de agua, son también receptores de altos volúmenes de sedimentos originados por procesos de erosión, de origen natural o por acción del hombre.

Por otra parte, la demanda de agua y los vertimientos de aguas residuales a los cuerpos de aguas naturales se incrementan diariamente debido al crecimiento de la población y de las actividades económicas, lo cual agrava la situación y exige de acciones de monitoreo y control (Montoya, D., & Montoya. L., 2012).

Mediante procesos analíticos estandarizados de medición, que generan información sobre los tipos y niveles de contaminación, es posible hacer seguimiento y emplear de manera racional éste recurso. Además estas estrategias, permiten realizar una evaluación integral de la calidad del agua donde se contemple la caracterización de sus componentes desde múltiples perspectivas, incluyendo los aspectos hidrológicos,

fisicoquímicos y biológicos. De igual forma, haciendo uso de la investigación se pueden implementar y estandarizar técnicas de análisis de aguas con el fin de crear posibles soluciones para evitar el deterioro del mismo.

En Colombia la implementación y estandarización de técnicas de análisis de aguas está regulada por entidades gubernamentales; como el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y el Instituto de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), que se encargan de acreditar a los laboratorios asegurando que la realización de los estudios o análisis ambientales sean de confiabilidad y de calidad. Los laboratorios de análisis de aguas establecen metodologías analíticas acorde con los lineamientos de estas entidades, que se basan en los recomendados por organismos nacionales e internacionales, para así garantizar la confiabilidad de los resultados emitidos.

El laboratorio de Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) implementó su sistema de gestión de calidad bajo la Norma ISO/NTC 17025 “Requisitos generales de competencia de laboratorios de ensayo y calibración” ante la entidad encargada de la acreditación de los laboratorios en el sector ambiental, que es el IDEAM. Durante la implementación del sistema de gestión de calidad mencionado se contempló la estandarización de tres métodos de análisis de aguas que se realizan en el laboratorio. La presente investigación tiene como propósito la implementación y estandarización de los métodos analíticos para la determinación de nitrógeno amoniacal, acidez y flotantes en aguas naturales, potables y residuales. Estos métodos se desarrollaron con base en los métodos normalizados establecidos en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater edición 22.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Calidad del agua

Se ha estimado que el 8% del agua mundial es destinada para uso doméstico, el 22% para usos industriales(principalmente energía hidráulica o energía nuclear) y 70% para el riego de cultivos.

El agua básicamente presenta dos denominaciones:agua potable y agua contaminada. El agua potable es aquella quees segura para beber, de sabor agradable y útil para propósitos domésticosgracias a un proceso de purificación que cumple con las normas promulgadas por la legislación ambiental. El aguacontaminada es aquella que contiene materiales suspendidos odisueltos que la hacen inapropiada para su uso proyectado, es decir no reúne lascondiciones necesarias para ser utilizada de forma beneficiosa.

Procesos naturales como la precipitación y la erosión, así como factoresantropogénicos, como los desechos urbanos e industriales y la actividad agropecuaria, han incrementado la explotación de las fuentes hídricasdeteriorando la calidad del agua y contaminándola.

La contaminación química por compuestos como PCBs, metales y sustancias que reducen el oxígeno, al igual la condiciónfísica causada por efluentes con elevada temperatura, sedimentación excesiva o lasalteraciones del hábitat y además los contaminantes biológicos como bacterias y“malezas” acuáticas nocivas causan el deterioro de los cuerpos de agua. Adicionalmente,los agentes patógenos, principalmente coliformes fecales y E. coliencabezan los contaminantes biológicos en el agua.

Considerando lo anterior, el término calidad de agua se usa para describir lascaracterísticas químicas, físicas y biológicas del agua. Estos atributos afectan ladisponibilidad del recurso (irrigación, uso industrial y doméstico) y lasalubridad del ecosistema (Amaya, J., 2012).

1.1.1. Características del agua

El agua natural es una solución de diversos compuestos que se van adhiriendo de acuerdo con los procesos del ciclo hidrológico y que le dan un carácter diferente a las aguas naturales de acuerdo con la composición de los suelos, su ubicación y los procesos físicos y químicos que se realizan durante su paso. Entonces, el agua posee unas características variables que la hacen diferente de acuerdo con el sitio y el proceso de donde provenga, estas características se pueden medir y clasificar de acuerdo con:

FÍSICAS	Turbiedad, color, olor, sabor, temperatura, sólidos y conductividad.
QUÍMICAS	pH, dureza, acidez/ alcalinidad, fosfatos, sulfatos, Fe, Mn, Cloruros, oxígeno disuelto, grasas y/o aceites, nitrógeno amoniacal, Hg, Ag, Pb, Zn, Cr, Cu, B, Cd, Ba, As, nitratos y pesticidas.
BIOLÓGICAS Y MICROBIOLÓGICAS	Protozoarios (patógenos), helmintos (patógenos), coliformes fecales, coliformes totales.

Tabla 1. Características del agua

Las características propias de cada fuente de agua permiten su clasificación: agua potable, agua residual industrial, aguas negras, etc.; permiten su uso: para consumo, riego, refrigeración, producción de vapor, como disolvente etc. y permiten su comparación en cuanto a la calidad que presenten para la misma aplicación (Motta, F., 2000).

1.1.2. Indicadores físico-químicos

La utilización de métodos fisicoquímicos de medición permite análisis rápidos y con mayor regularidad. Estos métodos, generan series de datos que involucran más de una variable para posterior interpretación y análisis.

Consecuentemente, los criterios de calidad del agua se refieren a las concentraciones de los parámetros medidos, que si no exceden la normatividad, permiten concluir que el recurso es apropiado para múltiples usos. Estos criterios se derivan de investigaciones y hechos científicos obtenidos de la experimentación o de observaciones *in situ* sobre la respuesta de organismos sometidos a estímulos definidos bajo condiciones ambientales reguladas en un período de tiempo específico (Amaya, J., 2012).

A continuación se explican detalladamente los parámetros considerados en este documento:

1.1.2.1. Nitrógeno amoniacal

El ciclo del nitrógeno al igual que los demás ciclos biogeoquímicos, tiene una trayectoria definida, pero quizá aún más complicada que los demás, dado que tiene que seguir una serie de procesos físicos, químicos y biológicos. Así, el nitrógeno está considerado como el elemento más abundante en la atmósfera. Sin embargo, dada su estabilidad, es muy difícil que reaccione con otros elementos y por tanto, se tiene un bajo beneficio, razón por la cual, su abundancia pasa a segundo término.

Mediante procesos enzimáticos algunas bacterias y cianobacterias, pueden transformar el nitrógeno atmosférico en compuestos nitrogenados fácilmente asimilables, por los seres vivos, en especial las plantas, que forman relaciones simbióticas con estos microorganismos. Ese nitrógeno fijado se transforma en aminoácidos y proteínas vegetales que son aprovechadas a su vez por los herbívoros, quienes los van almacenando para finalmente pasarlos al último eslabón de la cadena alimenticia, es decir a los carnívoros. Cabe mencionar que el nitrógeno regresa de nuevo al ciclo como

desechos orgánicos, productos finales de metabolismo, por medio de las bacterias fijadoras quienes los retoman y pueden finalmente ser asimilados por las plantas.

Sin embargo, hay pérdidas de nitrógeno por medio de otras bacterias que lo liberan a la atmósfera. De esta forma se logra un equilibrio en el ciclo del nitrógeno.

1.1.2.2. Acidez

La acidez de una muestra de agua es su capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte hasta un pH designado.

La medición de la acidez tiene por objetivo cuantificar las sustancias ácidas presentes en un determinado cuerpo de agua o en un residuo líquido.

Las sustancias ácidas presentes en el agua, incrementan su corrosividad e interfieren en la capacidad de reacción de muchas sustancias y procesos al interior de los sistemas acuosos. Así, la cuantificación de las sustancias ácidas es útil y necesaria por cuanto permite su posterior neutralización y en general, la adecuación del agua para un determinado fin o aplicación.

La acidez en el agua puede estar asociada a la presencia de ácidos débiles tales como el dióxido de carbono (CO_2), a la presencia de ácidos fuertes como el sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl) y nítrico (HNO_3) y a la presencia de sales fuertes que provienen de bases débiles, tales como las de amonio (NH_4^+), hierro III (Fe^{3+}) y aluminio III (Al^{3+}). Aunque la acidez del CO_2 tiene poca importancia desde el punto de vista de la potabilidad, desde el punto de vista industrial es muy importante debido al poder corrosivo de las sustancias ácidas presentes en el agua (American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation, 2012).

1.1.2.3. Flotantes

Las materias flotantes son aquellas que permanecen en la superficie del cuerpo de agua, incluso aquellas que aumentan la demanda de oxígeno disuelto y además limitan el uso del agua.

Un criterio importante para la evaluación de la calidad del agua es la presencia de residuos en la superficie y la cantidad de material flotante que hay en dichos residuos.

Existen dos tipos generales de material flotante: el material en partículas que incluyen "bolas de grasa" y componentes líquidos que pueden dispersarse como una película fina y muy visible sobre áreas extensas y el material flotante que se acula en la superficie y es muy visible, susceptible de ser transportado por el viento además de poder contener bacterias patógenas y/o virus asociados con partículas aisladas (American PublicHealthAssociation., American Water Works Association., &WaterEnvironmentFederation , 2012).

1.2. Método titulométrico para la determinación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables.

1.2.1. Principio

El método de titulación es aplicable sólo en muestras tratadas a través de la destilación preliminar. La siguiente tabla es útil para selección del volumen de la muestra a tomar.

Nitrógeno amoniacal en la muestra (mg/L)	Volumen de muestra (ml)
5-10	250
10-20	100
20-50	50,0
50-100	25,0

Tabla 2. Selección del volumen de la muestra para la estandarización de nitrógeno amoniacal.

1.2.2. Interferencias

En las soluciones en reposo los compuestos úrea, cianatos y acetamida se hidrolizan muy lentamente pero de estos, solo la úrea y los cianatos se hidrolizan por destilación a pH 9,5, en cantidades alrededor de 7% y 5% respectivamente.

Algunos compuestos alcalinos volátiles tales como hidrazina y aminas tienen influencia en los resultados volumétricos.

El cloro residual reacciona con el amoníaco y debe removerse por pre tratamiento de la muestra; si es probable que la muestra contenga cloro residual debe ser tratada con un agente decolorador (tiosulfato de sodio) inmediatamente después de la recolección.

1.2.3. Cálculos

$$\frac{mg \text{ } NH_3 - N}{L} = \frac{(A \times B) \times 280}{V_{muestra}}$$

Donde:

A = mL utilizados de ácido H_2SO_4 estándar para titular la muestra

B = mL utilizados de ácido H_2SO_4 estándar para titular el blanco

$V_{muestra}$ = Volumen de muestra en mililitros (American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation, 2012).

1.3. Método titulométrico para la determinación de acidez en aguas naturales, residuales y potables

1.3.1. Principio

La acidez es la medida de una propiedad agregada del agua y se puede interpretar en términos de sustancias específicas solamente cuando la composición de la muestra es conocida. Ácidos minerales fuertes, ácidos débiles como el carbónico y el acético, y sales como sulfato de hierro y aluminio pueden contribuir a la acidez de acuerdo al método de determinación. Los ácidos favorecen la corrosión, influyen en las velocidades de reacción química, y en los procesos biológicos. La medición de acidez

también refleja un cambio en la calidad de la fuente de agua. Los iones hidrógeno presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos reaccionan con adiciones de álcali estandarizado. La acidez depende del pH del punto final o del indicador usado.

1.3.2. Interferencias

Durante la toma de muestras, la conservación o la titulación pueden perderse o ganarse gases disueltos que contribuyen a la acidez o la alcalinidad, como CO₂, sulfuro de hidrógeno o amoníaco. Reducir al mínimo estos efectos mediante titulación al punto final inmediatamente después de abrir el recipiente de muestra, sin agitarlo o mezclarlo energéticamente, protegiendo la muestra de la atmósfera durante la titulación y manteniéndola no más caliente de lo que estaba durante de la conservación.

En las muestras que contienen iones oxidables o hidrolizables, como hierro ferroso o férrico, aluminio y manganeso, los índices de reacción a temperatura ambiente pueden ser suficientemente lentos como para causar una desviación de los puntos finales.

No deben utilizarse titulaciones con indicador en muestras turbias que pueden oscurecer el cambio de color en el punto final. El cloro libre residual de la muestra suele blanquear el indicador. Elimínese esta fuente de interferencia añadiendo una gota de tiosulfato sódico (Na₂S₂O₃) 0.1 M (Sistema Integrado de Gestión para la Calidad de la Universidad de la Guajira, 2013).

1.3.2. Cálculos

$$\frac{mg\ CaCO_3}{L} = \frac{[(A * B) - (C * D)] * 50000}{ml\ de\ la\ muestra}$$

Donde:

A= ml utilizados de NaOH titulador.

B= Normalidad del NaOH.

C= ml de H₂SO₄.

D= Normalidad de H₂SO₄(American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation , 2012).

1.4. Método gravimétrico para la determinación de material flotante en aguas naturales, residuales y potables

1.4.1. Principio

Este método se basa en la diferencia de gravedad de las partículas que tienen una densidad menor que la del agua circundante. Las partículas que se recogen en la superficie del agua y sobreviven a la filtración y al calentamiento a 103°C o 105°C son catalogadas por esta prueba como partículas flotantes.

1.4.2. Interferencias

El método es aplicable a aguas residuales crudas con tratamiento primario o secundario. También es aplicable a aguas residuales industriales.

1.4.3. Cálculos

$$\frac{mg \text{ Partículas flotantes}}{L} = \frac{A - B}{C}$$

Donde:

A= peso del filtro + material flotante, mg.

B= peso del filtro en mg.

C= Volumen de la muestra en L (American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation, 2012).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Equipos, materiales y reactivos

2.1.1. Equipos y material de laboratorio

Los materiales y equipos utilizados del laboratorio en la determinación de nitrógeno amoniacal, acidez, color y flotantes fueron:

Material de vidrio volumétrico y aforado clase A.	Pipeteador marca BRAND.
 Figura 1. Balanza analítica modelo 770 marca KERN	 Figura 2. Horno marca BINDER
 Figura 3. Plancha de agitación marca ThermoScientific	 Figura 4. pH-metro modelo HI 8314 con electrodo HI 1230B marca HANNA
 Figura 5. Baño ultrasónico modelo LC-60H marca Ultrasonic	 Figura 6. Cabina de extracción
 Figura 7. Desecador marca DURAN	 Figura 8. Balón de destilación
	

Figura 9. Cono Imhoff	Figura 10. Equipo de filtración
------------------------------	--

2.1.2. Verificación de equipos

El laboratorio debe disponer de instrumentos de capacidad adecuada para responder a las exigencias de los ensayos que se realizan. Se deben mantener limpios y en buen funcionamiento para obtener resultados fiables. Por ello se realizó una lista de todos los equipos que se emplearon en la implementación y estandarización de los diferentes métodos, y se ratificó que tuvieran un plan de mantenimiento preventivo, verificación y calibración. Las entidades de índole externo que estuvieron involucradas en éste proceso fueron: Metrolabor Ltda. eInsoltec Ltda.-Ingeniería y Soluciones tecnológicas.

2.1.3. Material de vidrio volumétrico

En el manejo de material volumétrico (pipetas, buretas, probetas, vasos de precipitados y balones aforados) se tuvieron en cuenta especificaciones, limpieza y calibración.

2.1.3.1 Reactivos

En la etiqueta de los reactivos fue importante hacer constar:

Origen, identificación de la sustancia, concentración, condiciones de conservación, fecha de preparación, seguridad, fecha de caducidad y analista.

Los reactivos utilizados para:

2.1.3.2 Nitrógeno amoniacal

- ✓ Tiosulfato de sodio (Na_2SO_3).
- ✓ Ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH).
- ✓ Tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).
- ✓ Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Ácido bórico (H_3BO_3).
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Soluciones de referencia para pH 4,00, 7,00 y 10,00.
- ✓ Cloruro de amonio (NH_4Cl).

2.1.3.3 Acidez

- ✓ Agua libre de dióxido de carbono
- ✓ Solución de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$)
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH).
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Fenolftaleína
- ✓ Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
- ✓ Solución valorada de H_2SO_4 (0.1 N)

2.1.3.4 Flotantes

- ✓ Agua destilada
- ✓ Patrón de material flotante, hojas de bambú limpias secas y trituradas.

2.1.3.5. Soluciones preparadas en el laboratorio

Para llevar a cabo el proyecto se requirió la preparación de soluciones en conformidad a procedimientos establecidos en la literatura (**Anexo 1**).

2.2. Muestreo y preservación de muestras

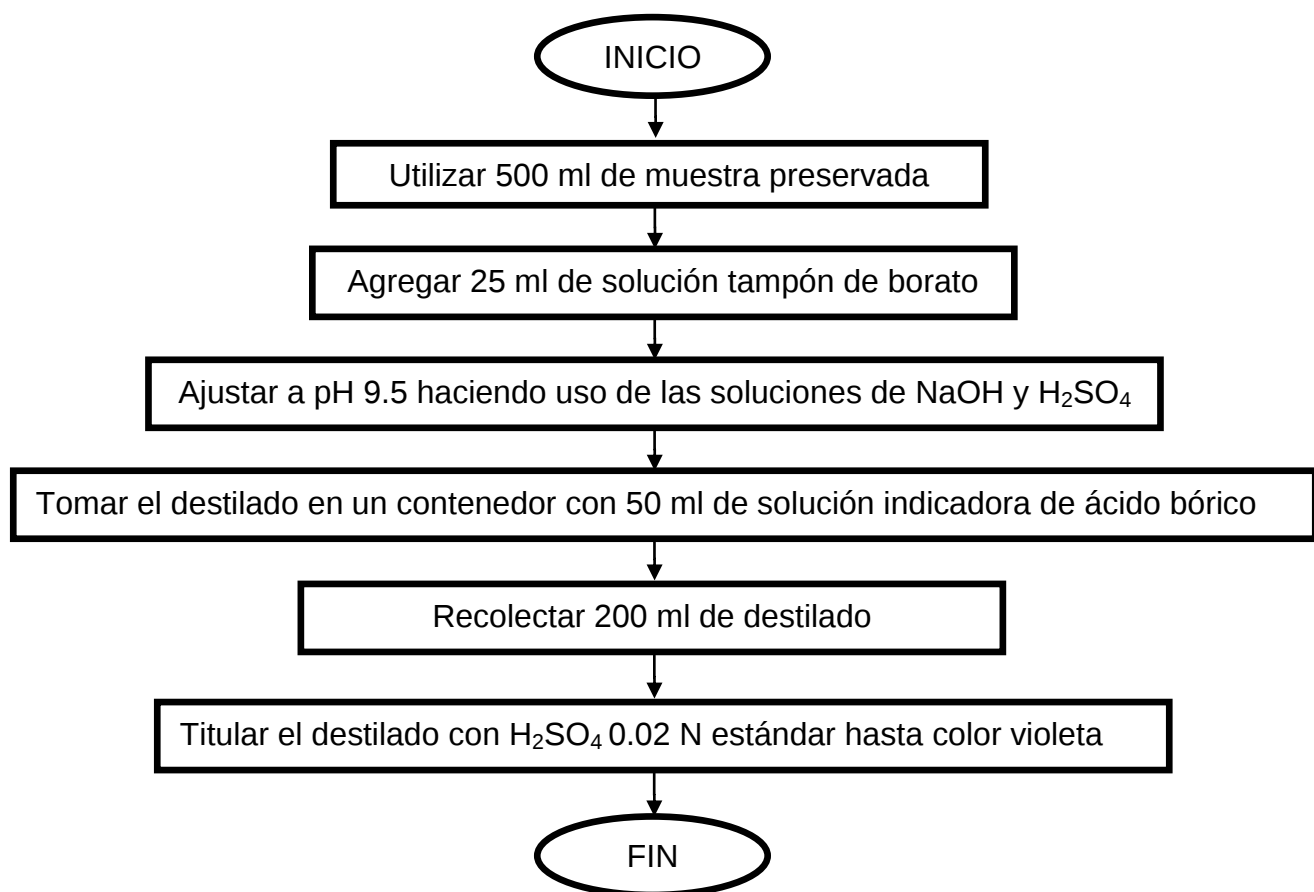
El muestreo se realizó en aguas naturales, potables y residuales industriales siguiendo los lineamientos establecidos por el IDEAM. Si las muestras para nitrógeno amoniacal se analizan en el transcurso de 24 h después de la recolección, refrigerar a 4°C o preservar las muestras con ácido nítrico a pH<2 y almacenamiento a 4°C para preservación de 28 días, las muestras para acidez se preservan con refrigeración a 4°C y las muestras para flotantes deben ser analizadas en el laboratorio dentro de las 2 horas siguientes a la toma.

2.3. Verificación de los procedimientos utilizados para los procesos de estandarización

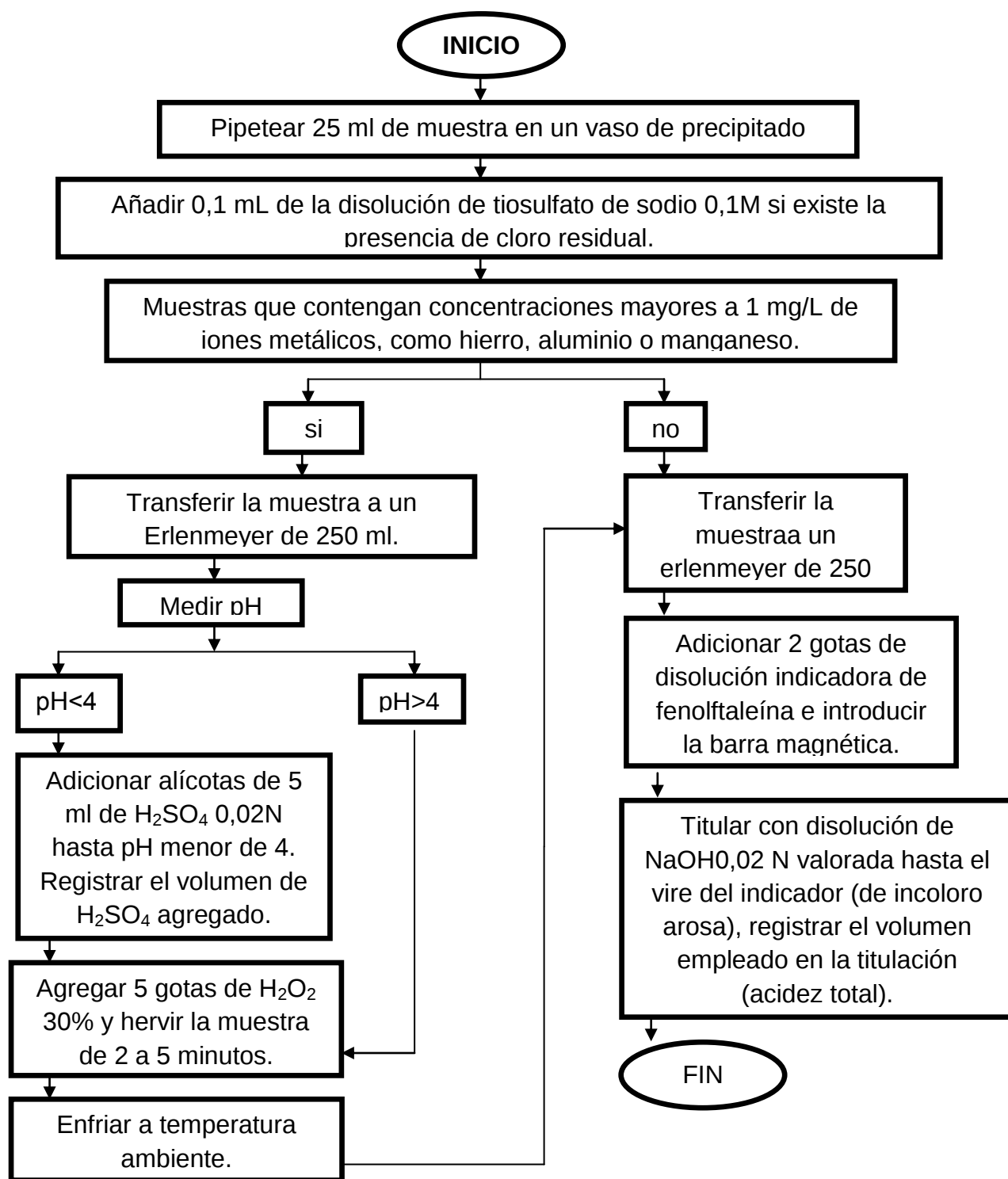
Los procedimientos de las diferentes técnicas a estandarizar como: nitrógeno amoniacal (método de titulométrico, Standard Methods 4500-NH₃ C), acidez (método titulométrico, Standard Methods 2310 B) y material flotante (método de partículas flotantes, Standard Methods 2530 B) tienen como referencia el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edición 22. U.S.A: American Public Health Association; 2012.

Todas las muestras (un blanco de reactivo, un patrón, una muestra adicionada, una matriz fortificada o una muestra real), se analizaron a partir de los procedimientos allí establecidos.

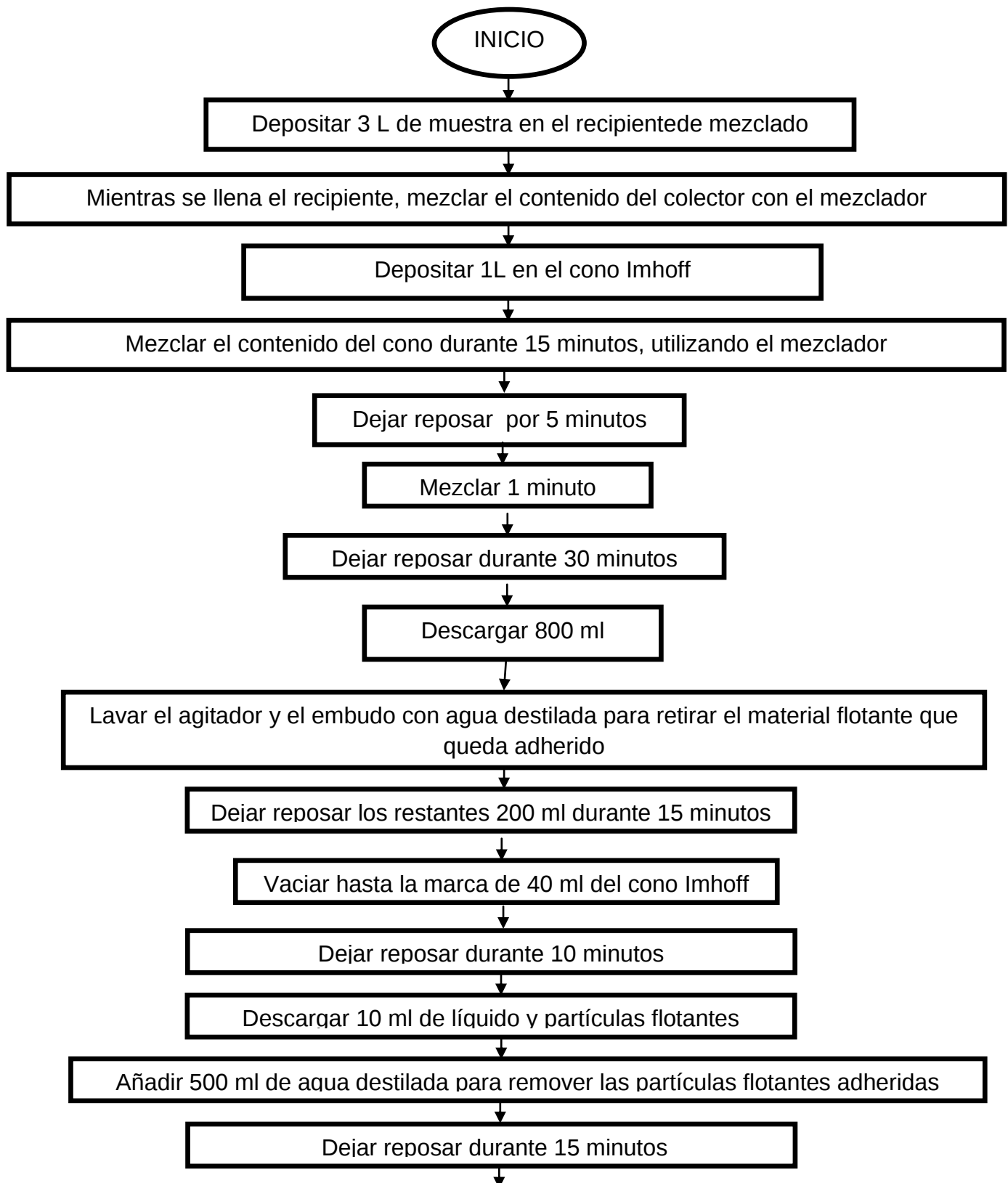
2.3.1. Nitrógeno amoniacal por el método titulométrico

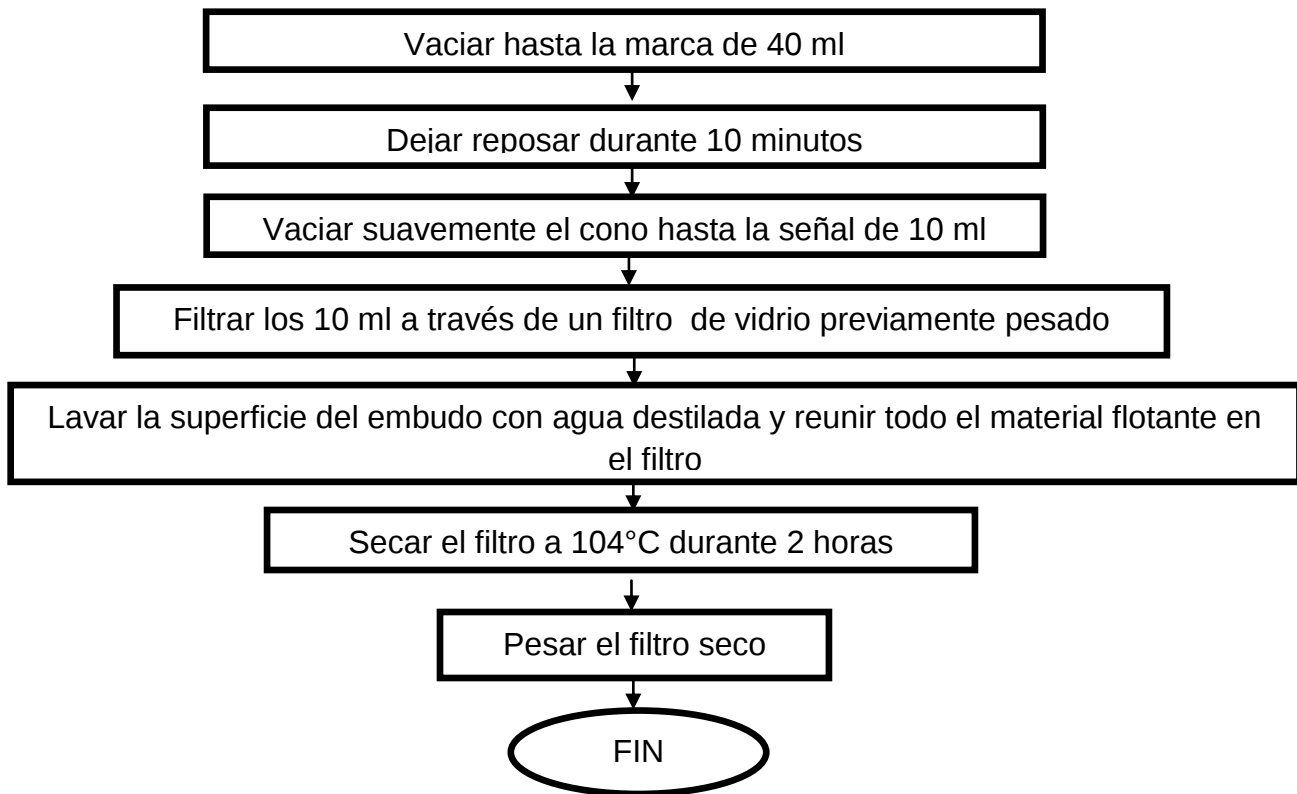


2.3.2. Acidez por el método titulométrico



2.3.3. Flotantes por el método de partículas flotantes





2.4. Determinación de las figuras analíticas de mérito

El cumplimiento de los requisitos exigidos para el desarrollo de cada uno de los métodos, se realizó mediante la determinación estadística de figuras analíticas de mérito. Las figuras de mérito analizadas fueron: intervalo de respuesta lineal, linealidad, sensibilidad, LC, LD, precisión (expresada como repetibilidad y precisión intermedia) y exactitud (representada como porcentaje de recuperación).

2.4.1. Intervalo de respuesta lineal, linealidad y sensibilidad de los métodos analizados

Se prepararon y analizaron una serie de patrones en un rango de concentración establecido para cada método a excepción del método de partículas flotantes. El nitrógeno amoniacal se trabajó en el rango de 0,1 a 10mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$, la determinación de acidez en el intervalo de 34,82 a 1045,50 mg $\text{CaCO}_3\text{/L}$ y la determinación de flotantes se trabajó en el rango 1 a 150 mg de flotantes/L. Cada patrón se preparó, analizó y leyó por triplicado. El intervalo de respuesta lineal, la linealidad y la sensibilidad de los métodos se evaluaron de acuerdo con los procedimientos mostrados en el **Anexo 2**.

2.4.2. Precisión

La determinación de la precisión incluye la repetibilidad y precisión intermedia. La evaluación de ésta se realizó de acuerdo a lo establecido en el **Anexo 3**.

2.4.3. Precisión del sistema instrumental

La evaluación de la repetibilidad del sistema instrumental se preparó y analizó cada analito durante 12 veces consecutivas a una concentración específica bajo las mismas condiciones de ensayo, por el mismo analista y en el mismo día. En cambio, para la valoración de la precisión del sistema instrumental se prepararon y analizaron para cada analito una serie de concentraciones que estuvieran dentro del rango de linealidad de los métodos desarrollados experimentalmente. El análisis se efectuó durante 12 días consecutivos para cada patrón, por el mismo analista y con el mismo equipo de la realización del ensayo.

2.4.4. Precisión del método

Para la evaluación de la repetibilidad del método se prepararon y analizaron para cada analito una serie de concentraciones, éste análisis se realizó durante 12 veces para cada patrón por un mismo analista, bajo las mismas condiciones y el mismo día.

2.4.5. Exactitud de los métodos

La exactitud representa el grado de dispersión del valor obtenido respecto del valor conocido bajo las condiciones establecidas de análisis. Este parámetro se evaluó a partir del método de recuperación como se describe en el **Anexo 4**.

2.4.6. Determinación de los límites de detección y cuantificación de los métodos

La determinación de los LD y LC se realizó analizando una serie de 12 blancos de reactivos, además se prepararon las curvas de calibración de cada uno de los analitos de interés.

Para la determinación del nitrógeno amoniacal se trabajaron concentraciones de 1 a 10 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$, para acidez concentraciones de 34,82 a 1045,50 mg $\text{CaCO}_3\text{/L}$ y flotantes en el rango 1 a 150 mg de flotantes/L. Cada punto de la curva patrón se preparó, analizó y leyó por triplicado. Las curvas de calibración obtenidas para cada método, se sometieron a las pruebas de linealidad y proporcionalidad (**Anexo 2**) y la evaluación de los LD y LC se realizó con base en lo descrito en el **Anexo 5**.

2.4.7. Estimación de la incertidumbre en los métodos titulométricos

La estimación de la incertidumbre de las mediciones analíticas es un requisito de la norma ISO/NTC 17025 puesto que es indispensable en la expresión de un resultado analítico.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE NITRÓGENO AMONIAAL EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

3.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, potables y residuales; se verificaron las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: normalidad del ácido sulfúrico utilizado como titulante, estado de los reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas, probetas y demás material de vidrio, etc.

3.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito

Establecidas las condiciones del análisis de la literatura, se procedió a la determinación de las figuras analíticas de mérito del método; reportadas en los **Anexos 2-5**.

3.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método

Los datos obtenidos para la determinación de la linealidad del método se especifican en el **Anexo 6** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 3**.

Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)	Volumen promedio del titulante (ml)	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (%CV)	Factor de respuesta (y/x)
0,1	0,1	0,00	0,00	1,00
1	0,89	0,01	1,12	0,89
2	1,88	0,00	0,00	0,94
3	2,7	0,00	0,00	0,90
6	5,35	0,01	0,18	0,89
8	7,19	0,01	0,13	0,90
10	9,01	0,01	0,11	0,90

Tabla 3. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de nitrógeno amoniacal

En la **Tabla 3** se observan los pequeños valores obtenidos para la desviación estándar, los coeficientes de variación y los factores de respuesta.

Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 4**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,8969x+0,0174$	$y= b x+a$
Pendiente	0,8969	- -
Intercepto	0,000	- -

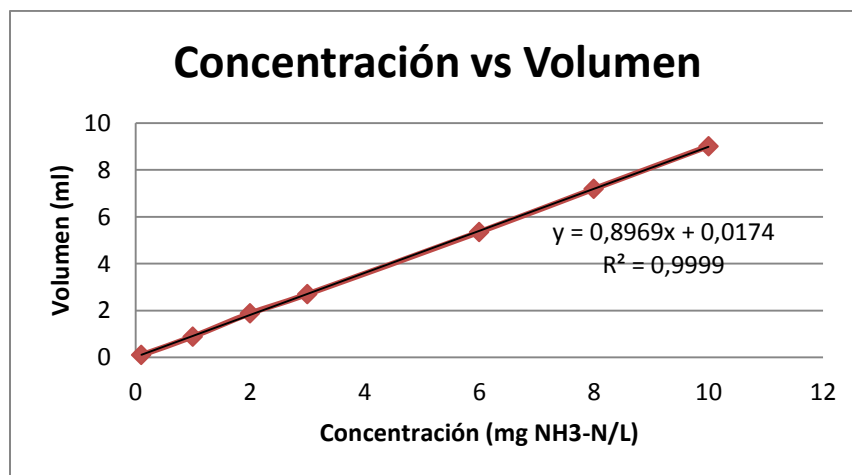
Coefficiente de correlación (r)	0,999	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,999	$\geq 0,9900$

Tabla 4. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad del nitrógeno amoniacal

En la **Tabla 4** se reporta el coeficiente de correlación experimental igual a 0,999, siendo un valor mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado igual a $\geq 0,9950$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000) según lo reporta la literatura. Además, se hace constancia del valor del coeficiente de determinación experimental igual a 0,999 representando un valor mayor que el del coeficiente de determinación aceptado y reportado con el valor de $\geq 0,9900$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000) como se encontró en la literatura. Adicionalmente, en la **Tabla 4**, se observa la alta sensibilidad del método de nitrógeno amoniacal ya que el valor de la pendiente fue igual a 0,8969. Esto se debe a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,91 tabulado en la **Tabla 6** es diferente al valor de la pendiente de la recta de regresión.

La curva de calibración obtenida:

Figura 11. Curva de calibración para el método de nitrógeno amoniacal



La **Figura 11** representa la relación directa entre la concentración y el volumen de trabajo para la determinación del nitrógeno amoniacal.

Los resultados del análisis de la varianza se reportan en la **Tabla 5**.

Fuentes de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F experimental	F teórico
Regresión	68,046	1	68,046	40578,88	0,003
Error	0,008	5	0,002		
Total	68,055	6	-		

Tabla 5.Resultados del análisis de varianza de nitrógeno amoniacal

En la **Tabla 5**, el estadístico F experimental es igual a 40578,88 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,003. Por tanto, el Fexp es mucho mayor que el Ftablas, determinando que la pendiente es diferente de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 6**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	0,04	-
Desviación de la pendiente	0,004	-
Prueba estadística de la pendiente	201,44	$t_{exp} > t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,89 \pm 0,008$	No incluye cero
Promedio de los factores de respuesta	0,91	-
Desviación de los factores de respuesta	0,90	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	0,98	≤ 5

Tabla 6.Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de nitrógeno amoniacal

En la **Tabla 6** se reporta el resultado de la prueba estadística de la pendiente equivale a 201,44, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,01 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas (Centro de tecnologías de la información, 2006) para 5 grados de libertad (n-2) y un grado de

significación (α) igual a 0,05. El coeficiente de variación de los factores de repuesta fue equivalente a 0,98 tal y como se registra en la **Tabla 6**, cumpliendo intervalo de aceptación que debe ser ≤ 5 .

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 7**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	0,04	-
Desviación estándar del intercepto	5,33	-
Prueba estadística del intercepto	0,70	$t_{exp} < t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,0174 \pm 0,06$	No incluye cero

Tabla 7. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de nitrógeno amoniacal. En la **Tabla 7** se reporta la prueba estadística del intercepto equivale a 0,70, valor que cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es menor a 2,01 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

3.2.2. Evaluación de la precisión

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 7-9**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 8**.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental
	Repetibilidad del sistema
	Nitrógeno amoniacal
	Volumen de la muestra: 250 ml
	Patrón de 3mg NH₃-N/L
Promedio	3,02
S	0,01
% CV	0,33

Tabla 8.Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de nitrógeno amoniacal

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 9.**

Parámetro	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Nitrógeno amoniacal		
	Volumen de la muestra: 250 ml		
	3 (mg NH₃-N/L)	6 (mg NH₃-N/L)	10 (mg NH₃-N/L)
Promedio	3,02	5,99	10,07
S	0,01	0,01	0,05
%CV	0,34	0,17	0,49

Tabla 9.Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de nitrógeno amoniacal.

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 10.**

Parámetro	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Nitrógeno amoniacal		
	Volumen de la muestra: 250 ml		
	3 (mg NH₃-N/L)	6 (mg NH₃-N/L)	10 (mg NH₃-N/L)
Promedio	3,02	6,00	10,06
S	0,01	0,02	0,04
%CV	0,34	0,30	0,43

Tabla 10.Resultados de la precisión del método de nitrógeno amoniacal

En las **Tablas 8, 9 y 10** los valores de los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

3.2.3. Evaluación de la exactitud del método

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 11**.

Parámetro	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Nitrógeno amoniacal			
	Volumen de la muestra 250 ml			
	3 (mg NH ₃ -N/L)	6 (mg NH ₃ -N/L)	10 (mg NH ₃ -N/L)	
Promedio	99,81	99,95	99,74	97-100
S	2,43	0,70	0,51	-
% CV	2,44	0,70	0,51	5 ppm ≤ 7,3
Test de t	0,27	0,25	1,79	t _{exp} <t _{tablas} :1,81 (α:0,05 ; 10)

Tabla 11. Resultados de la exactitud del método de nitrógeno amoniacal

Para determinar si el factor de concentración tiene influencia sobre los resultados, se utiliza un test de igualdad de varianzas de varios grupos del mismo tamaño como puede ser el test de Cochran.

$$G_{exp} = \frac{s_{máxima}^2}{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = \frac{2,43^2}{2,43^2 + 0,70^2 + 0,51^2} = 0,88$$

$$G_{tablas}(\alpha: 0,05; k: 3; n: 12) = 0,39$$

donde:

K: número de grupos

n: número de determinaciones por grupo.

Al hallar que el $G_{exp} > G_{tablas}$, se concluye que las varianzas (Recursos tecnológicos de la Universidad de Washington, 2000) utilizadas no son equivalentes, por lo tanto el factor de concentración influye en la variabilidad de los resultados.

Por otro lado, el porcentaje de recuperación promedio realizado a las tres concentraciones es satisfactorio puesse encuentra dentro del intervalo aceptado que es 97 – 103%.

Para confirmar lo anteriormente mencionado se aplica un test de t, tomandocomo ejemplo la concentración de 3 ppm tenemos:

$$t_{exp} = \frac{|100 - \bar{x}|\sqrt{n}}{CV} = \frac{|100 - 99,95|\sqrt{12}}{0,70} = 0,25$$

$$t_{tablas}(\alpha: 0,05; n: 12 - 2 : 11) = 1,796$$

Al ser $t_{exp} < t_{tablas}$ no se observa alguna distinción entre la recuperación media y 100, por lo que la exactitud es correcta.

3.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexos6 y 11**.

Parámetros	Resultados
Ecuación	$y = 0,8969x + 0,0174$
Promedio	3,02
S	0,01
LD	0,03
LC	0,11

Tabla 12. Cálculos de los límites de detección y cuantificación del método de nitrógeno amoniacal

4. Estimación de la incertidumbre del método

4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre

4.1.1. Peso fórmula del NH_4Cl

Ésta contribución es obtenida a partir de la incertidumbre de los pesos atómicos u_{PA} decada uno de los elementos (reportados por la IUPAC), involucrados en la fórmula del reactivo. Por lo que la incertidumbre estándar del elemento a u_a en la fórmula es:

$$u_a = \frac{u_{PA}}{\sqrt{3}}$$

De igual forma, se calcula la incertidumbre estándar para los demás elementos de la fórmula (b, c, d, e, etc.). En la **Tabla 13** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el NH_4Cl .

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida u_{PA}	Incertidumbre estándar u_a
N	14,00674	1	14,00674	$\pm 0,00007$	0,000040414
H	1,00794	4	4,03176	$\pm 0,00007$	0,000040414
Cl	35,4527	1	35,4527	$\pm 0,002$	0,001154701

Tabla 13. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman NH_4Cl .

La incertidumbre combinada para el peso fórmula u_{PF} se determina mediante la siguiente expresión:

$$u_{PF} = \sqrt{(u_a * n_a)^2 + (u_b * n_b)^2 + \dots + (u_n * n_n)^2}$$

Donde n_a es el número de átomos del elemento presentes en la fórmula.

Reemplazando se obtiene,

$$u_{PF} = \sqrt{(0,000040414)^2 + (0,000040414 * 4)^2 + (0,001154701)^2}$$

$$u_{PF} = 0,001166662$$

La incertidumbre estándar relativa del peso fórmula IER_{PF} es el cociente entre la incertidumbre combinada y el peso fórmula del reactivo, tal y como se muestra a continuación:

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,001166662}{53,4912} = 0,000021810$$

4.1.2. Volumen de solución de NH_4Cl

El volumen final de solución preparada fue de 500 ml en un balón volumétrico. Para el material volumétrico sin graduación existen tres fuentes de incertidumbre:

- Tolerancia: Indicada por el fabricante como 500 ml $\pm 0,25$ ml.

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,25}{\sqrt{3}} = 0,144337567 \text{ ml}$$

-Repetibilidad: Se genera por la variación en el aforo. Se utilizó el método gravimétrico de verificación del material de vidrio realizando 10 mediciones que corresponde a n , obteniendo una desviación estándar (s). Ésta incertidumbre es tipo A debido a que surge del análisis estadístico de una serie de observaciones; por tanto, la incertidumbre estándar es:

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,024563247}{\sqrt{10}} = 0,007767580 \text{ ml}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{500 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,2309401077 \text{ ml}$$

La expresión para la incertidumbre estándar combinada para el volumen final de la solución de NH_4Cl se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u_{VP} = \sqrt{(u_{(tolerancia)})^2 + u_{(repetibilidad)}^2 + u_{(temperatura)}^2}$$

Reemplazando se obtiene,

$$u_{VP} = \sqrt{(0,144337567)^2 + (0,007767580)^2 + (0,2309401077)^2} = 0,272446328 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{VP} = \frac{U_{VP}}{V} = \frac{0,272446328 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0,000544892$$

La incertidumbre estándar combinada en la preparación del NH_4Cl ($u_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}}$) se determina mediante la siguiente expresión:

$$(u_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}}) = \sqrt{((IER_{PF})^2 + (IER_{VP})^2)} * C_{\text{reactivo}}$$

Siendo, C_{reactivo} la concentración del reactivo preparada

Reemplazando obtenemos,

$$\begin{aligned} u_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}} &= \sqrt{((0,000021810)^2 + (0,000544892)^2)} * C_{\text{reactivo}} \\ &= 0,000545326 * C_{\text{reactivo}} \end{aligned}$$

Por otro lado, la incertidumbre estándar relativa en la preparación del NH_4Cl ($IER_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}}$) es:

$$IER_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{u_{\text{preparación reactivo } \text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{reactivo}}} = \frac{0,000545326 * C_{\text{reactivo}}}{C_{\text{reactivo}}} = 0,000545326$$

4.1.3. Volumen de NaCO_3 usado para la estandarización del H_2SO_4 (V_{SP})

La medición de la alícuota se realizó con una pipeta volumétrica de 20 ml clase A con una tolerancia $\pm 0,04$; por tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

-Tolerancia:

$$u_{(\text{tolerancia})} = \frac{0,04}{\sqrt{3}} = 0,02309401077 \text{ ml}$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,004289425 ml.

$$u_{(\text{repetibilidad})} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,013564354 \text{ ml}}{\sqrt{10}} = 0,004289425 \text{ ml}$$

-Temperatura:

$$u_{(\text{temperatura})} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{20 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0092376043 \text{ ml}$$

La incertidumbre combinada (u_{SP}) es:

$$u_{SP} = \sqrt{(0,02309401077^2 + 0,004289425^2 + 0,0092376043^2)} = 0,025240163 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{SP}) es:

$$IER_{SP} = \frac{u_{SP}}{V} = \frac{0,025240163 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 0,001262008$$

4.1.4. Volumen de H_2SO_4 usado para su estandarización (V_{AV})

Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 10 ml clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de $\pm 0,02$ ml y tiene una resolución de 0,02 ml.

-Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,011547005 \text{ ml}$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,012486356 ml.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,039485326 \text{ ml}}{\sqrt{10}} = 0,012486356 \text{ ml}$$

-Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{10 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,046188021 \text{ ml}$$

-Resolución:

$$u_{(resolución)} = \frac{0,02 \text{ ml}}{2\sqrt{3}} = 0,005773502 \text{ ml}$$

La incertidumbre combinada (u_{AV}) es:

$$u_{AV} = 0,049557128 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{AV}) es:

$$IER_{AV} = \frac{u_{AV}}{V} = \frac{0,049557128 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0,004955712$$

4.1.5. Punto final de la valoración (P_{FE})

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del H_2SO_4 estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la **Tabla 14**.

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones. Valoración N°	Volumen (ml)	Valoración N°	Volumen (ml)
1	30,02	6	30,00
2	30,04	7	30,02
3	30,02	8	30,06
4	30,02	9	30,02
5	30,04	10	30,04

$$s = 0,016$$

Tabla 14. Volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración del NaCO_3

$$U_{PEF} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,016 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,0050596 \text{ mL}$$

4.1.6. Volumen de muestra analizada (V_M)

La alícuota fue medida con una probeta de 500 ml clase A cuya tolerancia es de ± 2 ml.

-Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15470053 \text{ mL}$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,37094473 ml.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{1,17303026 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,37094473 \text{ mL}$$

-Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{500 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,230940107 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada (u_{V_M}) es:

$$u_{V_M} = \sqrt{(1,15470053^2 + 0,37094473^2 + 0,230940107^2)} = 1,23461193 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{V_M}) es:

$$IER_{V_M} = \frac{U_{V_M}}{V} = \frac{1,23461193 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0,00246922$$

4.1.7. Volumen de H_2SO_4 usado para la titulación de la muestra

Se utilizó la bureta de 10 ml descrita anteriormente, por tanto, la información obtenida es igual:

La incertidumbre combinada (u_{AM}) es:

$$u_{AM} = 0,049557128 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{AM}) es:

$$IER_{AM} = 0,04955712$$

4.1.8. Punto final de la valoración de la muestra (P_{FM})

Con los valores de los volúmenes consumidos en cada una de las 12 titulaciones realizadas en la valoración de muestras de tres concentraciones distintas.

-Muestra de 0,1 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,00843274}{\sqrt{12}} = 0,002434322 \text{ ml}$$

-Muestra de 3 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,010444659}{\sqrt{12}} = 0,00301511334 \text{ ml}$$

- Muestra de 10 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,049236596}{\sqrt{12}} = 0,014213381 \text{ ml}$$

Se estableció que las muestras de aguas naturales, potables y residuales por el método de nitrógeno amoniacal proporcionan una incertidumbre en todo el intervalo de linealidad asociado al resultado final de la medición, estableciéndose:

Concentraciones $\leq 0,1$ ppm: **0,02.**

Concentraciones > 3 ppm: **0,003.**

Concentraciones > 10 ppm: **0,014.**

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE ACIDEZ EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

5.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de acidez en aguas naturales, potables y residuales; se verifican las condiciones de análisis establecidas en la literatura.

Las variables estudiadas fueron: estabilidad del pH-metro, normalidad del hidróxido de sodio utilizado como titulante, estado de reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas y demás material de vidrio, etc.

5.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito

Verificadas las condiciones de análisis establecidas en la literatura, se procedió a la determinación de las figuras analíticas de mérito del método tal y como se describe en los **Anexos 2-5**.

5.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 12** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 15**.

Acidez (x) (mg CaCO ₃ /L)	Volumen promedio del titulante(y) (ml)	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (%CV)	Factor de respuesta (y/x)
1045,50	20,72	0,55	2,65	0,02
526,33	10,17	0,13	1,27	0,02
468,99	9,21	0,06	0,65	0,02
420,86	8,25	0,03	0,36	0,02
115,71	2,28	0,02	0,87	0,02
46,08	0,90	0,00	0,00	0,02
34,82	0,68	0,00	0,00	0,02

Tabla 15. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de acidez

En la **Tabla 15** se observan los pequeños valores de dispersión de los datos obtenidos para la desviación estándar, los coeficientes de variación y los factores de respuesta.

Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 16**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,0197x-0,0235$	$y= b x-a$
Pendiente	0,0197	- -
Intercepto	0,0235	- -
Coefficiente de correlación (r)	0,9998	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9998	$\geq 0,9900$

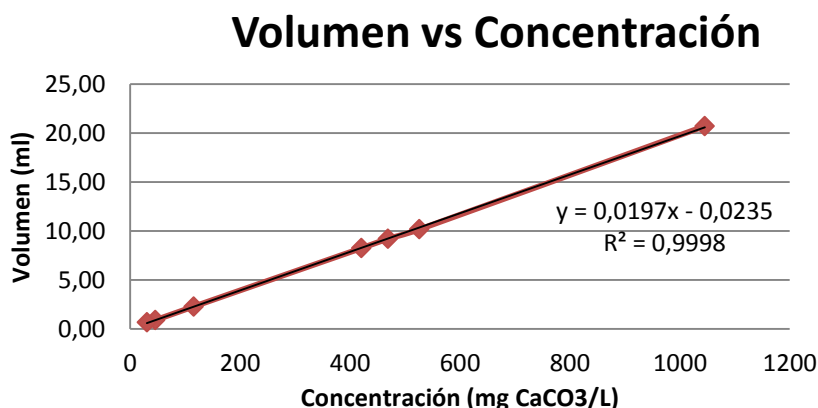
Tabla 16. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de acidez

En la **Tabla 16** se reporta el coeficiente de correlación experimental igual a 0,999, siendo un valor mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado igual a $\geq 0,9950$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000) según lo reporta la literatura. Además, se hace constancia del valor del coeficiente de determinación experimental igual a 0,999, representando un valor mayor que el del coeficiente de determinación aceptado y reportado con el valor de $\geq 0,9900$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000), como se encontró en la literatura.

Adjuntamente en la **Tabla 16**, se detalla la sensibilidad del método de acidez con un valor de la pendiente igual a 0,01. Esto se debe a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,02 como se tabuló en la **Tabla 15** es diferente al valor de la pendiente de la recta de regresión.

La curva de calibración obtenida:

Figura 12. Curva de calibración para el método de acidez



La **Figura 12** representa la relación directa entre la concentración y el volumen de trabajo para la determinación de acidez.

Los resultados del análisis de la varianza se reportan en la **Tabla 17**.

Fuentes de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F experimental	F teórico
Regresión	302,64	1	302,64	24658,23	0,001
Error	0,06	5	0,01		
Total	302,70	6	-		

Tabla 17. Resultados del análisis de varianza de acidez

En la **Tabla 17**, el estadístico F experimental fue igual a 24658,23 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,001. Por tanto, el F_{exp} es mucho mayor que el F_{tablas} , determinando que la pendiente es diferente de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 18**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	523,39	-
Desviación de la pendiente	0,59	-
Prueba estadística de la pendiente	157,02	$t_{exp} > t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,01 \pm 0,005$	No incluye cero
Promedio de los factores de respuesta	0,02	-
Desviación de los factores de respuesta	0,00	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	0,00	≤ 5

Tabla 18. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de acidez

En la **Tabla 18** se reporta el valor de la prueba estadística de la pendiente equivale a 157,02, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,01 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas (Centro de tecnologías de la información, 2006) para 5 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de repuesta fue equivalente a 0,00 tal y como se registra en la **Tabla 18**, cumpliendo intervalo de aceptación que debe ser ≤ 5 .

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 19**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	523,39	-
Desviación estándar del intercepto	8,49	-
Prueba estadística del intercepto	-0,36	$t_{exp} < t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza del intercepto	$-0,02 \pm 0,06$	No incluye cero

Tabla 19. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de acidez

Por otro lado en la **Tabla 19**, se reporta el valor de la prueba estadística del intercepto equivale a -0,36, valor que cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es menor a 2,01 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

5.2.2. Evaluación de la precisión

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 13-15**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 20**.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental
	Repetibilidad del sistema
	Acidez
	Volumen de la muestra: 25 ml
	Patrón de 526,33CaCO ₃ /L
Promedio	521,47
S	5,61
% CV	1,07

Tabla 20.Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de acidez

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 21.**

Parámetro	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Acidez		
	Volumen de la muestra: 25 ml		
	526,33 (mg CaCO ₃ /L)	115,70(mg CaCO ₃ /L)	34,82 (mg CaCO ₃ /L)
Promedio	526,45	116,65	34,73
S	1,43	1,10	0,81
%CV	0,27	0,95	2,33

Tabla 21.Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de acidez

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 22.**

Parámetro	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Acidez		
	Volumen de la muestra: 25 ml		
	526,33 (mg CaCO ₃ /L)	115,70 (mg CaCO ₃ /L)	34,82 (mg CaCO ₃ /L)
Promedio	525,22	116,39	34,64
S	1,10	0,79	0,73
%CV	0,21	0,68	2,12

Tabla 22.Resultados de la precisión del método de acidez

En las **Tablas 20, 21 y 22** los valores de los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

5.2.3. Evaluación de la exactitud del método

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 16**.

Parámetro	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Acidez			
	Volumen de la muestra 25 ml			
	526,33(mg CaCO ₃ /L)	420,86(mg CaCO ₃ /L)	34,82(mg CaCO ₃ /L)	
Promedio	97,17	99,25	93,94	85-115%
S	0,76	0,35	0,96	-
% CV	0,78	0,35	1,02	5 ppm ≤ 7,3
Test de t	0,28	0,26	2,00	texp>t tablas :1,81 (α:0,05; 10)

Tabla 23. Resultados de la exactitud del método de acidez

Para determinar si el factor de concentración tiene influencia sobre los resultados, se utiliza un test de igualdad de varianzas de varios grupos del mismo tamaño como puede ser el test de Cochran.

$$G_{exp} = \frac{s_{máxima}^2}{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = \frac{0,96^2}{0,76^2 + 0,35^2 + 0,96^2} = 0,57$$

$$G_{tablas}(\alpha: 0,05; k: 3; n: 12) = 0,39$$

Donde:

K: número de grupos

n: número de determinaciones por grupo.

Al hallar que el $G_{exp} > G_{tablas}$, se concluye que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas no son equivalentes, por lo tanto el factor de concentración

influye en la variabilidad de los resultados. (Recursos tecnológicos de la Universidad de Washington, 2000)

Por otro lado, el porcentaje de recuperación promedio realizado a las tres concentraciones es satisfactorio pues se encuentra dentro del intervalo aceptado que es 85 – 115%.

5.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexos12 y 17**.

Parámetros	Resultados
Ecuación	$y=0,0197x-0,0235$
Promedio	34,73
S	0,81
LD	123,35
LC	411,16

Tabla 24. Cálculos de los límites de detección y cuantificación del método de acidez

6. Estimación de la incertidumbre del método

6.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre

6.1.1. Peso fórmula del H_2SO_4

Esta contribución es obtenida a partir de la incertidumbre de los pesos atómicos u_{PA} de cada uno de los elementos (reportados por la IUPAC), involucrados en la fórmula del reactivo. Por lo que la incertidumbre estándar del elemento a u_a en la fórmula es:

$$u_a = \frac{u_{PA}}{\sqrt{3}}$$

De igual forma, se calcula la incertidumbre estándar para los demás elementos de la fórmula (b, c, d, e, etc.).

En la **Tabla 25** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el H_2SO_4 .

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida u_{PA}	Incertidumbre estándar u_a
H	1,00794	2	2,01588	$\pm 0,00007$	0,000040414
S	32,066	1	32,066	$\pm 0,005$	0,002886751
O	15,9994	4	63,9976	$\pm 0,0003$	0,000172050

Tabla 25. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman H_2SO_4

La incertidumbre combinada para el peso fórmula u_{PF} se determina mediante la siguiente expresión:

$$u_{PF} = \sqrt{(u_a * n_a)^2 + (u_b * n_b)^2 + \dots + (u_n * n_n)^2}$$

Donde n_a es el número de átomos del elemento presentes en la fórmula.

Reemplazando se obtiene,

$$u_{PF} = \sqrt{(0,000040414 * 2)^2 + (0,002886751)^2 + (0,000172050 * 4)^2}$$

$$u_{PF} = 0,002968751$$

La incertidumbre estándar relativa del peso fórmula IER_{PF} es el cociente entre la incertidumbre combinada y el peso fórmula del reactivo, tal y como se muestra a continuación:

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,002968751}{98,07948} = 0,000030268$$

6.1.2. Volumen de solución de H_2SO_4

El volumen final de solución preparada fue de 1000 ml en un balón volumétrico. Para el material volumétrico sin graduación existen tres fuentes de incertidumbre:

- Tolerancia: Indicada por el fabricante como 1000 ml $\pm 0,60$ ml.

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,60}{\sqrt{3}} = 0,346410161 \text{ ml}$$

-Repetibilidad: Se genera por la variación en el aforo. Se utilizó el método gravimétrico de verificación del material de vidrio realizando 10 mediciones que corresponde a n ,

obteniendo una desviación estándar (s). Ésta incertidumbre es tipo A debido a que surge del análisis estadístico de una serie de observaciones; por tanto, la incertidumbre estándar es:

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,15859229}{\sqrt{10}} = 0,0501512855 \text{ ml}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{1000 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,461880215 \text{ ml}$$

La expresión para la incertidumbre estándar combinada para el volumen final de la solución de H_2SO_4 se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u_{VP} = \sqrt{(u_{(tolerancia)})^2 + u_{(repetibilidad)}^2 + u_{(temperatura)}^2}$$

Reemplazando se obtiene,

$$u_{VP} = \sqrt{(0,346410161)^2 + (0,0501512855)^2 + (0,0501512855)^2} = 0,353596242 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{VP} = \frac{U_{VP}}{V} = \frac{0,353596242 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,000353596 \text{ ml}$$

La incertidumbre estándar combinada en la preparación del H_2SO_4 ($u_{preparación \text{ reactivo } H_2SO_4}$) se determina mediante la siguiente expresión:

$$(u_{preparación \text{ reactivo } H_2SO_4}) = \sqrt{((IER_{PF})^2 + (IER_{VP})^2)} * C_{reactivo}$$

Siendo, $C_{reactivo}$ la concentración del reactivo preparada

Reemplazando obtenemos,

$$\begin{aligned} u_{preparación \text{ reactivo } H_2SO_4} &= \sqrt{((0,00030268)^2 + (0,000353596)^2)} * C_{reactivo} \\ &= 0,000354889 * C_{reactivo} \end{aligned}$$

Por otro lado, la incertidumbre estándar relativa en la preparación del H_2SO_4 ($IER_{preparación\ reactivo\ NH_4Cl}$) es:

$$IER_{preparación\ reactivo\ H_2SO_4} = \frac{u_{preparación\ reactivo\ H_2SO_4}}{C_{reactivo}} = \frac{0,000354889 * C_{reactivo}}{C_{reactivo}} = 0,000354889$$

6.1.3. Volumen de $C_8H_5KO_4$ usado para la estandarización del NaOH (V_{SP})

La medición de la alícuota se realizó con una pipeta graduada de 20 ml clase AS con una tolerancia $\pm 0,1$; por tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

-Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,057735026\ ml$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,06513389 ml.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,06513389\ ml}{\sqrt{10}} = 0,020597144\ ml$$

-Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{20 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0092376043\ ml$$

La incertidumbre combinada (u_{SP}) es:

$$u_{SP} = \sqrt{(0,057735026^2 + 0,020597144^2 + 0,0092376043^2)} = 0,061991200\ ml$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{SP}) es:

$$IER_{SP} = \frac{u_{SP}}{V} = \frac{0,061991200\ ml}{20\ ml} = 0,00309956$$

6.1.4. Volumen de NaOH usado para su estandarización (V_{AV})

Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 10 ml clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de $\pm 0,02$ ml y tiene una resolución de 0,02 ml.

-Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,011547005 \text{ ml}$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,00904534 ml.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,00904534 \text{ ml}}{\sqrt{10}} = 0,002860387 \text{ ml}$$

-Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{10 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,046188021 \text{ ml}$$

-Resolución:

$$u_{(resolución)} = \frac{0,02 \text{ ml}}{2\sqrt{3}} = 0,005773502 \text{ ml}$$

La incertidumbre combinada (u_{AV}) es: 0,046635270 ml

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{AV}) es:

$$IER_{AV} = \frac{u_{AV}}{V} = \frac{0,046635270 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0,004663527$$

6.1.5. Punto final de la valoración (P_{FE})

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del NaOH estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la **Tabla 25**.

Valoración N°	Volumen (ml)	Valoración N°	Volumen (ml)
1	15,02	6	15,02
2	15,00	7	15,02
3	15,02	8	15,00
4	15,02	9	15,02
5	15,02	10	15,00
$s = 0,096$			

Tabla 26. Volumen de NaOH gastado en la valoración del $C_8H_5KO_4$

$$U_{PEF} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,096 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,003 \text{ mL}$$

6.1.6. Volumen de muestra analizada (V_M)

La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 25 ml clase AS cuya tolerancia es de $\pm 0,03$ ml.

-Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,017320508 \text{ mL}$$

-Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,01544786 ml.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,01544786 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,004885042 \text{ mL}$$

-Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,011547005 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada (u_{V_M}) es:

$$u_{V_M} = \sqrt{(0,017320508^2 + 0,004885042^2 + 0,011547005^2)} = 0,021382164 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{V_M}) es:

$$IER_{V_M} = \frac{U_{V_M}}{V} = \frac{0,021382164 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,008552865$$

6.1.7. Volumen de NaOH usado para la titulación de la muestra

Se utilizó la bureta de 10 ml descrita anteriormente, por tanto, la información obtenida es igual:

La incertidumbre combinada (u_{AM}) es:

$$u_{AM} = 0,046635270 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo (IER_{AM}) es:

$$IER_{AM} = 0,004663527$$

6.1.8. Punto final de la valoración de la muestra (P_{FM})

Con los valores de los volúmenes consumidos en cada una de las 12 titulaciones realizadas en la valoración de muestras de tres concentraciones distintas.

-Muestra de 34,82 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,73496634}{\sqrt{12}} = 0,21216650 \text{ ml}$$

-Muestra de 115,70 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,79718292}{\sqrt{12}} = 0,23012688 \text{ ml}$$

- Muestra de 526,33 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{1,10963166}{\sqrt{12}} = 0,32032306 \text{ ml}$$

Se estableció que las muestras de aguas naturales, potables y residuales por el método de nitrógeno amoniacal proporcionan una incertidumbre en todo el intervalo de linealidad asociado al resultado final de la medición, estableciéndose:

Concentraciones $\leq 34,82$ ppm: **0,21.**

Concentraciones $>115,70$ ppm: **0,23.**

Concentraciones $>526,33$: **0,32.**

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE MATERIAL FLOTANTE EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

7.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito del método de cuantificación de material flotante en aguas naturales, potables y residuales; se

verifican las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: estabilidad de la balanza, calidad de la bomba, estado de los filtros y estado de del material flotante usado para la preparación de los patrones.

7.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito

Una vez verificadas las condiciones de análisis establecidas en la literatura, se procedió a la determinación de las figuras analíticas de mérito del método tal y como se describe en los **Anexos 2-5**.

7.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 18** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 27**.

Peso del material flotante (x) (mg material flotante/L)	Peso promedio del material flotante obtenido (y) (mg material flotante/L)	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (%CV)	Factor de respuesta (y/x)
150	149,33	0,60	0,40	0,40
90	89,03	1,50	1,68	1,68
70	68,66	1,27	1,86	1,86
60	58,30	0,65	1,12	1,12
40	37,96	0,66	1,75	1,75
10	10,00	0	0	0
1	1,00	0	0	0

Tabla 27. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de material flotante

En la **Tabla 27** se observan los pequeños valores de la dispersión de los datos obtenidos para la desviación estándar, los coeficientes de variación y los factores de respuesta.

Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 28**.

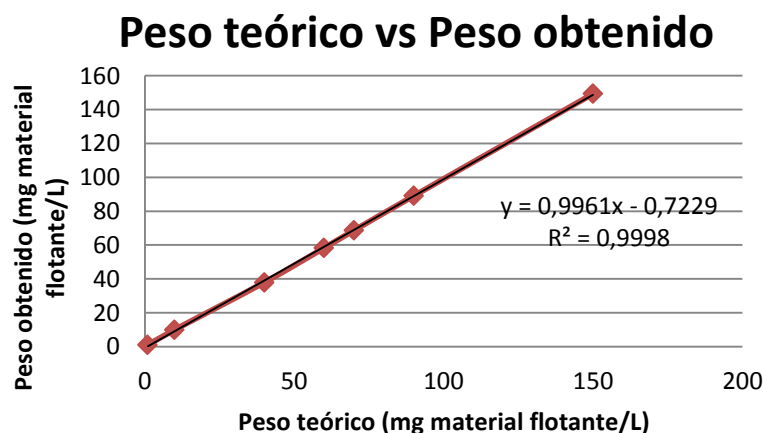
Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,9961x-0,7229$	$y= b x-a$
Pendiente	0,9961	- -
Intercepto	0,7229	- -
Coefficiente de correlación (r)	0,9998	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r ²)	0,9998	$\geq 0,9900$

Tabla 28.Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de material flotante

En la **Tabla 28** se reporta el coeficiente de correlación experimental igual a 0,9998, siendo un valor mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado igual a $\geq 0,9950$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000) según lo reporta la literatura. Además, se hace constancia del valor del coeficiente de determinación experimental igual a 0,9998, representando un valor mayor que el del coeficiente de determinación aceptado y reportado con el valor de $\geq 0,9900$ (Ávila, T., & Franco, D., 2000) como se encontró en la literatura. Adjuntamente en la **Tabla 28**, se detalla la sensibilidad del método de acidez con un valor de la pendiente igual a 0,9961. Esto se debe a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,97 como se tabuló en la **Tabla 30** es diferente al valor de la pendiente de la recta de regresión.

La curva de calibración que se obtiene es:

Figura 13. Curva de calibración para el método de material flotante



La **Figura 13** representa la relación directa entre la concentración y el volumen de trabajo para la determinación de acidez.

Los resultados del análisis de la varianza se reportan en la **Tabla 29**.

Fuentes de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F experimental	F teórico
Regresión	15477	1	15477	21662,18	0,001
Error	4	5	1		
Total	15481	6	-		

Tabla 29. Resultados del análisis de varianza de material flotante

En la **Tabla 29**, el estadístico F experimental fue igual a 21662,18 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,001. Por tanto, el F_{exp} es mucho mayor que el F_{tablas} , determinando que la pendiente es diferente de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 30**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	8,41	-
Desviación de la pendiente	0,07	-
Prueba estadística de la pendiente	147,18	$t_{exp} > t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,99 \pm 0,005$	No incluye cero
Promedio de los factores de respuesta	0,97	-
Desviación de los factores de respuesta	0,83	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	0,85	≤ 5

Tabla 30. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de material flotante

En la **Tabla 30** se reporta el valor de la prueba estadística de la pendiente equivale a 147,18, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,01 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas (Centro de

tecnologías de la información, 2006) para 5 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de repuesta fue equivalente a 0,85 tal y como se registra en la **Tabla 30**, cumpliendo intervalo de aceptación que debe ser ≤ 5 .

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 31**.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación estándar residual	8,41	-
Desviación estándar del intercepto	110,24	-
Prueba estadística del intercepto	-1,39	$t_{exp} < t_{tablas} = 2,01$
Intervalo de confianza del intercepto	$-0,72 \pm 0,06$	No incluye cero

Tabla 31. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de material flotante

Por otro lado en la **Tabla 31**, se reporta la prueba estadística del intercepto equivale a -1,39, valor que cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es menor a 2,01 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

7.2.2. Evaluación de la precisión

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 19-21**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 32**.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental
	Repetibilidad del sistema
	Material Flotante
	Volumen de la muestra: 1000 ml
	Patrón de 40 mg material flotante/L
Promedio	39,40
S	0,58
% CV	1,47

Tabla 32. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de material flotante

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 33**.

Parámetro	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Material Flotante		
	Volumen de la muestra: 1000 ml		
	90(mg material flotante/L)	40(mg material flotante/L)	1 (mg material flotante/L)
Promedio	89,62	19,78	0,93
S	0,41	0,30	0,02
%CV	0,46	1,55	2,51

Tabla 33. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de material flotante

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 34**.

Parámetro	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Material Flotante		
	Volumen de la muestra: 25 ml		
	90 (mg material flotante/L)	20 (mg material flotante/L)	1(mg material flotante/L)
Promedio	89,36	19,46	0,93
S	0,25	0,25	0,02
%CV	0,28	1,29	1,95

Tabla 34. Resultados de la precisión del método de material flotante

En las **Tablas 32, 33 y 34** los valores de los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

7.2.3. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexo 18 y 22**.

Parámetros	Resultados
Ecuación	$y=0,9961x-0,7229$
Promedio	0,02
S	0,02
LD	0,06
LC	0,20

Tabla 35. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de flotantes

8. CONCLUSIONES

- ✓ Se comprobó que las desviaciones estándar experimentales, tienen valores mayores o iguales a 0 e inferiores a 1, en los tres parámetros estandarizados se evidenció un alto grado de homogeneidad y linealidad de los resultados.
- ✓ De acuerdo con los coeficientes de correlación experimentales, con valores superiores o iguales a 0,9950, en los tres parámetros estandarizados se evidenció un alto grado de correlación entre la variable concentración o peso inicial y la variable respuesta (volumen o peso obtenido).
- ✓ Se comprobó en los tres parámetros estandarizados que el factor de respuesta es semejante y cercano al valor de la pendiente de las rectas de regresión obtenidas experimentalmente tal y como se espera que suceda en una calibración lineal pues éste factor expresa la relación entre la respuesta (volumen o peso obtenido) y la concentración o peso inicial. Las pendientes obtenidas son pequeñas; por tanto se infiere que estas metodologías son poco sensibles, puesto que la pendiente se relaciona con la sensibilidad de cada una de ellas.
- ✓ Se evidenció en los tres parámetros estandarizados que el factor de distribución de Snedecor-Fisher experimental es mayor que el reportado en las tablas estadísticas de la literatura; y por consiguiente que las pendientes de las rectas de regresión sean diferentes de cero y que la variable respuesta (volumen o peso obtenido) sea significativa de cada uno de los modelos analíticos estudiados en esta investigación.
- ✓ Se reportó en los tres parámetros estandarizados que los coeficientes de variación obtenidos en la repetibilidad del método, repetibilidad del sistema y la precisión del sistema instrumental en todo el rango de trabajo se encuentran dentro de los límites de aceptación. Por tanto, las metodologías estudiadas durante esta investigación son precisas.

- ✓ Se reportó en los tres parámetros estandarizados que el estadístico de la prueba de homogeneidad de varianzas de Cochran experimental es menor que el publicado en las tablas reportadas en la literatura; por tanto se infiere que las concentraciones influyen en la variabilidad de los resultados obtenidos.
- ✓ Se evidenció en los tres parámetros estandarizados que el porcentaje de recuperación obtenido en todo el rango de trabajo se encuentra dentro del intervalo de aceptación que es 97-103% y 85-115%.
- ✓ Los resultados obtenidos en los tres parámetros estandarizados demuestran concentraciones mínimas detectables y cuantificables.
- ✓ La incertidumbre de los tres parámetros estandarizados en la investigación suministrando así un grado de confianza en las mediciones realizadas

9. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda realizar periódicamente el lavado de material usado con el fin de obtener resultados analíticos con un alto grado de precisión y exactitud.
- ✓ Se recomienda realizar de manera constante la verificación de las fechas de vencimiento de los reactivos.

BIBLIOGRAFIA

Amaya, J. (2012). *Análisis de la calidad de agua del río de oro aplicando índices de contaminación (ICO's) en la zona de influencia del barrio la Colina campestre en el municipio de Piedecuesta-Santander*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation. (2012). (Rice, E., Baird, R., Eaton, A., & Clesceri, L.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (pp 2-58, 2-61). Washington, Estados Unidos.

American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation. (2012). (Rice, E., Baird, R., Eaton, A., & Clesceri, L.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (pp 4-110, 4-111). Washington, Estados Unidos.

American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation. (2012). (Rice, E., Baird, R., Eaton, A., & Clesceri, L.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (pp 2-31, 2-34). Washington, Estados Unidos.

Ávila, T., & Franco, D. (2000). *Estandarización de métodos de análisis*. Universidad de Salta, Argentina.

Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América. *Contaminación del agua*. Tomado de <http://www.ciceana.org.mx/busqueda.php?q=contaminacion%20del%20agua>.

Centro de tecnologías de la información. (2006). *Tabla t-Student*. Facultad de ciencias de la computación, México.

Eurachem. *Pesos atómicos y composiciones isotópicas para todos los elementos*. Tomado de <http://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/94-nwsiupacnom>.

Guevara, L. (2010). *Estandarización de métodos de análisis para la determinación de nitratos, nitritos, compuesto fenólicos y aceites y grasas utilizados como indicadores de contaminación en aguas naturales y residuales industriales*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Montoya, D., & Montoya, L. (2012). *Validación, cálculo de incertidumbre y determinación de la trazabilidad para los ensayos de nitrógeno kjeldahl y nitrógeno amoniacal en el laboratorio de Química Ambiental en la Universidad Tecnológica de Pereira*. Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda, Colombia.

Motta, F. (2000). *Propiedades del agua- El agua una sustancia poco común*. (Universidad Nacional.), *Fundamentos sobre la química del agua* (pp 11), Bogotá, Colombia.

Londoño, D. (2013). *Validación del método de determinación de calcio y magnesio por espectroscopia de absorción atómica de llama para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda, Colombia.

Recursos tecnológicos de la Universidad de Washington. (2000). *Valores críticos para la prueba de Cochran*.

Sistema Integrado de Gestión para la Calidad de la Universidad de la Guajira. (2013). *Protocolo para la determinación de acidez*. Universidad de la Guajira, Cesar, Colombia.

ANEXOS

Anexo A.Preparación de soluciones utilizadas en los diferentes procesos de estandarización

Nitrógeno amoniacal	
Nombre	Elaboración
Solución patrón (100 mg N ₃ -N/L)	Secar entre 1,1 g de NH ₄ Cl durante dos horas a 100°C, dejar atemperar dentro del secador. Pesar 0,1909 g del NH ₄ Cl l seco y atemperado, transferirlos a un balón de 500 ml y aforar con agua destilada.
Disolución de hidróxido de sodio (0,10 N)	Pesar aproximadamente 4,0 g de hidróxido de sodio y disolver en 500 ml de agua, dejar enfriar a temperatura ambiente y llevar a 1 L.
Disolución de tetraborato de sodio (0,025M)	Pesar aproximadamente pero con precisión 9,50 g de tetraborato de sodio decahidratado en 50 ml de agua y llevar a 1 L con agua posteriormente.
Disolución amortiguadora de boratos	Añada 88 ml de la disolución de NaOH 0,10 N a 500 ml de disolución de tetraborato de sodio y diluya a 1 L en un matraz aforado.
Disolución indicadora de ácido bórico	Pesar 20,0 g de ácido bórico y disolver en 500 ml agua, agregar 10 ml de la mezcla de indicadores y diluir a 1 L. Guardar la disolución en un envase de plástico o en un contenedor libre de boro, preparar mensualmente.
Disolución valorada de ácido sulfúrico (0,02 N)	Preparar una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 0,1 N diluyendo 3 ml de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua. Diluir 200 ml de esta disolución en 1 L de agua. Titular el ácido sulfúrico aproximadamente 0,02 N con carbonato de sodio, pesando aproximadamente y con precisión 0,0318 g de carbonato de sodio anhidro, secado en horno a 140°C. Calcular la normalidad exacta de la disolución (1 ml = 0,28 mg de N amoniacal).
Solución mixta	Pesar aproximadamente 200,0 mg de indicador rojo de metilo aforar a 100 ml con alcohol etílico. Pesar aproximadamente 100,0 mg de indicador azul de metileno

	aforar a 50 ml con alcohol etílico. Mezclar las dos disoluciones en un frasco de vidrio. Preparar mensualmente.
Disolución de hidróxido de sodio (6 N)	Pesar aproximadamente 240,0 g de hidróxido de sodio y llevar a 1 L con agua libre de amoníaco.
Acidez	
Nombre	Elaboración
Agua libre de dióxido de carbono	Prepare todas las soluciones stock y estándar y agua de dilución para estandarización con agua desionizada hervida recientemente por 15 min. y enfriada a temperatura ambiente. El pH final del agua debe estar ≥ 6.0 y su conductividad $< 2 \mu\text{mhos/cm}$.
Solución de ftalato ácido de potasio (0.05N)	Triture de 15 a 20 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, estándar primario hasta tamaño 100 mesh, seque a 120°C por 2 horas y enfríe en desecador a temperatura ambiente. Pese 10.0 ± 0.5 g (hasta el mg más cercano), transfiera a un frasco volumétrico de 1 L, y diluya con agua destilada a 1000 ml, y disuelva y mezcle.
Hidróxido de sodio estándar (0.1N)	Prepare una solución de la normalidad indicada. Estandarice contra 40 ml de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (0.05N), en un beaker titulando potenciométricamente hasta pH 8.7.
Hidróxido de sodio estándar (0.02N)	Diluya 200 ml de hidróxido estándar 0.1N a 1000 mL con agua destilada o desionizada. Estandarice por titulación potenciométrica de 15 ml $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (0.05N) de manera usual. Guarde en una botella de poliolefina protegida de la atmósfera con un tubo de piedra soda o tapa sellada.
Peróxido de hidrogeno, H_2O_2 , 30%.	Pesar 20,0 g de ácido bórico y disolver en 500 ml agua, agregar 10 ml de la mezcla de indicadores y diluir a 1 L. Guardar la disolución en un envase de plástico o en un contenedor libre de boro, preparar mensualmente.
Solución patrón de H_2SO_4 (0,1N)	Pesas 5,104 g de ácido concentrado y diluir a 1 litro con agua destilada en un matraz aforado de 1.000 ml.

Flotantes	
Nombre	Elaboración
Agua libre de material flotante	Agua libre de material flotante.
Material flotante natural	Material flotante natural limpio y seco.

Anexo B. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos

La linealidad es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido.

El rango se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior de analito para el cual se ha demostrado la correcta precisión, exactitud y linealidad del método descrito.

Con los resultados del estudio de la linealidad se prepara una tabla relacionando las cantidades o concentraciones x (variable independiente o predictiva) y la respuesta y (variable dependiente). La relación entre ambas variables se expresa matemáticamente como una recta de regresión de tipo $y = b \cdot x + a$, obtenida por un método de ajuste (por lo general el de mínimos cuadrados). En algunos casos podría ser necesaria alguna transformación matemática previa (uso de logaritmos, recíprocos de las variables, etc.) para obtener funcionales lineales.

La representación gráfica de la recta de regresión en un sistema de coordenadas junto con los valores experimentales, permite visualizar la bondad del ajuste. Si la recta no pasa cerca del origen de coordenadas significa que el método a evaluar está afectado por un error sistemático por defecto o por exceso en el intervalo estudiado. Si existen diferencias apreciables entre los valores experimentales y los puntos de la recta significa que la linealidad no es buena (existe falta de ajuste) o bien que el error experimentalmente es importante y los intervalos de confianza serán amplios (hipérbolas anchas).

Evaluación estadística de la linealidad: El estudio de la linealidad no sólo implica una representación gráfica sino que es necesario realizar una comprobación estadística. Para realizar ésta evaluación las fórmulas que se pueden aplicar son las siguientes:

Ecuación de la recta: En la recta de regresión $y = bx + a$, x es la concentración, y la respuesta, b el valor de la pendiente y, a el término independiente. La pendiente b se encuentra relacionada con la sensibilidad del método de forma que a mayor pendiente,

mayor sensibilidad (respuesta del método frente a los cambios de la concentración del analito). El término independiente a , u ordenada en el origen, es la intercepción de la recta con el eje de ordenadas y es indicativo del error sistemático, no difiriendo estadísticamente de cero en caso de no tener sesgo.

Coeficiente de correlación: El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable x (concentración), y la variable y (respuesta). Su valor máximo es 1,00. Si r es cercano a la unidad significa que existe correlación con una probabilidad elevada. Un valor nulo indica ausencia de relación lineal entre las variables.

El valor recomendable es $\geq 0,999$, aunque en el caso de impurezas se admite el $\geq 0,990$.

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sqrt{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right) \left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right)}}$$

Coeficiente de determinación: El coeficiente de determinación es el que aporta una mayor significación estadística ya que expresa la proporción de la variación total de y explicada por el modelo.

$$r = r^2$$

Cálculo de la varianza residual: La representación de los residuales e_i aporta mucha información acerca de la validez del modelo.

$$\begin{aligned} S_{y,x}^2 &= \frac{\sum (y - \bar{y})^2 - \frac{[\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})]^2}{\sum (x - \bar{x})^2}}{n - 2} = \frac{\sum y^2 - a \sum y - b \sum xy}{n - 2} \\ &= \frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 2} (1 - r^2) = \frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} = \frac{\sum e_i^2}{n - 2} \end{aligned}$$

Cálculo de la varianza de la pendiente:

$$S_b = \frac{S_{xy}^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

Cálculo de la varianza del intercepto:

$$S_a^2 = S_b^2 * \frac{\sum x^2}{n} = \frac{S_{y,x}^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} * \frac{\sum x^2}{n} = \frac{S_{y,x}^2}{\sum (x - \bar{x})^2} * \frac{\sum x^2}{n}$$

Análisis de la varianza: ANOVA

Realizar un ANOVA se deben cumplir los siguientes supuestos:

Homogeneidad de varianzas: Se puede comprobar aplicando, por ejemplo, un test de Cochran que indicará si el factor concentración tiene alguna influencia en la variabilidad de los resultados. Estadísticamente sería más correcto normalizar previamente las respuestas, ya que de lo contrario se comparan coeficientes de variación que corresponden a medias de concentración diferentes entre sí. De todas formas es habitual efectuar el test sin cumplir este requisito cuando el intervalo de concentraciones no es excesivamente amplio.

El valor de G_{exp} se calcula de la siguiente forma:

$$G_{exp} = \frac{s_{max}^2}{\sum s_i^2} = \frac{s_{max}^2}{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + s_4^2 + s_5^2}$$

Donde:

s_{max}^2 = Varianza máxima de los grupos.

s_i^2 = Varianza de cada grupo.

Las varianzas no deben ser estadísticamente diferentes entre sí para el grado de significación escogido, generalmente $\alpha=0,05$.

Normalidad de los residuales: Se puede comprobar mediante la representación gráfica que algunos programas estadísticos realizan de los mismos o bien aplicando un test de normalidad.

Una vez estos supuestos, se calcularán los estadísticos F_1 y F_2 como se indicó del ANOVA.

$F_{1exp} > F_{1tablas}$ Demuestra la existencia de una pendiente distinta de 0. Los valores tabulados para F se obtienen de las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes y a un grado de significación α normalmente igual a 0,05.

Fuentes de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F
Regresión	$SC_{reg} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MC_{reg} = SC_{reg}$	$\frac{MC_{reg}}{MC_{error}}$
Error	$SC_{error} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-2	$MC_{error} = \frac{SC_{error}}{n-2}$	
Total	$SC_{total} = \sum (y_i - \bar{y})^2$	n-1	$MC_{total} = \frac{SC_{total}}{n-1}$	

Test de linealidad

Coeficientes de variación de los factores de respuesta (f): El factor de respuesta (f) expresa la relación entre la lectura o la respuesta (volumen) y la concentración y puede tomarse como una expresión aproximada de la sensibilidad de calibrado. En una calibración lineal los factores de respuesta deben ser semejantes entre sí y cercanos al valor de la pendiente. Valores del coeficiente de variación superior al 5% serían indicativos de una posible falta de linealidad, siendo recomendables valores no superiores al 2%.

$$f = \frac{y_i}{x_i} \text{ y } \text{Coeficiente de variación}\% = CV\% = \frac{s_f}{\bar{f}} \times 100\%$$

Donde:

s_f = Desviación de los factores de respuesta.

$\bar{f}$ = Valor medio de los factores de respuesta.

Significación estadística de la desviación estándar de la pendiente: Se trata de comprobar que existe una pendiente significativamente distinta de cero mediante una prueba t de Student.

$$t_{exp} = \frac{|b|}{s_b} \text{ se obtiene a partir del cálculo de la varianza residual } s^2_{y,x}$$

Es habitual calcular los intervalos de confianza a partir de la expresión $b \pm t * s_b$, siendo en este caso t el valor de la distribución de Student para $n-2$ grados de libertad y un grado de significación α igual a 0,05.

Test de proporcionalidad

El test de proporcionalidad permite evaluar si la recta pasa por el origen de coordenadas determinando si la variable independiente es significativamente distinta de cero. Para llevar a cabo este test se recurre como en el caso anterior a una prueba de significación t de Student ($n-2$ grados de libertad, $\alpha=0,05$).

$$t_{exp} = \frac{|a|}{s_a}$$

La ordenada en el origen tiene que ser estadísticamente igual a cero para el grado de significación escogido. En los intervalos de confianza ($a \pm t * s_a$) debe estar incluido el cero.

Anexo C. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos

La precisión expresa el grado de concordancia (grado de dispersión) entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea. El objetivo del estudio de la precisión es conocer la variabilidad del método de ensayo. Esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. Como consecuencia de la existencia de estos errores, los análisis efectuados sobre muestras idénticas, en las mismas circunstancias, no conducen generalmente a resultados idénticos. Los factores susceptibles a influir sobre los resultados de un ensayo no pueden ser siempre controlados (analista, equipo instrumental, reactivos, tiempo, etc.) de aquí la importancia del estudio de la precisión.

La precisión se puede expresar como:

Repetibilidad: Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista con los mismos aparatos y reactivos, etc.) en un mismo laboratorio y en un periodo de tiempo corto. La repetibilidad se expresa matemáticamente por el coeficiente de variación de una serie de medidas. Uno de los factores que más pueden influir en la repetibilidad del método de análisis es la concentración del analito, ya que la desviación estándar de las respuestas obtenidas aumenta al disminuir la concentración del analito. La estimación de la repetibilidad del instrumento se realiza con el cálculo del coeficiente de variación de las respuestas obtenidas.

Por otro lado, la estimación de la repetibilidad del método se realiza con el cálculo del coeficiente de variación de las respuestas obtenidas y con los intervalos de confianza a cada nivel de concentración estudiado. Los intervalos de confianza se calculan a partir de:

$$\bar{x} \pm t * s \text{ Resultados individuales y } \bar{x} \pm t * \frac{s}{\sqrt{n}} \text{ Resultados promedios}$$

Donde:

$\bar{x}$ = Media de una serie de resultados obtenidos en un mismo nivel de concentración.

t = Valor de la t de Student de tablas para $n-1$ grados de libertad y $\alpha=0,05$.

n = Número de análisis.

s = Desviación estándar.

Precisión intermedia: Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra, pero en condiciones operativas diferentes (diferentes analistas, aparatos, días, etc.) y en un mismo laboratorio. El analista debe evaluar los efectos causados al variar una serie de factores que incluyen el día, el analista, el instrumento, etc. No es necesario estudiar cada uno de estos factores individualmente sino que es suficiente comprobar que la variabilidad aportada por el conjunto de factores está dentro de los límites establecidos. La estimación de la precisión intermedia se realiza con el cálculo del coeficiente de variación global de las respuestas obtenidas, es decir, considerando cada resultado independientemente.

Reproducibilidad: Estudia la variabilidad del método bajo condiciones operativas diferentes y en distintos laboratorios como la humedad y temperatura ambiental diferente, analistas con diferente experiencia, instrumentos de características diferentes, variaciones de condiciones instrumentales, equipos de diferente antigüedad y disolventes y reactivos de diferente calidad. En resumen, la precisión de un método analítico se expresa generalmente como el coeficiente de variación (CV) de una serie de medidas y se calcula matemáticamente de la siguiente manera:

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

Donde:

s = Desviación estándar.

$\bar{x}$ = Media aritmética de los resultados

Anexo D. Evaluación de la exactitud de los métodos analíticos.

La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado. No deben confundirse exactitud y precisión. La precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que está el valor verdadero. Se pueden tener mediciones muy precisas, pero poco exactas; sin embargo, para que un método sea exacto se requiere un cierto grado de precisión.

La exactitud debe demostrarse en todo el rango especificado para el método analítico. Se recomiendan un mínimo de 9 determinaciones sobre 3 niveles de concentración del analito que cubran el rango especificado. La exactitud se expresará como porcentaje de recuperación en la valoración de una cantidad conocida de analito añadida sobre la muestra en preparación de adicionados y se expresa como lo designa la siguiente fórmula.

Muestras con adicionado:

$$\%R = \frac{Valor_{exp}}{Valor_{teo}} \times 100\%$$

Teniendo en cuenta que:

$$V_{MR}C_{MR} + V_P C_P = V_F C_F$$

Por tanto,

$$C_F = \frac{V_{MR}C_{MR} + V_P C_P}{V_F}$$

Donde:

V_{exp} = Valor experimental.

V_{teo} = Valor teórico.

V_{MR} = Volumen muestra real.

C_{MR} = Concentración muestra real.

V_P = Volumen patrón.

C_P = Concentración patrón.

V_F = Volumen final de la solución.

C_F = Concentración final que equivale al valor teórico.

Método de adición de patrón

Se añaden sobre una muestra cantidades conocidas de un analito patrón a 3 niveles de concentración dentro del rango a estudiar. Se realizan como mínimo 3 réplicas para cada nivel y se analizan las muestras adicionadas y no adicionadas según el método analítico calculando finalmente la recuperación. Para confirmar que la recuperación ha sido satisfactoria se aplica un test de t, el cual es:

$$t_{experimental} = \frac{|100 - \bar{x}|}{CV} \times \sqrt{n}$$

Donde:

$\bar{x}$ = Media aritmética de los porcentajes de recuperación.

n = Número de muestras.

CV = Coeficiente de variación de la precisión intermedia.

Anexo E. Evaluación de los límites de detección y cuantificación de los métodos analíticos.

Se entiende por límite de cuantificación (LC) de un método analítico, la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales descritas, con adecuada precisión y exactitud; y por límite de detección (LD) la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales. El límite de cuantificación es por tanto un término cuantitativo mientras que el límite de detección es sólo cualitativo. No deben confundirse estos términos con otro al que normalmente se asocian, la sensibilidad, puesto que ésta es la capacidad de un método de análisis para discriminar pequeñas diferencias en concentración o masa del analito. En términos prácticos, la sensibilidad es la pendiente de la curva de calibración obtenida al representar la respuesta frente a la concentración. Por tanto:

$$C_L = \overline{Y_{bl}} \pm K s_{bl}$$

Donde:

C_L = Concentración de analito en el límite de cuantificación o detección.

$\overline{Y_{bl}}$ = Promedio correspondiente a la señal del blanco.

s_{bl} = Desviación estándar correspondiente a la señal del blanco.

K = Constante que usualmente se considera igual a 10 para el LC e igual a 3 para el LD.

Por otra parte, el límite de cuantificación corresponde a la cantidad o concentración de analito que proporciona una señal que es diez veces, es decir, $K = 10$ la desviación estándar del blanco. Es así como los LD y LC de cada uno de los métodos desarrollados se determinan involucrando todos los factores que afectan la medida, y se calculan en unidades de concentración.

$$LD = \frac{3s_{bl}}{m_b}$$

$$LC = \frac{10s_{bl}}{m_b}$$

Donde:

s_{bl} = Desviación estándar correspondiente a la señal del blanco.

m_b = Pendiente de la curva de calibración de cada método.

Anexo F. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

Nitrógeno amoniacal (x) (mg NH ₃ -N /L)	Volumen del titulante (y) (ml)	Volumen de la muestra teórico (ml)	xy	x ²	y ²	Factor de respuesta (y/x)
0,1	0,10	250	0,01	0,01	0,01	1,00
	0,09	250	0,01	0,01	0,01	0,80
	0,10	250	0,01	0,01	0,01	1,00
1	0,88	250	0,89	1	0,79	0,88
	0,90	250	0,90	1	0,81	0,90
	0,90	250	0,90	1	0,81	0,90
2	1,88	250	3,76	4	3,53	0,94
	1,88	250	3,76	4	3,53	0,94
	1,88	250	3,76	4	3,53	0,94
3	2,70	250	8,10	9	7,29	0,90
	2,70	250	8,10	9	7,29	0,90
	2,70	250	8,10	9	7,29	0,90
6	5,34	250	32,04	36	28,52	0,89
	5,36	250	32,16	36	28,73	0,89
	5,36	250	32,16	36	28,73	0,89
8	7,20	250	57,60	64	51,84	0,90
	7,20	250	57,60	64	51,84	0,90
	7,19	250	57,52	64	51,70	0,90
10	9,02	250	90,20	100	81,36	0,90
	9,00	250	90,00	100	81,00	0,90
	9,02	250	90,20	100	81,36	0,90

Anexo G. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico

Número de Repetición	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Nitrógeno amoniacal	
	Volumen de la muestra: 500 ml	
	Patrón de 3mg NH ₃ -N/L	
	Volumen del titulante(ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)
1	2,70	3,02
2	2,70	3,02
3	2,70	3,02
4	2,68	3,00
5	2,70	3,02
6	2,70	3,02
7	2,70	3,02
8	2,70	3,02
9	2,70	3,02
10	2,68	3,00
11	2,68	3,00
12	2,70	3,02

Anexo H. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico

Número de repetición	Precisión del sistema instrumental					
	Precisión del sistema					
	Nitrógeno amoniacal					
	Volumen de la muestra 250 ml					
	3 (mg NH ₃ -N/L)		6 (mg NH ₃ -N/L)		10 (mg NH ₃ -N/L)	
	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)
1	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
2	2,70	3,02	5,36	6,00	9,02	10,10
3	2,70	3,02	5,36	6,00	9,00	10,00
4	2,68	3,00	5,36	6,00	9,02	10,10
5	2,70	3,02	5,36	6,00	9,00	10,00
6	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
7	2,70	3,02	5,34	5,98	9,00	10,00
8	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
9	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
10	2,68	3,00	5,36	6,00	9,02	10,10
11	2,68	3,00	5,36	6,00	9,00	10,00
12	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10

Anexo I. Resultados de la precisión del método en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico

Número de repetición	Precisión del método					
	Repetibilidad del método					
	Nitrógeno amoniacal					
	Volumen de la muestra 250 ml					
	3 (mg NH ₃ -N/L)		6 (mg NH ₃ -N/L)		10 (mg NH ₃ -N/L)	
	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)	Volumen del titulante (ml)	Nitrógeno amoniacal (mg NH ₃ -N/L)
1	2,68	3,02	5,38	6,02	9,02	10,10
2	2,68	3,02	5,38	6,02	9,02	10,10
3	2,70	3,02	5,36	6,00	8,98	10,05
4	2,68	3,00	5,36	6,00	9,02	10,10
5	2,70	3,02	5,38	6,02	9,00	10,00
6	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
7	2,68	3,02	5,34	5,98	9,00	10,00
8	2,70	3,02	5,34	5,98	9,02	10,10
9	2,70	3,02	5,34	5,98	8,98	10,05
10	2,68	3,00	5,38	6,02	9,02	10,10
11	2,68	3,00	5,36	6,00	9,00	10,00
12	2,70	3,02	5,34	5,98	8,98	10,05

Anexo J. Resultados de la exactitud del método en la determinación de nitrógeno amoniacal por el método titulométrico

Exactitud del método				
Nitrógeno amoniacal				
Concentración del adicionado: 3 (mg NH₃-N/L)				
Número de repetición	Concentración de muestra real (mg NH₃-N/L)	Concentración teórica (mg NH₃-N/L)	Concentración experimental (mg NH₃-N/L)	%R
1	0,42	1,18	1,19	100,8
2	0,34	1,16	1,17	101,1
3	0,42	1,18	1,19	100,8
4	0,22	1,12	1,09	97,2
5	0,73	1,27	1,28	100,6
6	0,25	1,13	1,14	100,9
7	0,34	1,16	1,18	102,0
8	0,39	1,17	1,10	93,9
9	0,33	1,15	1,17	101,4
10	0,33	1,15	1,12	97,1
11	0,17	1,11	1,12	101,2
12	0,42	1,18	1,19	100,8
Exactitud del método				
Nitrógeno amoniacal				
Concentración del adicionado: 6 (mg NH₃-N/L)				
Número de repetición	Concentración de muestra real (mg NH₃-N/L)	Concentración teórica (mg NH₃-N/L)	Concentración experimental (mg NH₃-N/L)	%R
1	0,31	2,20	2,21	100,28
2	0,28	2,20	2,19	99,75
3	0,36	2,22	2,21	99,53
4	0,48	2,25	2,24	99,40
5	0,25	2,19	2,19	100,13
6	0,45	2,25	2,29	102,00
7	0,39	2,23	2,23	100,09
8	0,42	2,24	2,23	99,69
9	0,28	2,20	2,19	99,75
10	0,31	2,20	2,20	99,83
11	0,33	2,21	2,2	99,53
12	0,17	2,16	2,15	99,40
Exactitud del método				
Nitrógeno amoniacal				
Concentración del adicionado: 10 (mg NH₃-N/L)				

Número de repetición	Concentración de muestra real (mg NH ₃ -N/L)	Concentración teórica (mg NH ₃ -N/L)	Concentración experimental (mg NH ₃ -N/L)	%R
1	1,42	3,94	3,92	99,45
2	0,82	3,76	3,77	100,19
3	0,85	3,77	3,76	99,66
4	0,82	3,76	3,78	100,45
5	0,57	3,69	3,69	100,00
6	1,10	3,85	3,86	100,37
7	0,78	3,75	3,72	99,12
8	1,37	3,93	3,88	98,85
9	0,84	3,77	3,75	99,48
10	0,68	3,72	3,73	100,18
11	0,57	3,69	3,68	99,74
12	0,96	3,81	3,78	99,34

Anexo K. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de nitrógeno amoniacal en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

Volumen de la muestra : 500 ml	
Repetición	Volumen de titulante (ml)
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0
12	0

Anexo L. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de acidez en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

Acidez (x) (mg CaCO ₃ /L)	Volumen del titulante(y) (ml)	Volumen de la muestra teórico (ml)	xy	x ²	y ²	Factor de respuesta (y/x)
1045,50	20,42	25	21349,11	1093070,25	416,98	0,02
	21,36	25	22331,88	1093070,25	456,25	0,02
	20,38	25	21307,29	1093070,25	415,34	0,02
526,33	10,00	25	5279,09	277023,27	100,60	0,02
	10,28	25	5410,67	277023,27	105,68	0,02
	10,20	25	5368,57	277023,27	104,04	0,02
468,99	9,16	25	4295,95	219951,62	83,91	0,02
	9,28	25	4352,23	219951,62	86,12	0,02
	9,20	25	4314,71	219951,62	84,64	0,02
420,86	8,22	25	3459,47	177123,14	67,57	0,02
	8,28	25	3484,72	177123,14	68,56	0,02
	8,24	25	3467,89	177123,14	67,90	0,02
115,70	2,26	25	261,50	13388,80	5,11	0,02
	2,30	25	266,13	13388,80	5,29	0,02
	2,28	25	263,82	13388,80	5,20	0,02
46,00	0,90	25	41,47	2123,37	0,81	0,02
	0,90	25	41,47	2123,37	0,81	0,02
	0,90	25	41,47	2123,37	0,81	0,02
34,82	0,68	25	20,89	943,72	0,46	0,02
	0,68	25	20,89	943,72	0,46	0,02
	0,68	25	20,89	943,72	0,46	0,02

Anexo M. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de acidez por el método titulométrico.

Número de Repetición	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Acidez	
	Volumen de la muestra: 25 ml	
	Patrón de 526,33 mg CaCO ₃ /L	
	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)
1	10,24	524,28
2	10,30	527,36
3	10,00	512,00
4	10,26	525,31
5	10,24	524,28
6	10,04	514,05
7	10,26	525,31
8	10,04	514,05
9	10,26	525,31
10	10,24	524,28
11	10,08	516,09
12	10,26	525,31

Anexo N. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de acidez por el método titulométrico

Número de repetición	Precisión del sistema instrumental					
	Precisión del sistema					
	Acidez					
	Volumen de la muestra 25 ml					
	526,33 (mg CaCO ₃ /L)		115,70 (mg CaCO ₃ /L)		34,82 (mg CaCO ₃ /L)	
	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg (mg CaCO ₃ /L)
1	10,26	525,31	2,28	116,73	0,68	34,81
2	10,24	524,28	2,30	117,76	0,66	33,79
3	10,20	522,24	2,26	115,71	0,68	34,81
4	10,22	523,26	2,32	118,78	0,70	35,84
5	10,28	526,33	2,30	117,76	0,70	35,84
6	10,26	525,31	2,26	115,71	0,66	33,79
7	10,22	523,26	2,30	117,76	0,68	34,81
8	10,28	526,33	2,60	115,71	0,66	33,79
9	10,22	523,26	2,60	115,71	0,68	34,81
10	10,24	524,28	2,60	115,71	0,66	33,79
11	10,28	526,33	2,60	115,71	0,70	35,84
12	10,22	523,26	2,28	116,73	0,68	34,81

Anexo Ñ. Resultados de la precisión del método en la determinación de acidez por el método titulométrico

Número de repetición	Precisión del método					
	Repetibilidad del método					
	Acidez					
	Volumen de la muestra 25 ml					
	526,33 (mg CaCO ₃ /L)		115,70 (mg CaCO ₃ /L)		34,82 (mg CaCO ₃ /L)	
	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)	Volumen del titulante (ml)	Acidez (mg CaCO ₃ /L)
1	10,26	525,31	2,28	116,74	0,68	34,82
2	10,28	526,34	2,30	117,76	0,70	35,84
3	10,26	525,31	2,26	115,71	0,68	34,82
4	10,26	525,31	2,28	116,74	0,66	33,79
5	10,28	526,34	2,26	115,71	0,70	35,84
6	10,26	525,31	2,26	115,71	0,68	34,82
7	10,22	523,26	2,30	117,76	0,68	34,82
8	10,26	525,31	2,26	115,71	0,66	33,79
9	10,28	526,34	2,26	115,71	0,68	34,82
10	10,24	524,29	2,28	116,74	0,66	33,79
11	10,28	526,34	2,26	115,71	0,66	33,79
12	10,22	523,26	2,28	116,74	0,68	34,82

Anexo O. Resultados de la exactitud del método de acidez por el método titulométrico

Exactitud del método							
Acidez							
Concentración del adicionado: 526,33 (mg CaCO₃/L)							
Número de repetición	Resultado de la muestra final(mgCaCO₃/L)	Factor de dilución	Resultado de la muestra final (mg CaCO₃/L)	Volumen de la muestra (ml)	Resultado de la muestra final (mg CaCO₃/L)	Volumen patrón (ml) /Volumen de muestra (ml)	%R
1	12,20	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	114,00
2	10,48	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	97,66
3	10,46	2,00	0,48	25,00	526,33	1,00	97,09
4	10,48	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	97,66
5	10,44	2,00	0,42	25,00	526,33	1,00	97,18
6	10,40	2,00	0,44	25,00	526,33	1,00	96,71
7	10,48	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	97,66
8	10,50	2,00	0,46	25,00	526,33	1,00	97,56
9	10,48	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	97,66
10	10,48	2,00	0,40	25,00	526,33	1,00	97,66
11	10,46	2,00	0,48	25,00	526,33	1,00	97,09
12	10,46	2,00	0,48	25,00	526,33	1,00	97,09
Exactitud del método							
Acidez							
Concentración del adicionado: 420,86 (mg CaCO₃/L)							
Número de repetición	Resultado de la muestra final(mgCaCO₃/L)	Factor de dilución	Resultado de la muestra (mg CaCO₃/L)	Volumen de la muestra	Concentración agregada (mg CaCO₃/L)	Volumen patrón (ml) /Volumen de muestra (ml)	%R
1	8,52	2,00	0,34	25,00	420,86	1,00	99,20
2	8,52	2,00	0,30	25,00	420,86	1,00	99,44
3	8,42	2,00	0,30	25,00	420,86	1,00	98,25
4	8,52	2,00	0,34	25,00	420,86	1,00	99,20
5	8,56	2,00	0,36	25,00	420,86	1,00	99,56
6	8,52	2,00	0,30	25,00	420,86	1,00	99,44
7	8,58	2,00	0,40	25,00	420,86	1,00	99,56
8	8,52	2,00	0,34	25,00	420,86	1,00	99,20
9	8,52	2,00	0,34	25,00	420,86	1,00	99,20
10	8,52	2,00	0,34	25,00	420,86	1,00	99,20
11	8,54	2,00	0,36	25,00	420,86	1,00	99,32

12	8,52	2,00	0,30	25,00	420,86	1,00	99,44
Exactitud del método							
Acidez							
Concentración del adicionado: 34,82 (mg CaCO₃/L)							
Número de repetición	Resultado de la muestra final (mgCaCO ₃ /L)	Factor de dilución	Resultado de la muestra (mg CaCO ₃ /L)	Volumen de la muestra	Concentración agregada (mg CaCO ₃ /L)	Volumen patrón (ml) /Volumen de muestra (ml)	%R
1	0,82	2,00	0,40	25,00	34,82	1,00	89,03
2	0,80	2,00	0,30	25,00	34,82	1,00	93,34
3	0,80	2,00	0,30	25,00	34,82	1,00	93,34
4	0,83	2,00	0,34	25,00	34,82	1,00	94,77
5	0,83	2,00	0,36	25,00	34,82	1,00	93,34
6	0,80	2,00	0,30	25,00	34,82	1,00	93,34
7	0,81	2,00	0,40	25,00	34,82	1,00	87,59
8	0,83	2,00	0,34	25,00	34,82	1,00	94,77
9	0,84	2,00	0,34	25,00	34,82	1,00	96,21
10	0,83	2,00	0,34	25,00	34,82	1,00	94,77
11	0,83	2,00	0,36	25,00	34,82	1,00	93,34
12	0,82	2,00	0,30	25,00	34,82	1,00	96,21

Anexo P. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de acidez en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

Volumen de la muestra : 25 ml	
Repetición	Volumen de titulante (ml)
1	0,02
2	0,02
3	0,02
4	0,02
5	0,02
6	0,02
7	0,02
8	0,02
9	0,02
10	0,02
11	0,02
12	0,02

Anexo Q. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de flotantes en aguas naturales, residuales y potables por el método de material flotante

Flotantes (x) (mg Material flotante/L)	Peso del material flotante obtenido (y) (mg partículas flotante/L)	Volumen de la muestra (L)	xy	x ²	y ²	Factor de respuesta (y/x)
150	0,149	1	22,410	0,022	1	0,001
	0,150	1	22,485	0,022	1	0,001
	0,149	1	22,305	0,022	1	0,001
90	0,090	1	8,100	0,008	1	0,001
	0,087	1	7,857	0,008	1	0,001
	0,090	1	8,082	0,008	1	0,001
70	0,066	1	4,587	0,004	1	0,001
	0,067	1	4,722	0,005	1	0,001
	0,070	1	4,900	0,005	1	0,001
60	0,058	1	3,456	0,003	1	0,001
	0,058	1	3,504	0,003	1	0,001
	0,059	1	3,534	0,003	1	0,001
40	0,038	1	1,512	0,001	1	0,001
	0,037	1	1,496	0,001	1	0,001
	0,039	1	1,548	0,001	1	0,001
10	0,010	1	0,100	0,000	1	0,001
	0,010	1	0,000	0,000	1	0,001
	0,010	1	0,000	0,000	1	0,001
1	0,001	1	0,001	0,000	1	0,001
	0,001	1	0,000	0,000	1	0,001
	0,001	1	0,000	0,000	1	0,001

Anexo R. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de flotantes por el método material flotante

Número de Repetición	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Material Flotante	
	Volumen de la muestra: 1000 ml	
	Patrón de 40 mg partículas flotante/L	
	Peso inicial de partículas flotantes (mg)	Peso obtenido de flotantes (mg partículas flotante/L)
1	39,0014	39,67
2	39,0021	39,78
3	39,0011	39,87
4	39,0012	38,23
5	39,0023	38,45
6	39,0028	39,01
7	39,0006	39,78
8	39,0028	39,75
9	39,0073	39,71
10	39,0013	39,88
11	39,0038	38,97
12	39,0012	39,67

Anexo S. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de flotantes por el método de material flotante

Número de repetición	Precisión del sistema instrumental					
	Precisión del sistema					
	Material flotante					
	Volumen de la muestra 1000 ml					
	90 (mg partículas flotante/L)		20 (mg partículas flotante/L)		1 (mg partículas flotante/L)	
	Peso inicial de partículas flotantes (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes(mg/L)	Peso inicial de partículas flotantes (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes(mg/L)	Peso inicial de partículas flotantes (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes(mg/L)
1	90,00	89,77	20,00	19,98	1,00	0,98
2	90,00	89,63	20,00	19,98	1,00	0,92
3	90,00	89,91	20,00	19,87	1,00	0,91
4	90,00	89,98	20,00	19,87	1,00	0,90
5	90,00	89,23	20,00	19,98	1,00	0,92
6	90,00	89,65	20,00	19,92	1,00	0,94
7	90,00	88,78	20,00	19,93	1,00	0,95
8	90,00	89,99	20,00	19,79	1,00	0,92
9	90,00	89,78	20,00	19,45	1,00	0,93
10	90,00	88,92	20,00	18,92	1,00	0,96
11	90,00	89,91	20,00	19,92	1,00	0,94
12	90,00	89,90	20,00	19,82	1,00	0,96

Anexo T. Resultados de la precisión de flotantes por el método de material flotante

Número de repetición	Precisión del método					
	Repetibilidad del método					
	Material flotante					
	Volumen de la muestra 1000 ml					
	90 (mg material flotante/L)		20 (mg material flotante/L)		1 (mg material flotante/L)	
	Peso inicial de partículas flotantes (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes(mg/L)	Peso inicial (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes (mg/L)	Peso inicial (mg)	Peso obtenido de partículas flotantes (mg/L)
1	90,00	89,67	20,00	19,82	1,00	0,93
2	90,00	89,23	20,00	19,23	1,00	0,92
3	90,00	89,67	20,00	19,78	1,00	0,91
4	90,00	89,09	20,00	19,27	1,00	0,92
5	90,00	89,37	20,00	19,34	1,00	0,92
6	90,00	89,38	20,00	19,26	1,00	0,95
7	90,00	89,03	20,00	19,23	1,00	0,96
8	90,00	89,23	20,00	19,26	1,00	0,94
9	90,00	89,83	20,00	19,63	1,00	0,92
10	90,00	89,38	20,00	19,63	1,00	0,91
11	90,00	89,12	20,00	19,27	1,00	0,92
12	90,00	89,26	20,00	19,82	1,00	0,96

Anexo U. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de flotantes en aguas naturales, residuales y potables por el método de material flotante

Volumen de la muestra : 1000 ml	
Repetición	Peso obtenido del blanco (mg/L)
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0
12	0