

**VALIDACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS NORMALIZADOS PARA
AGUA POTABLE: TURBIEDAD, COLOR, pH Y CONDUCTIVIDAD EN EL
LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA (LDSP)**

LEYDY ALEXANDRA MENDOZA NOSSA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

**VALIDACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS NORMALIZADOS PARA
AGUA POTABLE: TURBIEDAD, COLOR, pH Y CONDUCTIVIDAD EN EL
LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA (LDSP)**

LEYDY ALEXANDRA MENDOZA NOSSA

**Trabajo de grado en modalidad de Práctica Empresarial como requisito para
optar al título de Ingeniera Química**

Director:

**HERNANDO GUERRERO AMAYA
Ingeniero Químico**

Co-Director

**FREDY BLANCO RÍOS
Magíster en Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

A la Virgen del milagro de Tunja, por escuchar y entender mis sentimientos más profundos, por acompañarme y darme fuerzas en cada batalla, por ser mi luz y salvación. A mi abuela que está en el cielo por ser mi ángel y al universo por brindarme la etapa más retadora de mi vida.

A mi mami por ser la roca que soporta mi personalidad loca.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Jairo Mendoza Aparicio y Luz Imelda Nossa Vergara por todo el apoyo y la paciencia brindada durante cada etapa de mi vida, gracias por cada valor enseñado en casa que hace que enfrente el mundo siempre con amor y alegría.

A Doña María que se convirtió en parte de vida como una segunda mamá y abuela, siendo guía y consejera durante cada ciclo de mi carrera.

A Luis Bautista por ser mi mentor en el desarrollo del proyecto de grado, a su disposición y paciencia incondicional.

A cada amigo que permaneció a mi lado en los momentos buenos y malos hasta el final de cada experiencia.

A AIESEC en Bucaramanga por enseñarme el significado de la palabra voluntario, por ser mí antes y después como ser humano y profesional, por ser una de las etapas más increíbles que alguien puede vivir y por regalarme a las personas más maravillosas que la ciudad bonita puede albergar.

Al Laboratorio Departamental de Salud Pública por acogerme y permitirme vivir una nueva experiencia de vida laboral y académica.

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA.....	19
2.2 VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS NORMALIZADOS PARA AGUA POTABLE: DUREZA TOTAL Y CÁLCICA, ALCALINIDAD, CLORUROS Y SULFATOS.	20
2.3 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER	21
2.4 RESOLUCIÓN 2115 DE 2007	22
3. METODOLOGÍA	24
3.1 FASE 0: DOCUMENTACIÓN Y MONTAJE DE LA METODOLOGÍA.	24
3.1.1 Equipos, Reactivos y Material Necesario.....	25
3.1.2 Descontaminación y Limpieza del Material.	25
3.2 FASE I: PREVALIDACIÓN.....	25
3.2.1 Límite de Detección Instrumental (LDI), Límite de Cuantificación (LOQ) e Intervalo de Trabajo del Laboratorio.	26
3.2.2 Curvas de calibración	28
3.3. FASE II: VALIDACIÓN	30
3.4. FASE III: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS.	31
3.4.1 Rechazo de Datos (Estadístico T)	31
3.4.2 Límite de Detección del Método (LDM).....	32

3.4.3. Precisión.	32
3.4.4. Exactitud.	33
3.4.5. Análisis ANOVA.	33
3.4.6. Cartas Control.	34
3.4.7. Fuentes de Incertidumbre.	34
3.5 FASE IV: ELABORACIÓN Y PRESENTACIÓN DE DOCUMENTOS.	35
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	36
4.1 LDI, LOQ E INTERVALO DE TRABAJO.	36
4.2 SENSIBILIDAD Y LINEALIDAD DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN.	38
4.3 MATRIZ DE VALIDACIÓN DE CADA MÉTODO.	39
4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE VALIDACIÓN.	41
4.4.1 Conductividad.	41
4.4.2. Potencial de Hidrógeno.	42
4.4.3. Turbiedad.	43
4.4.4. Color.	44
4.4.5. Análisis ANOVA.	46
4.4.6. Cartas Control.	48
4.4.7. Incertidumbre.	49
5. CONCLUSIONES.	51
6. RECOMENDACIONES.	52
BIBLIOGRAFÍA.	53
ANEXOS.	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología.	24
Figura 2. Fórmulas para el cálculo de la media aritmética, S, LDI y LOQ.....	26
Figura 3. Fuentes de incertidumbre para cada método.	34
Figura 4. Curvas de calibración de cada método.....	38
Figura 5. Cartas control de los estándares medios de cada método.	48

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Valores máximos permitidos según la Resolución 2115 del 2007	27
Tabla 2. Rango de trabajo de la curva de calibración para cada método.	28
Tabla 3. Grupo básico de “muestras” a analizar por cada método.	31
Tabla 4. Resultados de cada parámetro en la medición de 10 blancos.	36
Tabla 5. Resultados del LDI y LOQ para cada método.	36
Tabla 6. Intervalo de trabajo del laboratorio.	37
Tabla 7. Sensibilidad y linealidad de cada parámetro.	38
Tabla 8. Resultados de la matriz de validación para conductividad y pH.	39
Tabla 9. Resultados de la matriz de validación para turbiedad y color.	40
Tabla 10. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de conductividad.	41
Tabla 11. LDM, %CV y %Error del método de conductividad	42
Tabla 12. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de pH.	42
Tabla 13. LDM, %CV y %Error del método de pH.	43
Tabla 14. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de turbiedad.	43
Tabla 15. LDM, %CV y %Error del método de turbiedad.	44
Tabla 16. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de color.	44
Tabla 17. LDM, %CV y %Error del método de color.	45
Tabla 18. Análisis de varianza de conductividad.	46
Tabla 19. Análisis de varianza de pH.	46
Tabla 20. Análisis de varianza de turbiedad.	47
Tabla 21. Análisis de varianza de color.	47
Tabla 22. Resultados de incertidumbre para los métodos de conductividad, pH y turbiedad.	49

Tabla 23. Resultados de incertidumbre para el método de color.....	49
--	----

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Cronograma de trabajo	55
ANEXO B. Calibración de equipos.....	56
ANEXO C. Descontaminación y limpieza del material.	60
ANEXO D. Preparación de estándares de las curvas de calibración.....	61
ANEXO E. Procedimiento de validación de cada método.....	63
ANEXO F. Rechazo de datos (Estadístico T)	71
ANEXO G. Análisis ANOVA.....	72
ANEXO H. Incertidumbres.	80
ANEXO I. Resultados de los parámetros de estandarización de cada método	85

GLOSARIO

UPC:	Unidades de Platino Cobalto
UNT:	Unidades Nefelométricas de turbidez
LDI:	Límite de detección instrumental
LOQ:	Límite de Cuantificación
X:	Concentración
$\bar{x}$:	Promedio
S:	Desviación Estándar
B.K:	Blanco de Reactivos
E.b:	Estándar bajo
E.m:	Estándar medio
E.a:	Estándar alto
M1:	Muestra Natural
M2:	Muestra Natural
QC:	Quality Control
LDM:	Límite de Detección del Método
$\bar{x}$ E.b:	Promedio del Estándar bajo
$\bar{x}$ E.m:	Promedio del Estándar medio
CV:	Coeficiente de Variación
LCS:	Límite de control superior
LCI:	Límite de control inferior
LAI:	Límite de aviso inferior
LAS:	Límite de aviso superior
ANOVA:	Análisis de varianza
LDSP:	Laboratorio Departamental de Salud Pública

RESUMEN

TITULO: VALIDACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS NORMALIZADOS PARA AGUA POTABLE: TURBIEDAD, COLOR, pH Y CONDUCTIVIDAD EN EL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA (LDSP)*

AUTORES: LEYDY ALEXANDRA MENDOZA NOSSA**

PALABRAS CLAVE: AGUA POTABLE, PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS, VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.

DESCRIPCIÓN:

Se realizó la validación de cuatro parámetros fisicoquímicos normalizados para agua potable: conductividad, pH, turbiedad y color. Se realizó la medición de diez blancos de agua destilada con el fin de hallar el límite de detección instrumental, límite de cuantificación e intervalo de trabajo; posteriormente, se realizó una curva de calibración de cada parámetro para determinar la linealidad y sensibilidad del método, empleando un rango de cero hasta valores por encima del límite máximo permitido en agua potable, según la resolución 2115. A partir de una matriz conformada por siete concentraciones diferentes, tanto soluciones patrón como muestras naturales y estándares certificados, se realizaron mediciones durante siete días, para los cuatro parámetros anteriormente mencionados con el fin de analizar estadísticamente los resultados. Como primera medida se analizó el rechazo de datos de los resultados obtenidos en la parte experimental de la validación; para cada parámetro se calculó la precisión, exactitud, se realizó un análisis de varianza de un factor con múltiples datos, que nos permite conocer si existe alguna diferencia significativa entre ellos, se elaboraron cartas control para estándares de concentraciones medias, las cuales permiten tener un registro de la trazabilidad del método y finalmente se calcularon las incertidumbres de cada parámetro fisicoquímico.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico. Co-Director: Fredy Blanco Ríos, Magíster en Química

ABSTRACT

TITLE: VALIDATION OF NORMALIZED PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS FOR DRINKING WATER: TURBIDITY, COLOR, pH AND CONDUCTIVITY IN THE STATE LABORATORY OF PUBLIC HEALTH*

AUTHORS: LEYDY ALEXANDRA MENDOZA NOSSA**

KEYWORDS: DRINKING WATER, PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS, VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS.

DESCRIPTION:

The validation of four standard physical-chemical parameters for drinking water was carried out: conductivity, pH, turbidity and color. The measurement of 10 targets of distilled water was carried out in order to find the limit of instrumental detection, limit of quantification and working interval; subsequently, a calibration curve was made for each parameter to determine the linearity and sensitivity of the method, using a range of zero up to values above the maximum permitted limit in drinking water according to resolution 2115. From a matrix consisting of seven different concentrations, both standard solutions and natural samples and certified standards, measurements were taken for seven days, for the four parameters mentioned above in order to statistically analyze the results. As a first measure, the rejection of data of the results obtained in the experimental part of the validation was analyzed; for each parameter the precision, accuracy, an analysis of variance of a factor with multiple data was calculated, which allows us to know if there is any significant difference between them, control charts were elaborated for standards of average concentrations, which allow to have a record of the traceability of the method and finally the uncertainties of each physicochemical parameter was calculated.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Hernando Guerrero Amaya, Chemical Engineer. Co-Director: Fredy Blanco Ríos, Master in Chemistry

INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del agua se ha convertido en motivo de preocupación a nivel mundial, con el crecimiento de la población humana, la expansión de la actividad industrial, agrícola y la amenaza del cambio climático, como causa de importantes alteraciones en el ciclo hidrológico. La calidad del agua se determina comparando las características físicas y químicas de una muestra de agua, con unas directrices de calidad del agua o estándares. En el caso del agua potable, estas normas se establecen para asegurar un suministro de agua limpia y saludable para el consumo humano y, de este modo, proteger la salud de las personas.¹

La vigilancia de la calidad del agua en Colombia ha permitido conocer su estado en la mayoría de los territorios de manera continua, identificando factores de riesgo (fuentes y sistemas de abastecimiento de agua para consumo humano) y las poblaciones vulnerables o en situación de riesgo. Para el desarrollo de acciones que permitan mejorar las condiciones de salud de la población, es necesario adelantar acciones que permitan ejercer efectivamente la inspección, vigilancia y control requerido, en el componente de agua para consumo humano². Es por esto que el Instituto Nacional de Salud (INS) y el Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos (INVIMA) solicitan al Laboratorio Departamental de Salud Pública (LDSP) cumplir con los requisitos de certificación ISO 9001: 2015 y acreditación ISO/IEC 17025: 2017, que aseguren la confiabilidad del servicio prestado en el control de calidad del agua para consumo humano en el departamento de Santander.

¹ BIBLIOTECA DEL CONGRESO NACIONAL DE CHILE. Comisión de Recursos Hídricos y Desertificación. 2016

² MINISTERIO DE SALUD Y PROTECCIÓN SOCIAL. SUBDIRECCIÓN DE SALUD AMBIENTAL. Informe Nacional de Calidad del Agua para Consumo Humano INCA 2016. (n.d.). Disponible en: <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/PP/SNA/ssa-inca-2016.pdf>

Por todo lo anterior, el LDSP requiere someter a un proceso de validación los métodos analíticos normalizados de conductividad, pH, turbiedad y color en muestras de agua potable, según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, lineamientos del IDEAM y lineamientos establecidos en la resolución 2115 de 2007, que le permitan lograr un primer paso para su acreditación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Validar los parámetros fisicoquímicos normalizados para agua potable: turbiedad, color, pH y conductividad en el Laboratorio Departamental de Salud Pública.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar una metodología en base al Standard Methods para realizar un análisis estadístico de los resultados, aplicando los conceptos de linealidad, sensibilidad, límites de detección, precisión, exactitud y aplicabilidad del método según corresponda.
- Validar los parámetros fisicoquímicos normalizados para el análisis de turbiedad, color, pH y conductividad de acuerdo al Standard Methods demostrando la veracidad de los resultados.
- Documentar las técnicas fisicoquímicas para la determinación de turbiedad, color, pH y conductividad en muestras de agua potable en el LDSP.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA

El LDSP, es una división de la Secretaría de Salud Departamental encargada de ejecutar actividades de apoyo en la vigilancia epidemiológica de patologías de interés en salud pública, con base en las disposiciones establecidas en el decreto 2323 de 2006, por el cual se reglamenta parcialmente la ley 09 de 1979 en relación con la Red Nacional de Laboratorios y se dictan otras disposiciones; y el decreto 3518 de 2006, por el cual se crea y reglamenta el sistema de vigilancia en salud pública y se dictan otras disposiciones, ambos emanados del Ministerio de la Protección Social. Dentro de sus responsabilidades se encuentran prestar servicios de análisis, diagnóstico y control de calidad de muestras enviadas por los laboratorios clínicos y demás Instituciones Prestadoras de Salud (IPS) interesados en las áreas de virología, parasitología, micobacterias, toxicología, entomología, aguas y alimentos en general. Además, realiza actividades de capacitación, asesoría técnica, investigación y supervisión a bancos de sangre y laboratorios clínicos y de alimento.³

³ URIBE CAPUTI, J. C.; CHACÓN DE MENDIETA, L.; PORTILLA RODRÍGUEZ, V. E. Actividades y resultados del Laboratorio Departamental de Salud Pública. Obs. Salud Pública Santander, vol. 1, pág. 1–20, 2012. Disponible en: https://web.observatorio.co/publicaciones/informe_a%C3%B1o%2012_ldsp.pdf

2.2 VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS NORMALIZADOS PARA AGUA POTABLE: DUREZA TOTAL Y CÁLCICA, ALCALINIDAD, CLORUROS Y SULFATOS.

Anteriormente se realizó la validación de cinco parámetros fisicoquímicos normalizados utilizados para determinar la calidad del agua de consumo, los cuales fueron: dureza total y cálcica, alcalinidad, cloruros y sulfatos. Se realizó una curva de calibración de cada método para determinar la linealidad y sensibilidad del método empleando un rango de cero hasta valores por encima del Límite Máximo Permitido en agua potable según la resolución 2115. A partir de una matriz de concentraciones para cada parámetro, conformadas por ocho concentraciones diferentes, tanto conocidas (soluciones patrón) como desconocidas (muestras naturales) a las que se realizaron las mediciones del respectivo método durante siete días por cada analista, para los cinco parámetros anteriormente mencionados. Todo esto con el fin de evaluar estadísticamente, mediante un análisis de varianza (ANOVA) de dos variables con múltiples datos, los resultados de cada analista y notar alguna diferencia significativa entre ellos. Para cada parámetro se calculó la precisión, exactitud, límite de cuantificación, porcentaje de recuperación para una concentración de analito baja y alta. Estos valores fueron evaluados con su respectivo criterio de aceptabilidad. La incertidumbre de las curvas de calibración se determinó para concentración baja, media y alta. La incertidumbre del método se determinó para una concentración intermedia. Además de esto se diseñaron cartas control las cuales permiten tener un registro de la trazabilidad del método.⁴

⁴ CRUZ, C, & LIZCANO, R. Validación de los parámetros fisicoquímicos normalizados para agua potable: dureza total y cálcica, alcalinidad, cloruros y sulfatos (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia. 2018

2.3 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER

Desde 1905 el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ha sido la guía internacional estándar de técnicas analíticas para la determinación de la calidad del agua. Con 23 ediciones actualmente, cuenta con metodologías precisas y probadas para el análisis de aguas naturales, suministros de agua y aguas residuales.

Los métodos normalizados a validar según el Standard Methods son:

Conductividad: 2510 B (Método de Laboratorio)

pH: 4500-H⁺ B (Método Electrométrico)

Turbiedad: 2130B (Método Nefelométrico)

Color: 2120 C (Método Espectrométrico)

Cada método cuenta a nivel general de una descripción de la aplicación del método, de sus interferencias, de los equipos a usar, reactivos respectivos, procedimiento a ejecutar y una sección de control de calidad por capítulo.⁵

⁵ STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 23 ed., New York, 2017

2.4 RESOLUCIÓN 2115 DE 2007

La Resolución 2115 de 2007 señala características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano.

Los siguientes artículos son citados como la norma misma lo describe.

ARTÍCULO 1º. DEFINICIONES

ANÁLISIS BÁSICOS: Es el procedimiento que se efectúa para determinar turbiedad, color aparente, pH, cloro residual libre o residual de desinfectante usado, coliformes totales y *Escherichia coli*.

ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS: Es el procedimiento que se efectúa para las determinaciones físicas, químicas y microbiológicas no contempladas en el análisis básico, que se enuncian en la presente Resolución y todas aquellas que se identifiquen en el mapa de riesgo.

VALOR ACEPTABLE: Es el establecido para la concentración de un componente o sustancia, que garantiza que el agua para consumo humano no representa riesgos conocidos a la salud.

COLOR APARENTE: Es el color que presenta el agua en el momento de su recolección sin haber pasado por un filtro de 0.45 micras.

ARTÍCULO 2º. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS. El agua para consumo humano no podrá sobrepasar los valores máximos aceptables para cada una de las características físicas que se señalan a continuación:

- **Color aparente:** expresado en Unidades de Platino Cobalto (UPC), valor máximo aceptable 15.
- **Turbiedad:** expresada en Unidades Nefelométricas de Turbiedad (UNT), valor aceptable 2.

ARTÍCULO 3°. CONDUCTIVIDAD. El valor máximo aceptable para la conductividad puede ser hasta 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este valor podrá ajustarse según los promedios habituales y el mapa de riesgo de la zona. Un incremento de los valores habituales de la conductividad superior al 50% en el agua de la fuente, indica un cambio sospechoso en la cantidad de sólidos disueltos y su procedencia debe ser investigada de inmediato por las autoridades sanitaria y ambiental competentes y la persona prestadora que suministra o distribuye agua para consumo humano.

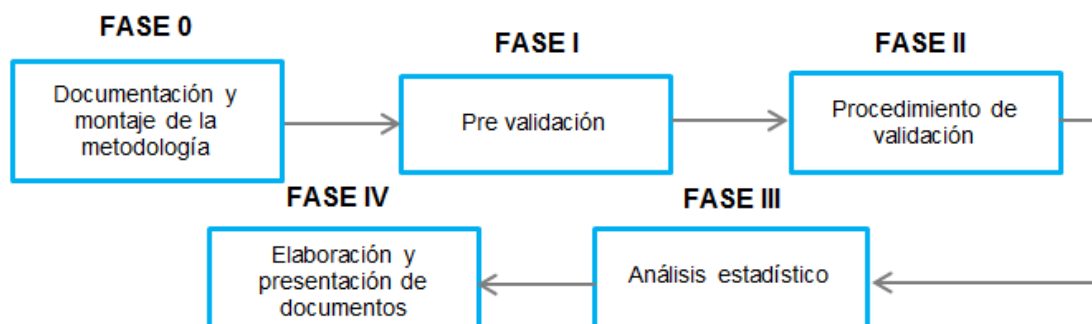
ARTÍCULO 4°. POTENCIAL DE HIDRÓGENO. El valor para el potencial de hidrógeno pH del agua para consumo humano, deberá estar comprendido entre 6,5 y 9,0⁶.

⁶ MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución Número 2115. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá, Colombia. 22 de junio del 2007

3. METODOLOGÍA

Con el fin de lograr los objetivos establecidos en este proyecto, la metodología propuesta se regirá por cuatro fases. Ver Anexo A. Cronograma de trabajo.

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología.



3.1 FASE 0: DOCUMENTACIÓN Y MONTAJE DE LA METODOLOGÍA.

Consiste principalmente en comprender los métodos de: conductividad (2510 B: Método de Laboratorio), pH (4500-H⁺B: Método Electrométrico), turbiedad (2130B: Método Nefelométrico) y color (2120 C: Método Espectrométrico) de acuerdo al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, soportados con el documento de Estandarización de Métodos Analíticos del IDEAM, que permita identificar y evaluar los requerimientos de cada método a lo largo del proceso de validación. Una vez comprendida la teoría se tiene la capacidad para estructurar a detalle cada fase de la metodología y elaborar el cronograma de trabajo semanal que permita alcanzar cada meta propuesta a lo largo del proyecto.

3.1.1 Equipos, Reactivos y Material Necesario.

Equipos: Conductímetro, pH-metro, turbidímetro, espectrofotómetro, balanza analítica y horno. Nota: En la fase I y II se deben calibrar los equipos. Ver Anexo B.

Reactivos: Agua destilada, cloruro de potasio (KCl), solución estándar de conductividad, suspensión de formazina (4000 UNT), kit de verificación de turbiedad, solución de color de 500 UPC, soluciones de referencia de pH 4,00; 7,00; 10,00 y 9.

Materiales: Balones aforados, vasos de precipitados, pera o pipeteador, pipeta volumétrica, micropipeta, frasco lavador, vidrio reloj, celda de cuarzo (espectrofotómetro), celda de vidrio (turbidímetro), frascos plásticos para soluciones reguladoras y/o soluciones de referencia.

Materiales de seguridad: Bata, guantes y máscara.

3.1.2 Descontaminación y Limpieza del Material. Remojar en agua con detergente Extran neutro al 2%, mínimo durante 20 min. Enjuagar con abundante agua del grifo y luego 3 veces con agua destilada o desionizada. Durante el lavado debe frotarse el material con un escobillón. Secar a temperatura ambiente. Ver anexo C.

3.2 FASE I: PREVALIDACIÓN.

La fase I tiene dos fines:

- Definir el intervalo de trabajo de laboratorio por cada método para satisfacer las necesidades de los clientes en muestras de agua reales.

- Obtener la linealidad de cada método como criterio de aceptación en las curvas de calibración.

3.2.1 Límite de Detección Instrumental (LDI), Límite de Cuantificación (LOQ) e Intervalo de Trabajo del Laboratorio. Antes de iniciar un procedimiento, para la realización de las curvas de calibración y validación de los métodos presentes, se deben medir los parámetros de conductividad, pH, turbiedad y color en 10 blancos de agua destilada. Con los resultados obtenidos en cada parámetro se calcula el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S), con el fin de hallar el límite de detección instrumental, el límite de cuantificación y finalmente definir el intervalo de trabajo del laboratorio⁷. Una vez definido dicho intervalo se continúa con la metodología propuesta.

Figura 2. Fórmulas para el cálculo de la media aritmética, S, LDI y LOQ.

Media aritmética o promedio	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Desviación estándar	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$
Límite de Detección Instrumental	$LDI = 1,645 * S$
Límite de Cuantificación	$LOQ = \bar{x} + 10 * S$

Fuente: COY, G. A. R. del pilar Bojaca, and M. E. Duque, "Estandarización De Métodos Analíticos," IDEAM. 2006.

El valor mínimo del intervalo de trabajo del laboratorio para cada parámetro, se basa en la comparación entre el Límite de Cuantificación (LOQ) calculado como valor ideal y la base de datos de fisicoquímicas 2018 (muestras reales) del LDSP como

⁷ COY, G. A.; DEL PILAR BOJACA, R.; DUQUE, M. E. Estandarización De Métodos Analíticos. IDEAM. 2006

valor real. De acuerdo a lo anterior se aconseja establecer un valor mínimo con autorización del analista a cargo, que satisfaga los valores de muestras reales del laboratorio.

Para definir el valor máximo del intervalo de trabajo del laboratorio se tienen en cuenta los valores máximos aceptables según la resolución 2115 del 2007 como valores ideales, la base de datos de fisicoquímicas 2018 (muestras reales) del LDSP como valores reales. De acuerdo a lo anteriormente mencionado y con autorización del analista a cargo del laboratorio, se aconseja definir un valor más allá de lo permitido sin exceder los valores reales tabulados que se encuentran en la base datos.

En el caso de pH no se calcula el Límite de Detección Instrumental (LDI) ni el Límite de Cuantificación (LOQ), debido a que este método nos proporciona un intervalo de trabajo ya establecido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition,

Tabla 1. Valores máximos permitidos según la Resolución 2115 del 2007

Resolución 2115 de 2007	CONDUCTIVIDAD	pH	TURBIEDAD	COLOR
Máximo permitido	1000 μ S/cm	6,5 a 9,0 pH	2 UNT	15 UPC

Fuente: MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución Número 2115. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá, Colombia. 22 de junio del 2007.

3.2.2 Curvas de calibración. Posteriormente se realiza una curva de calibración de cada parámetro para determinar la sensibilidad (pendiente de la curva de calibración) y la linealidad (criterio de aceptación: coeficiente de correlación) de cada método⁸.

El rango de cada curva, se define desde cero hasta el valor máximo del intervalo de trabajo del laboratorio previamente establecido.

Tabla 2. Rango de trabajo de la curva de calibración para cada método.

PARÁMETRO	CONDUCTIVIDAD	pH	TURBIEDAD	COLOR
RANGO	0 a 1412 $\mu\text{S/cm}$ 0 a 0,01 M	4 a 10	0 a 2,5 UNT	0 a 30 UPC

A continuación, se describe paso a paso la preparación de los estándares a implementar, los cuáles parten de una solución patrón según el método que corresponda. El criterio de selección de cada estándar a preparar se basa en el análisis de concentraciones por debajo y por encima del valor máximo permitido según lo establece la resolución 2115 del 2007. La curva de calibración graficada debe proporcionar como mínimo 4 puntos de concentración a analizar.

3.2.2.1 Conductividad: Estándares para la curva de calibración: 0, 01; 0,005; 0,003; 0,001; 0,0005; 0,0003 M. Ejemplo: Solución de 0,0003 M

$$V1 = \frac{C2}{C1} \times V2$$

$$V1 = \frac{0,0003 \text{ M/ml}}{0,01 \text{ M/ml}} \times 100 \text{ ml}$$

$$V1 = 3 \text{ ml} = 3000 \mu\text{l}$$

⁸ Ibíd.

C1: Solución patrón de cloruro de potasio (KCl) a 0,01 M, la conductividad teórica de la solución patrón es de 1412 $\mu\text{S/cm}$. V2: Volumen al cual se afora 100ml. C2: Estándar a preparar 0,0003 M. V1: Volumen necesario a tomar de la solución patrón. Agregar 3000 μl de la solución patrón de KCl en un balón aforado de 100 ml. Aforar con agua destilada. Ver anexo D. Figura 10 y 11.

Nota: Los estándares para la curva de calibración se preparan en unidades de concentración (M) y se miden en unidades de conductividad ($\mu\text{S/cm}$).

3.2.2.2 Potencial de Hidrógeno. Estándares para la curva de calibración: 4, 7 y 10. En este caso no se preparan estándares, se usan los buffers de pH 4, 7 y 10.

Nota: En este caso se grafican cuatro valores (0, 4, 7 y 10) debido a que el intervalo de trabajo del laboratorio y por consiguiente el rango de la curva de calibración de pH se encuentra establecidos por la literatura.

3.2.2.3 Turbiedad: Estándares para la curva de calibración: 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,125; 2,25; 2,375 y 2,5 UNT. Ejemplo: Solución de 0,1 UNT.

$$V1 = \frac{C2}{C1} \times V2 \qquad V1 = \frac{0,1 \text{ UNT}}{4000 \text{ UNT}} \times 100 \text{ ml} \qquad V1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ ml} = 2,5 \mu\text{l}$$

C1: Solución patrón de 4000 UNT. V2: Volumen al cual se afora 100ml. C2: Estándar a preparar 0,1 UNT. V1: Volumen necesario a tomar de la solución patrón. Agregar 2,5 μl de la solución patrón de formazina (4000 UNT) en un balón aforado de 100 ml. Aforar con agua destilada. Ver anexo D. Figura 12.

3.2.2.4 Color: Estándares para curva de calibración de color 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 UPC. Ejemplo: Solución de color de 1 UPC.

$$V1 = \frac{C2}{C1} \times V2 \qquad V1 = \frac{1 \text{ UPC}}{500 \text{ UPC}} \times 100 \text{ ml} \qquad V1 = 0,2 \text{ ml} = 200 \mu\text{l}$$

C1: Solución patrón de 500 UPC. V2: Volumen al cual se afora 100ml. C2: Estándar a preparar 1 UPC. V1: Volumen necesario a tomar de la solución patrón. Agregar 200 μl de la solución patrón de 500 UPC en un balón aforado de 100 ml. Aforar con agua destilada. Ver anexo D. Figura 13.

3.3. FASE II: VALIDACIÓN

Se debe ejecutar un procedimiento detallado previamente realizado para la preparación de equipos, materiales, reactivos, estándares y muestras, basado en la metodología propuesta por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, para cada parámetro. Ver anexo E.

Requerimientos mínimos del proceso de validación para cada método: durante siete días diferentes, que pueden ser continuos o alternos (lunes, martes, miércoles, jueves, viernes, lunes y martes) se analiza un mínimo de siete muestras. Se recomienda que el proceso se inicie siempre a la misma hora y en condiciones ambientales entre 20°C y 25°C, y un porcentaje de humedad menor al 80%⁹. **Nota:** Los estándares de conductividad se preparan en unidades de concentración (M) y se miden en unidades de conductividad ($\mu\text{S/cm}$).

⁹ Ibíd.

Tabla 1. Grupo básico de “muestras” a analizar por cada método.

E.b (Estándar bajo)	Rango de la curva de calibración	Aprox. 20%
E.m (Estándar medio)		Aprox. 50%
E.a (Estándar alto)		Aprox. 90%
B.K (Blanco de reactivos)	Agua Destilada	
M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	
M2 (Muestra Natural)	Agua Empacada	
QC (Control de calidad)	Estándar	

	MATRIZ	CONDUCTIVIDAD	pH	Turbiedad	Color
	B.K (Blanco de reactivos)	Agua destilada	Agua destilada	Agua destilada	Agua destilada
Rango de la curva de calibración	E.b (Estándar bajo)	0,002 M (289,05 μ S/cm)	4	0,5 UNT	6 UPC
	E.m (Estándar medio)	0,005 M (715,50 μ S/cm)	7	1,25 UNT	15 UPC
	E.a (Estándar alto)	0,009 M (1272,70 μ S/cm)	10	2,25 UNT	27 UPC
	M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	Agua de la llave	Agua de la llave	Agua de la llave
	M2 (Muestra Natural)	Agua empacada	Agua empacada	Agua empacada	Agua empacada
	QC (Control de calidad)	0,01 M	9	0,1 UNT	500 UPC

Nota: Los valores en unidades de conductividad que se observan entre paréntesis son valores teóricos.

3.4. FASE III: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS.

3.4.1 Rechazo de Datos (Estadístico T). El estadístico T, es básicamente un filtro de resultados que permite identificar y eliminar los valores que pueden afectar de manera significativa el análisis estadístico.

Como primera medida se debe calcular el estadístico T para los valores extremos de cada grupo (máximo y mínimo), de la siguiente manera:

a. Ordenar los datos de menor a mayor de acuerdo a los datos obtenidos durante el proceso de validación de cada parámetro.

b. Calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada una de las muestras.

c. Calcular T como:

$$T = (x \text{ alto} - \bar{x}) / S \rightarrow \text{para un valor alto}$$
$$T = (\bar{x} - x \text{ bajo}) / S \rightarrow \text{para un valor bajo.}$$

Si el T calculado es mayor que 1,94 (para un nivel de confianza del 95% y n mediciones. Ver Anexo F, tabla 24), el dato se rechaza¹⁰.

3.4.2 Límite de Detección del Método (LDM): De acuerdo al rechazo de datos, se vuelve a calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada muestra para continuar el desarrollo de la fase III.

Para el estándar de baja concentración de cada parámetro, a partir de una tabla de distribución desigual de t (Ver Anexo F, tabla 25), se selecciona el valor de t para n-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%¹¹:

$$LDM = \bar{x} E.b + t_{n-1} * S$$

3.4.3. Precisión. Expresada en desviación estándar o porcentaje del coeficiente de variación (%CV). Este cálculo no aplica en blancos por tanto no se realiza, debido a que el %CV sobrepasa el criterio de aceptación al proporcionar valores muy bajos en la medición directa de blancos y no es un análisis de interés¹².

Criterio de aceptación: el %CV debe ser menor o igual al 20% y se calcula de la siguiente manera:

¹⁰ Ibid.

¹¹ Ibid.

¹² Ibid.

$$\%CV = (S / \bar{x}) * 100$$

3.4.4. Exactitud. Se expresa cómo %error y se calcula para los estándares bajo, medio y alto.

Criterio de aceptación: el %error debe ser menor o igual al 10%¹³.

$$\%error = \left(\left| \frac{\bar{x} - X_{teórico}}{X_{teórico}} \right| \right) * 100$$

Xteórico, hace referencia a los valores de estándares bajo, medio y alto previamente definidos para analizar en cada método.

3.4.5. Análisis ANOVA. Se emplea la herramienta de Análisis de datos y se trabaja con la función “Análisis de varianza de un factor” para un nivel de confianza del 95%.

El factor de análisis en este caso son los días, se busca comparar los resultados obtenidos para las siete muestras de concentraciones diferentes, durante siete días para cada uno de los parámetros propuestos¹⁴. Ver Anexo G.

Las hipótesis formuladas son:

Ho= No hay diferencia significativa entre las muestras	$F_{tab} > F_{cal}$	ACEPTA Ho
H1= Los valores de las muestras son diferentes	$F_{cal} > F_{tab}$	ACEPTA H1

¹³ Ibíd.

¹⁴ RUBIO, E., FILLAT, J. C., & MARTÍNEZ, T. Análisis de la varianza. In Estadística para administración y economía. 1986. Vol. 30, pág. 2049–2056. Disponible en: <http://biblio3.url.edu.gt/Libros/2012/esta-AE/17.pdf>

3.4.6. Cartas Control. Para cada método, las cartas control se elaboraron para el estándar medio (E.m) de cada matriz de concentraciones. Los cálculos para la construcción de una carta control son los siguientes¹⁵:

Límite de control superior (L.C.S) = $\bar{x}E.m + 3*S$; 99.7% confianza

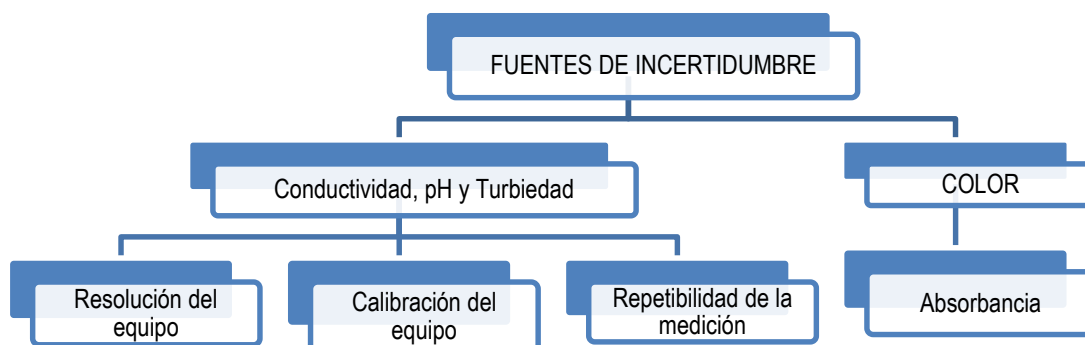
Límite de control inferior (L.C.I) = $\bar{x}E.m - 3*S$; 99.7% confianza

Límite de aviso superior (L.A.S) = $\bar{x}E.m + 2*S$; 95% confianza

Límite de aviso inferior (L.A.I) = $\bar{x}E.m - 2*S$; 95% confianza

3.4.7. Fuentes de Incertidumbre.

Figura 3. Fuentes de incertidumbre para cada método.



Para conductividad, pH y turbiedad las fuentes de incertidumbre están dadas por la medida directa del instrumento, en estos casos se evaluará la incertidumbre para los estándares bajo, medio y alto de la matriz de validación de cada método. Caso contrario en color, donde la principal fuente de incertidumbre es la conversión que

¹⁵ MORA DÍAZ, Diana Marcela. Validación de los métodos analíticos fisicoquímicos pH, turbiedad, cloruros y color del agua potable del laboratorio de control de calidad de la empresa aguas de Barrancabermeja S.A. E.S.P. (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia. 2018

debe realizar el espectrofotómetro, es decir, de absorbancia a unidades de concentración¹⁶.

Nota: Las fuentes de incertidumbre a evaluar serán únicamente las más relevantes en cada método y se aclara que el método de color fue validado en un equipo nuevo.

Nota: Se usarán tablas estándar en Excel para el cálculo de las incertidumbres. Ver Anexo H.

3.5 FASE IV: ELABORACIÓN Y PRESENTACIÓN DE DOCUMENTOS.

Consiste en la elaboración y presentación de los documentos que sustentan la realización del proyecto en el LDSP. Esta fase ocurre en paralelo a las demás, debido a la necesidad de tener procedimientos claros durante la práctica.

¹⁶ SANDOVAL, S. Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Instituto de Salud Pública de Chile. 2010

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 LDI, LOQ E INTERVALO DE TRABAJO.

Tabla 4. Resultados de cada parámetro en la medición de 10 blancos.

BLANCO	T °C (Sustancia)	CONDUCTIVIDAD μS/cm	pH	TURBIEDAD UNT	COLOR UPC
1	23	0,98	7,08	0,125	0,17
2	23	1,07	7,09	0,126	0,20
3	23	1,08	7,10	0,128	0,17
4	23	0,96	6,97	0,127	0,18
5	23	0,99	7,17	0,138	0,19
6	23	0,90	7,28	0,128	0,16
7	23,3	0,86	7,30	0,114	0,15
8	23,3	0,65	7,40	0,153	0,18
9	23,3	0,69	6,95	0,156	0,80
10	23,3	0,99	7,12	0,129	0,90

Tabla 5. Resultados del LDI y LOQ para cada método.

PARÁMETRO	CONDUCTIVIDAD μS/cm	pH	TURBIEDAD UNT	COLOR UPC
$\bar{x}$	0,92	7,15	0,13	0,31
S	0,15	0,14	0,01	0,29
LDI	0,24	----	0,02	0,47
LOQ	2,38	----	0,26	3,17

El Límite de Cuantificación (LOQ) para el método de conductividad y turbiedad presenta valores muy bajos respecto a los datos tabulados en la base datos de fisicoquímicas 2018 del LDSP, la cual registra valores de muestras reales que son analizadas en el laboratorio diariamente, por tanto para definir el valor mínimo del intervalo de trabajo y satisfacer las necesidades de los clientes, es necesario basarnos en los históricos y verificar finalmente con los resultados obtenidos en

muestras reales (agua de la llave y agua empaçada) de la presente validación, con supervisión y autorización del analista a cargo.

El valor máximo del intervalo de trabajo se define entre el rango existente entre el valor máximo permitido según la resolución 2115 del 2007 como valor ideal y el valor máximo tabulado en los históricos como valor real, con supervisión y autorización del analista a cargo siempre con el fin de satisfacer las necesidades de los clientes.

Nota: El Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, proporciona un intervalo de trabajo establecido para el método de pH que va de 4 a 10. Para el caso de conductividad proporciona un valor de 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como valor máximo teórico registrado.

Nota: Los valores de concentración por encima de 30 Unidades de Platino Cobalto, pertenece a muestras de aguas residuales según la experticia de los analistas a cargo del LDSP y bases de datos. El análisis de este proyecto se encuentra enfocado en agua potable.

Tabla 6. Intervalo de trabajo del laboratorio.

PARÁMETRO	CONDUCTIVIDAD	pH	TURBIEDAD	COLOR
INTERVALO DE TRABAJO	130 a 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$	4 a 10 pH	0,1 a 2,5 UNT	1,5 a 30 UPC

4.2 SENSIBILIDAD Y LINEALIDAD DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN.

Figura 1. Curvas de calibración de cada método.

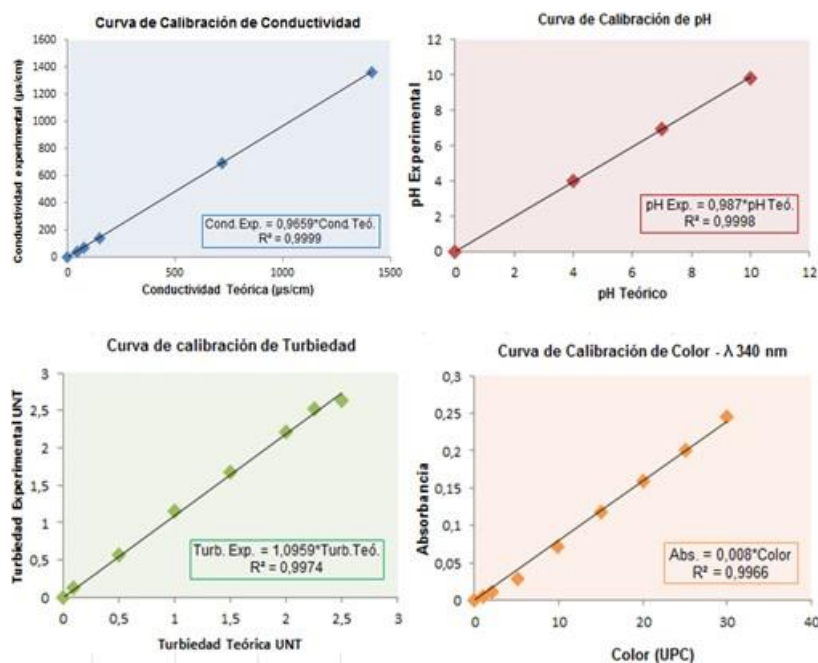


Tabla 7. Sensibilidad y linealidad de cada parámetro.

PARÁMETRO	CONDUCTIVIDAD	pH	TURBIEDAD	COLOR
SENSIBILIDAD	0,9659	0,9870	1,0959	0,0080
LINEALIDAD	$R^2 = 0,9999$	$R^2 = 0,9998$	$R^2 = 0,9974$	$R^2 = 0,9966$

Basados en los resultados de las curvas de calibración, se demuestra que los métodos a validar cumplen con el criterio de aceptación dado por el coeficiente de correlación R^2 presentando un rango lineal de trabajo que permite continuar con el proceso de validación de cada método.

Para el caso de conductividad se eliminó el punto 0,003 M y para turbiedad se eliminaron los puntos 2,125 y 2,375 UNT dado que fueron los puntos más alejados de la recta.

Nota: Para la curva de calibración de pH se grafican cuatro valores (0, 4, 7 y 10) debido a que el intervalo de trabajo del laboratorio y por consiguiente el rango de la curva se encuentra establecidos por la literatura.

4.3 MATRIZ DE VALIDACIÓN DE CADA MÉTODO.

Tabla 8. Resultados de la matriz de validación para conductividad y pH.

CONDICIONES			MUESTRAS A CORRER - CONDUCTIVIDAD						
DÍA	T (°C)	Humedad	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,002 M)	E.m (0,005 M)	E.a (0,009 M)	M1 (Llave)	M2 (Empacada)	QC (0,01 M)
1	24,3	48%	1,40	189,5	710	1210	155,7	26,0	1303
2	24,1	40%	1,18	256	673	1157	129,7	26,9	1389
3	23,1	68%	0,90	276	677	1177	135,4	26,4	1365
4	25,6	70%	0,45	265	703	1242	155,4	26,9	1375
5	24,1	57%	0,70	282	708	1272	165,2	24,9	1411
6	24,5	77%	0,81	252	701	1267	152,9	22,4	1412
7	23,7	69%	0,81	262	648	1285	199,9	26,9	1383
CONDICIONES			MUESTRAS A CORRER - pH						
DÍA	T (°C)	Humedad	BK (Blanco de reactivos)	E.b (pH 4)	E.m (pH 7)	E.a (pH 10)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (pH 9)
1	24,3	48%	7,28	3,95	6,94	9,10	6,83	6,62	8,91
2	24,1	40%	7,40	3,94	6,96	9,10	6,88	7,55	8,92
3	23,1	68%	7,08	3,96	6,95	9,13	6,65	6,35	8,96
4	25,6	70%	7,09	3,99	6,99	9,07	6,72	6,53	8,96
5	24,1	57%	7,10	3,94	6,99	9,08	6,43	6,28	8,97
6	24,5	77%	6,97	3,98	6,98	9,09	6,55	6,41	8,98
7	23,7	69%	7,17	3,96	6,97	9,08	7,56	6,68	8,99

Tabla 9. Resultados de la matriz de validación para turbiedad y color.

CONDICIONES			MUESTRAS A CORRER - TURBIEDAD						
DÍA	T (°C)	Humedad	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,5 UNT)	E.m (1,25 UNT)	E.a (2,25 UNT)	M1 (Llave)	M2 (Agua empacada)	QC 0,1NTU
1	21,4	40%	0,129	0,570	1,350	2,640	1,060	1,350	0,154
2	22,7	61%	0,109	0,615	1,490	2,650	0,443	0,098	0,146
3	23,8	47%	0,249	0,636	1,530	2,520	0,496	0,154	0,142
4	24,1	44%	0,149	0,650	1,600	2,540	0,260	0,135	0,158
5	22,9	60%	0,159	0,543	1,350	2,470	0,490	0,105	0,160
6	22,5	58%	0,150	0,550	1,300	2,300	0,400	0,110	0,155
7	23,1	71%	0,134	0,540	1,320	2,250	0,515	0,347	0,150
CONDICIONES			MUESTRAS A CORRER - COLOR - Longitud de onda de 340nm						
DÍA	T (°C)	Humedad	BK (Blanco de reactivos)	E.b (6 UPC)	E.m (15 UPC)	E.a (27 UPC)	M1 (Llave)	M2 (Agua empacada)	QC (500 UPC)
1	21,4	40%	0,34	7,43	15,37	27,29	3,01	1,31	494
2	22,7	61%	0,39	7,62	15,26	27,56	2,23	1,04	496
3	23,8	47%	0,45	6,92	15,65	26,52	1,62	1,10	494
4	24,1	44%	0,38	5,64	14,13	26,54	1,72	1,23	495
5	22,9	60%	0,22	6,28	15,19	25,18	1,99	1,40	496
6	22,5	58%	0,36	6,45	15,38	27,30	1,81	1,31	495
7	23,1	71%	0,01	6,01	14,85	24,93	1,48	1,08	495

Conductividad y pH presentan las mismas condiciones ambientales debido a que las muestras de cada matriz se analizaron el mismo día, conductividad en horas de la mañana y pH al medio día, este mismo caso se presenta para las matrices de turbiedad y color una vez finalizan las validaciones de los dos primeros parámetros mencionados.

4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE VALIDACIÓN.

4.4.1 Conductividad.

Tabla 10. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de conductividad.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,002 M)	E.m (0,005 M)	E.a (0,009 M)	M1 (Llave)	M2 (Empacada)	QC (0,01 M)
Xprom	0,85	254,64	688,57	1230,00	156,21	25,77	1376,86
S	0,24	30,60	23,17	49,73	22,89	1,65	36,93

BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,002 M)	E.m (0,005 M)	E.a (0,009 M)	M1 (Llave)	M2 (Empacada)	QC (0,01 M)
Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T
1,63	2,13	1,75	1,47	1,16	2,04	2,00
0,61	0,09	0,67	1,07	0,91	0,53	0,32
0,16	0,04	0,50	0,40	0,18	0,14	0,05
0,16	0,24	0,54	0,24	0,04	0,38	0,17
0,20	0,34	0,62	0,74	0,02	0,68	0,33
1,02	0,70	0,84	0,84	0,39	0,68	0,92
1,35	0,89	0,92	1,11	1,91	0,68	0,95
COLORES	Si es mayor a 1,94 se rechaza el dato				Valores bajos	Valores altos

Como resultado de la prueba T, se encontraron datos atípicos para el estándar bajo (E.b), la muestra natural (M2) y el estándar de control de calidad (QC), por tanto, se rechazan estos datos y se procede nuevamente a calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada muestra.

Tabla 11. LDM, %CV y %Error del método de conductividad

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,002 M)	E.m (0,005 M)	E.a (0,009 M)	M1(Llave)	M2 (Empacada)	QC (0,01M)
Xprom	0,85	265,50	688,57	1230,00	156,21	26,33	1389,17
S	0,24	11,55	23,17	49,73	22,89	0,79	19,08
	E.b (0,002 M)		t n-1				
CE.b prom	265,50		3,36				
LDM	266,32	304,32	343,36	432,60	342,40	268,16	329,62
%CV	---	4,35	3,37	4,04	14,65	3,01	1,37
	E.b (0,002 M)	E.m (0,005 M)	E.a (0,009 M)				
%ERROR	8,15	3,76	3,36				

4.4.2. Potencial de Hidrógeno.

Tabla 12. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de pH.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (pH 4)	E.m (pH 7)	E.a (pH 10)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (pH 9)
Xprom	7,16	3,96	6,97	9,09	6,80	6,63	8,96
S	0,14	0,02	0,02	0,02	0,37	0,43	0,03

BK (Blanco de reactivos)	E.b (pH 4)	E.m (pH 7)	E.a (pH 10)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (pH 9)
Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T
1,30	1,04	1,46	1,16	1,01	0,82	1,53
0,53	1,04	0,44	0,65	0,69	0,65	1,19
0,46	0,52	0,95	0,65	0,42	0,52	0,14
0,39	0,00	1,10	0,14	0,23	0,24	0,14
0,10	0,00	1,10	0,36	0,07	0,03	0,48
0,87	1,04	0,59	0,36	0,21	0,11	0,81
1,71	1,57	0,07	1,88	2,06	2,14	1,15

Como resultado de la prueba T, se encontraron datos atípicos para las muestras naturales M1 y M2, por tanto se rechazan estos datos y se procede nuevamente a calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada muestra.

Tabla 13. LDM, %CV y %Error del método de pH.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (pH 4)	E.m (pH 7)	E.a (pH 10)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (pH 9)
Xprom	7,16	3,96	6,97	9,09	6,68	6,48	8,96
S	0,14	0,02	0,02	0,02	0,17	0,16	0,03
	E.b (pH 4)		t n-1				
C E.b prom	3,96		3,14				
LDM	4,41	4,02	4,02	4,02	4,49	4,45	4,05
%CV	----	0,48	0,28	0,22	2,54	2,43	0,82
	E.b (pH 4)	E.m (pH 7)	E.a (pH 10)				
%ERROR	1,25	0,16	9,16				

4.4.3. Turbiedad.

Tabla 14. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de turbiedad.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,5 UNT)	E.m (1,25 UNT)	E.a (2,25 UNT)	M1 (Llave)	M2 (Agua empacada)	QC (0,1 UNT)
Xprom	0,15	0,59	1,42	2,48	0,52	0,33	0,15
S	0,04	0,05	0,12	0,16	0,25	0,46	0,01

BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,5 UNT)	E.m (1,25 UNT)	E.a (2,25 UNT)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (0,1 UNT)
Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T
1,00	1,00	1,02	1,49	1,05	0,50	1,56
0,56	0,93	0,85	1,17	0,49	0,49	0,95
0,45	0,78	0,59	0,07	0,32	0,48	0,33
0,11	0,35	0,59	0,25	0,13	0,42	0,29
0,09	0,62	0,59	0,38	0,11	0,38	0,44
0,11	1,07	0,93	1,02	0,03	0,04	0,90
2,11	1,37	1,52	1,08	2,13	2,23	1,21

Se encontraron datos atípicos para el blanco de reactivos (B.K), y las muestras naturales M1 y M2, por tanto se rechazan estos datos y se procede nuevamente a calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada muestra.

Tabla 15. LDM, %CV y %Error del método de turbiedad.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (0,5 UNT)	E.m (1,25 UNT)	E.a (2,25 UNT)	M1 (Llave)	M2 (Agua empacada)	QC (0,1 UNT)
Xprom	0,14	0,59	1,42	2,48	0,43	0,16	0,15
S	0,02	0,05	0,12	0,16	0,09	0,09	0,01
	E.b (0,5 UNT)		t n-1				
C E.b prom	0,59		3,14				
LDM	0,64	0,73	0,96	1,07	0,88	0,88	0,61
%CV	----	7,93	8,31	6,27	21,87	59,97	4,27
	E.b (0,5 UNT)	E.m (1,25 UNT)	E.a (2,25 UNT)				
%ERROR	17,26	13,60	10,29				

4.4.4. Color.

Tabla 16. Rechazo de datos (estadístico T) de los resultados de color.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (6 UPC)	E.m (15 UPC)	E.a (27 UPC)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (500 UPC)
Xprom	0,31	6,62	15,12	26,47	1,98	1,22	495,14
S	0,15	0,73	0,50	1,05	0,52	0,58	0,90

BK (Blanco de reactivos)	E.b (6 UPC)	E.m (15 UPC)	E.a (27 UPC)	M1 (Llave)	M2 (Agua Empacada)	QC (500 UPC)
Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T	Estadístico T
2,00	1,34	1,98	1,47	0,97	0,30	1,27
0,59	0,83	0,54	1,23	0,70	0,23	1,27
0,22	0,47	0,14	0,04	0,50	0,20	0,16
0,36	0,23	0,28	0,06	0,33	0,02	0,16
0,49	0,41	0,50	0,78	0,02	0,16	0,95
0,56	1,10	0,52	0,79	0,48	0,16	0,95
0,96	1,36	1,07	1,04	1,99	0,38	0,95

Se encontraron datos atípicos para el blanco de reactivos (B.K), el estándar medio (E.m) y la muestra natural M1, por tanto, se rechazan estos datos y se procede nuevamente a calcular el promedio ($\bar{x}$) y la desviación estándar (S) de cada muestra.

Tabla 17. LDM, %CV y %Error del método de color.

	BK (Blanco de reactivos)	E.b (6 UPC)	E.m (15 UPC)	E.a (27 UPC)	M1 (Llave)	M2 (Água Empacada)	QC (500 UPC)
Xprom	0,36	6,62	15,28	26,47	1,81	1,22	495,14
S	0,08	0,73	0,26	1,05	0,27	0,15	0,90
	E.b (0,002 M)		t n-1				
C E.b prom	6,62		3,14				
LDM	6,86	8,92	7,45	9,91	7,47	7,09	9,45
%CV	----	11,07	1,73	3,96	14,88	12,15	0,18
	E.b (6 UPC)	E.m (15 UPC)	E.a (27 UPC)				
%ERROR	8,67	1,89	1,95				

La precisión del método de conductividad, pH y color se encuentra dentro del criterio de aceptación del % Coeficiente de variación (CV) igual o menor al 20%, se encontró que el método de conductividad presenta menor precisión en la muestra natural M1, el método de pH presenta menor precisión en las muestras naturales M1 y M2, el método de color presenta menor precisión en el estándar bajo (E.b), muestras naturales M1 y M2, mientras que el método de turbiedad sobre pasa los valores aceptables en la muestras naturales M1 y M2.

La exactitud en el método de conductividad, pH y color se encuentra dentro del criterio de aceptación de un error igual o menor al 10%, se observa que a menor concentración el método es menos exacto, a excepción del buffer de pH 10 que presenta una contaminación, la cual puede ser dada por manipulación o re envase

del reactivo. En el caso de turbiedad, los cálculos realizados nos demuestran que el método no cumple con los criterios de aceptación establecidos lo cual puede ser causado por el mal estado del equipo y kit de verificación con fecha caducada.

Nota: el cálculo del % del coeficiente de variación (%CV) en blancos no es un análisis de interés por tanto no se realiza.

4.4.5. Análisis ANOVA

Tabla 18. Análisis de varianza de conductividad.

MATRIZ	CONDUCTIVIDAD	F Calculado	F Tabulado	Hipótesis
B.K (Blanco de reactivos)	Agua destilada	6,79	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
E.b (Estándar bajo)	0,002 M	2,10	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
E.m (Estándar medio)	0,005 M	0,03	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
E.a (Estándar alto)	0,009 M	6,04	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	1,64	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
M2 (Muestra Natural)	Agua empacada	0,53	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho

Tabla 19. Análisis de varianza de pH.

MATRIZ	pH	F Calculado	F Tabulado	Hipótesis
B.K (Blanco de reactivos)	Agua destilada	6,83	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
E.b (Estándar bajo)	4	1,38	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
E.m (Estándar medio)	7	7,80	6,94	F _{cal} >F _{tab} ACEPTA H1
E.a (Estándar alto)	10	0,51	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	0,10	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
M2 (Muestra Natural)	Agua empacada	2,17	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho
QC (Estándar / Control de calidad)	9	1,28	6,94	F _{tab} >F _{cal} ACEPTA Ho

Tabla 20. Análisis de varianza de turbiedad.

MATRIZ	Turbiedad	F Calculado	F Tabulado	Hipótesis
B.K (Blanco de reactivos)	Agua destilada	2,40	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
E.b (Estándar bajo)	0,5 UNT	20,27	6,94	$F_{cal} > F_{tab}$ ACEPTA H_1
E.m (Estándar medio)	1,25 UNT	10,37	6,94	$F_{cal} > F_{tab}$ ACEPTA H_1
E.a (Estándar alto)	2,25 UNT	8,81	6,94	$F_{cal} > F_{tab}$ ACEPTA H_1
M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	1,38	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
M2 (Muestra Natural)	Agua empacada	1,07	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
QC (Estándar / Control de calidad)	0,1 UNT	0,41	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0

Tabla 21. Análisis de varianza de color.

MATRIZ	Color	F Calculado	F Tabulado	Hipótesis
B.K (Blanco de reactivos)	Agua destilada	2,02	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
E.b (Estándar bajo)	6 UPC	4,89	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
E.m (Estándar medio)	15 UPC	0,28	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
E.a (Estándar alto)	27 UPC	1,85	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
M1 (Muestra Natural)	Agua de la llave	5,22	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0
M2 (Muestra Natural)	Agua empacada	10,77	6,94	$F_{cal} > F_{tab}$ ACEPTA H_1
QC (Estándar / Control de calidad)	500 UPC	0,16	6,94	$F_{tab} > F_{cal}$ ACEPTA H_0

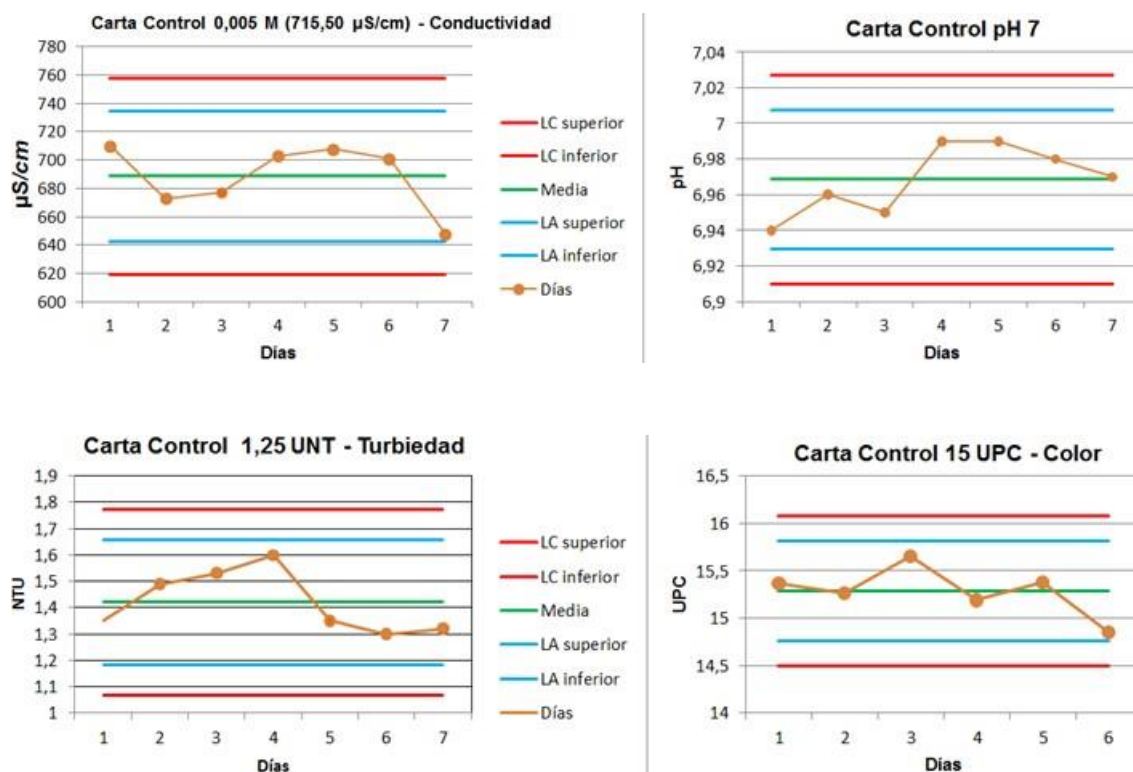
Para el método de conductividad se observa que el F calculado es menor al F tabulado, por tanto, se acepta la hipótesis H_0 , donde no hay diferencia significativa entre los valores obtenidos de cada muestra a analizar, durante los siete días evaluados como factor de interés. En el método de pH, se observa que para el estándar medio (pH 7) el F calculado es mayor al F tabulado, por tanto, se acepta la hipótesis H_1 , donde los valores de la muestra son diferentes, es decir, que la precisión intermedia para estos datos no es comparable; mientras que, en el método de color, esta misma hipótesis se presenta en la muestra de agua empacada.

Finalmente, en el método de turbiedad se observa que el F calculado es mayor al F tabulado en los estándares bajo, medio y alto. Para el método de turbiedad, la precisión intermedia no se puede comparar en varios datos de muestras ya que presenta diferencias significativas en los valores obtenidos en cada uno de sus

estándares, por tanto, el método de turbiedad sigue presentando errores en sus resultados. La diferencia entre los valores de cada estándar de turbiedad puede ser causada por mal estado del equipo, por kit de verificación con fecha de vencimiento caducada, por contaminación del reactivo como re envase, y/o preparación de cada estándar por parte del practicante.

4.4.6. Cartas Control

Figura 5. Cartas control de los estándares medios de cada método.



Las cartas control realizadas para cada uno de los estándares medios, muestran que ninguno de ellos sobrepasa los límites de aceptación y no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se

encuentra sujeta a errores sistemáticos. Por lo cual se determinó que el proceso está en un estado de control estadístico.

4.4.7. Incertidumbre

Tabla 22. Resultados de incertidumbre para los métodos de conductividad, pH y turbiedad.

Muestra	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	U expandida (U _x)	pH	U expandida (U _x)	Turbiedad UNT	U expandida (U _x)
E.b	289,05	10,33	4,00	0,07	0,5	0,82
E.m	715,50	18,01	7,00	0,07	1,25	0,83
E.a	1272,70	37,83	10,00	0,08	2,25	0,84

Tabla 23. Resultados de incertidumbre para el método de color.

Absorbancia	Concentración (UPC)	Incertidumbre (U)
0,01	1,29	0,02
0,01	2,01	0,04
0,03	4,18	0,08
0,07	9,48	0,17
0,12	14,78	0,27
0,16	19,96	0,36
0,24	30,08	0,54

Los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros validados, muestran que la incertidumbre es proporcional a la concentración, es decir, que la incertidumbre aumenta a medida que la concentración es mayor.

Cabe recalcar que la incertidumbre no tiene un límite o un criterio de aceptabilidad establecido, es un valor no real, por tanto, es un cálculo donde se estima el valor que define la magnitud en la que puede variar un parámetro en cierto punto¹⁷.

Nota: Cálculos realizados con base a las fuentes de incertidumbre para cada método.

¹⁷ Ibíd.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, para los parámetros de conductividad (2510 B: Método de Laboratorio), pH (4500-H⁺B: Método Electrométrico), turbiedad (2130B: Método Nefelométrico) y color (2120 C: Método Espectrométrico), se logra identificar una metodología que permite el análisis estadístico de los resultados de cada método a validar.

Se verifica a través del proceso de validación y análisis estadístico de resultados, que los equipos proporcionan datos confiables dentro de los criterios aceptables para conductividad, pH y color. Sin embargo, no se logra validar el método de turbiedad, debido al mal estado del equipo actual (2100 N IS Turbidímetro), lo cual se ve reflejado en los valores obtenidos en el proceso de validación y análisis estadístico de resultados, al no cumplir con los criterios de aceptación.

La fase IV, que corresponde a la elaboración de documentos que sustentan la validación de los parámetros de conductividad, turbiedad, pH y color, ocurre en paralelo a las demás fases con satisfacción.

6. RECOMENDACIONES

Es importante establecer y realizar una calibración periódica de los equipos por parte de una empresa especializada, contar con un kit de verificación vigente y estándares certificados dentro del intervalo de trabajo del laboratorio y/o rango de las curvas de calibración propuestas para cada método, con el fin de tener resultados más acertados. Se recomienda invertir en un nuevo equipo que permita medir turbiedad de forma eficiente.

Para el método de color se aconseja invertir en una celda de 50mm ya que el Standard Methods lo pide así y el laboratorio cuenta con una de 20mm. Es importante realizar un barrido de longitud de onda del equipo que muestre a cuál longitud es favorable realizar mediciones, ya que la longitud de onda propuesta por el Standard Methods no alcanza a absorber la luz y presenta valores negativos. Se recomienda trabajar a una longitud de 340 nm.

Es posible que el buffer de pH 10 se encuentre contaminado, por tanto, es importante invertir en un buffer nuevo que nos proporcione datos más acertados.

Es necesario que los analistas y practicantes sean capacitados en las metodologías propuestas por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, en la ejecución de sus procedimientos y en el análisis estadístico de los resultados de cada método implementado, donde encuentren un apoyo en la red de laboratorios para fortalecer sus procesos y verifiquen si se cuenta con la condiciones óptimas de trabajo (instalaciones, equipos, materiales y reactivos) que permitan realizar de forma eficiente las validaciones antes de cualquier ejecución.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOTECA DEL CONGRESO NACIONAL DE CHILE. Comisión de Recursos Hídricos y Desertificación. 2016

COY, G. A.; DEL PILAR BOJACA, R. and DUQUE, M. E. Estandarización De Métodos Analíticos. IDEAM. 2006.

CRUZ, C, & LIZCANO, R. Validación de los parámetros fisicoquímicos normalizados para agua potable: dureza total y cálcica, alcalinidad, cloruros y sulfatos (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia. 2018

HACH-LANGE. Manual del usuario 2100 N IS. Alemania. 04/2015, edición 6.

HACH-LANGE. Manual del usuario DR600. Alemania. 06/2013, edición 2A. pág. 87 – 88.

HACH-LANGE. Manual del usuario HQ411d. Alemania. 05/2017, edición 4.

MINISTERIO DE SALUD Y PROTECCIÓN SOCIAL. SUBDIRECCIÓN DE SALUD AMBIENTAL. Informe nacional de calidad del agua para consumo humano INCA 2016. (n.d.). Disponible en: <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/PP/SNA/ssa-inca-2016.pdf>

METTLER- TOLEDO. Manual del usuario MC226. Alemania. 08/2013.

MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución Número 2115. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá, Colombia. 22 de junio del 2007.

MORA DÍAZ, Diana Marcela. Validación de los métodos analíticos fisicoquímicos pH, turbiedad, cloruros y color del agua potable del laboratorio de control de calidad de la empresa aguas de Barrancabermeja S.A. E.S.P. (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia. 2018

RUBIO, E.; FILLAT, J. C., & MARTÍNEZ, T. Análisis de la varianza. In Estadística para administración y economía. Vol. 30, pág. 2049–2056. 1986. Disponible en: <http://biblio3.url.edu.gt/Libros/2012/esta-AE/17.pdf>

SANDOVAL, S. Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Instituto de Salud Pública de Chile. 2010

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association, American Water World Association, Water Pollution Control Federation, 23 ed. New York, 2017.

URIBE CAPUTI, J. C.; CHACÓN DE MENDIETA, L. and PORTILLA RODRÍGUEZ, V. E. Actividades y resultados del Laboratorio Departamental de Salud Pública. Obs. Salud Pública Santander, vol. 1, pág. 1–20, 2012. Disponible en: https://web.observatorio.co/publicaciones/informe_a%C3%B1o%2011_idsp.pdf

ANEXOS

ANEXO A. Cronograma de trabajo

Figura 6. Actividades de la metodología a seguir.

	MES 1				MES 2				MES 3				MES 4				MES 5				MES 6			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
FASE 0 -- DOCUMENTACIÓN Y MONTAJE DE LA METODOLOGÍA																								
ACTIVIDADES PERMANENTES																								
Revisar las metodologías propuestas por el Standard Methods y el protocolo de validación de métodos analíticos del IDEAM.																								
Consulta bibliográfica: protocolos, tesis, normas, etc.																								
ACTIVIDADES SEMANALES																								
Crear un archivo digital (carpeta) para toda la documentación generada durante el proceso.																								
Seleccionar el analito, matriz y método normalizado a validar.																								
Estructurar la metodología de validación																								
Elaborar cronograma de trabajo																								
Identificar requisitos a cumplir y parámetros a evaluar.																								
Realizar lista de chequeo de los reactivos necesarios, vidriería, equipos y otros materiales necesarios.																								
Realizar diagrama de flujo para la descontaminación y limpieza del material.																								
Elaborar los diagramas de flujo para la preparación de reactivos: Curva de Calibración de cada parámetro.																								
FASE I -- PREVALIDACIÓN																								
Medir conductividad, pH, turbiedad y color a 10 blancos, hallar el límite de detección instrumental, límite de cuantificación e intervalo de trabajo.																								
Definir el rango y realizar las curvas de calibración para cada parámetro: parte experimental y gráficos.																								
Elaborar un procedimiento detallado para la preparación de equipos, materiales, reactivos, estándares y muestras para la fase II.																								
FASE II -- PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN																								
Preparar las concentraciones para Conductividad, realizar su respectiva medición y registro de datos.																								
Preparar las concentraciones para pH, realizar su respectiva medición y registro de datos.																								
Preparar las concentraciones para Turbiedad, realizar su respectiva medición y registro de datos.																								
Preparar las concentraciones para Color, realizar su respectiva medición y registro de datos.																								
FASE III -- ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS																								
Calcular: linealidad, sensibilidad, estadístico T, límite de detección del método, exactitud, precisión, anova, cartas control e incertidumbres.																								
Análisis de los resultados de validación, comparar los resultados obtenidos con los requisitos que debe cumplir el método y confirmar su validez.																								
FASE IV -- ELABORACIÓN Y PRESENTACIÓN DE DOCUMENTOS																								
Informe mensual vía correo electrónico (LDSP)																								
Informe de validación (debe entregarse de forma impresa y digital - LDSP)																								
Carpeta de soporte técnico (debe entregarse de forma digital - LDSP)																								
ESCUELA DE ING. QUÍMICA																								
Informe mensual vía correo electrónico (Director de proyecto)																								
Informe / Seguimiento practicas Ing. Química																								

ANEXO B. Calibración de equipos.

Conductímetro: Prepare una solución de KCl de concentración de 0,01 M. Pese exactamente 0,7456 g de KCl anhidro, agréguele 40 ml de agua destilada para iniciar su disolución. Transfiera cuantitativamente ésta solución en un balón volumétrico de 1000 ml. Agite muy bien la solución antes de aforarla. Una vez preparada la solución, siga los pasos que se muestran en la figura 7 y verifique que la conductividad de ésta solución sea de 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25,0 °C.

Figura 7. Procedimiento de calibración del conductímetro

Calibrating

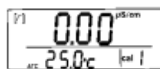
1. Select conductivity or TDS mode



2. 1-point calibration
Example



Use auto endpoint [A] or
to freeze the reading.



to return to sample measurement, or
continue with step 3 for the second cal
point

3. Repeat step 2 using conductivity standard.

4. Rinse the sensor



5. The decimal point flashes during calibration measurement. When the sensor output has stabilized the stability indicator appears.



Manual endpoint - press **Read** to endpoint.

Auto endpoint - the MC226 automatically endpoints.

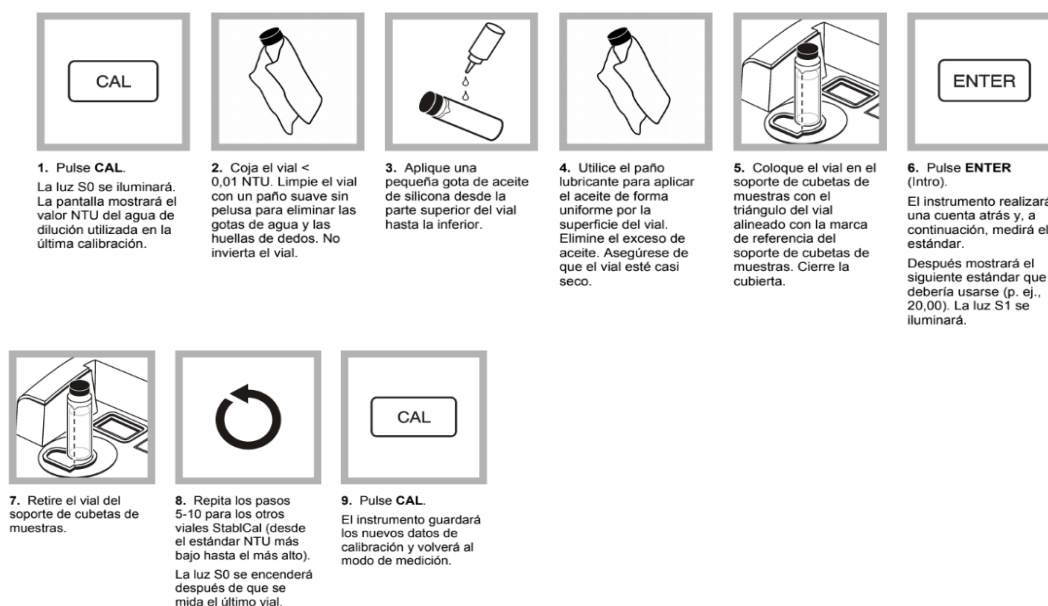
Fuente: METTLER- TOLEDO. Manual del usuario MC226. Alemania. 08/2013.

pH-metro: Antes de usar, retire los electrodos de la solución de almacenamiento, enjuague con agua destilada, seque con un paño suave, encienda el equipo y espere que aparezca la pantalla principal, presione CAL para iniciar el proceso de calibración. Seleccione el estándar de calibración 4,01 y sumerja la punta del

electrodo en la primera solución tampón de manera que la bombilla y la unión de referencia sean cubiertos, oprima la tecla enter, espere a que se estabilice la lectura, retire el electrodo de la solución, enjuague con agua destilada y seque con un paño suave. Seleccione el estándar de calibración 7,0 y 10,01 y repita los pasos descritos anteriormente para cada solución. Una vez terminado el proceso, el equipo arroja un valor de una pendiente que debe estar en el rango de -56 mV a -62 mV. Saque el electrodo de la muestra, lave con agua destilada, seque con un paño suave e introduzca el electrodo en el empaque plástico que contiene la solución de 3 KCL M.¹⁸

Turbidímetro: Para la calibración se emplea el kit de verificación de 0,01; 20; 200; 1000 y 4000 unidades nefelométricas (UNT).

Figura 2. Procedimiento de calibración del turbidímetro.



Fuente: HACH-LANGE. Manual del usuario 2100 N IS. Alemania. 04/2015, edición 6.

¹⁸ HACH-LANGE. Manual del usuario HQ411d. Alemania. 05/2017, edición 4

COLOR

Figura 3. Procedimiento de calibración del espectrofotómetro.

1. Pulse **Medir patrones**.
2. Pulse **Continuar**.
3. Pulse **+**.
4. Introduzca la concentración estándar.
5. Pulse **OK** para confirmar.
6. Si fuera necesario, repita esta operación hasta que haya introducido todos los valores. Se pueden introducir 24 valores como máximo.

Nota: Para cambiar un valor de la tabla, marque la fila correspondiente. Pulse la tecla de la unidad (por ejemplo, mg/l). Introduzca el valor cambiado.

Nota: En el caso de las cubetas redondeadas de 13 mm, se realiza una medida rotatoria de 10 vueltas.

Medir patrones	
mg/l	Abs
1.0000	0.100
0.2000	0.200
3.0000	0.300
4.0000	0.400
5.0000	0.500

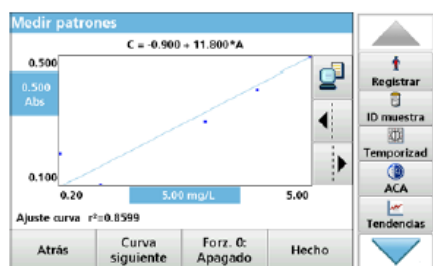
Cancelar
Cero
Medición
Siguiente


 Registrar
  ID muestra
  Temporizad
  ACA
  Tendencias

7. Introduzca la solución cero en el compartimento de cubetas.
8. Pulse **Cero**.
9. Marque la fila con la primera concentración de patrón e inserte la celda correspondiente.
10. Pulse **Medición**.
11. Si es preciso, repita la operación hasta que se midan todas las soluciones patrón.

Los datos ingresados y medidos aparecerán en la tabla.

Nota: Si desea borrar una concentración estándar, active la línea correspondiente y pulse el símbolo **Borrar**. En el caso de las cubetas redondeadas de 13 mm, se realiza una medida rotatoria de 10 vueltas.



- 12. Pulse Gráfico.**
- Los datos introducidos y medidos se muestran como una curva de calibración.
- Nota:** El coeficiente de correlación (r^2) se indica a la izquierda, debajo del sistema de ejes.

La curva lineal corresponde al ajuste de patrón.

13. Pulse **Siguiente gráfico**.
La presentación cambia a la curva polinómica del segundo orden.

La presentación cambia a la curva polinómica del tercer orden.

15. Pulse **Fuerza 0**: para cambiar el ajuste de **Apagado** a **Encendido**. Entonces, la curva atravesará el origen del sistema de coordenadas.

Nota: Es posible que esto tenga un efecto perjudicial en el coeficiente de correlación (r^2).

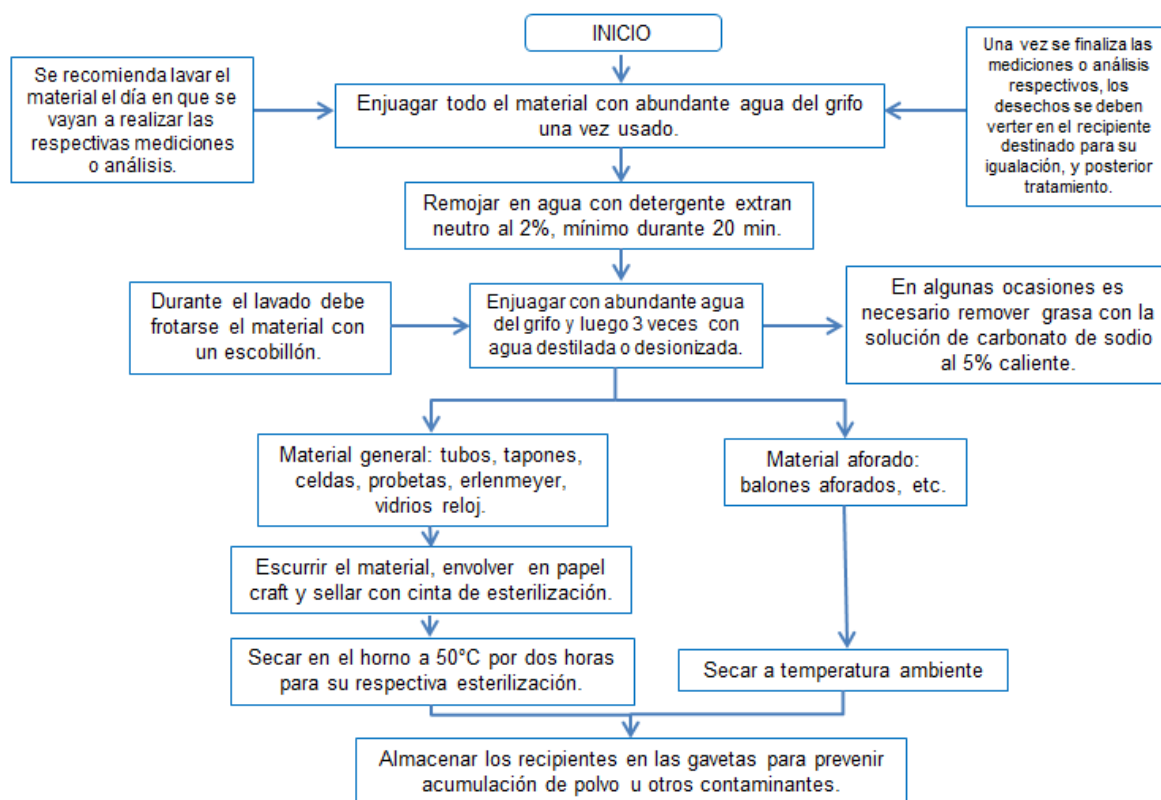
16. Pulse **Atrás** para volver a los valores de la tabla, o bien, en **Hecho** para dirigirse a la información general sobre los métodos.

17. Vaya a [sección 6.1.1.4, página 89](#).

Fuente: HACH-LANGE. Manual del usuario DR600. Alemania. 06/2013, edición 2A.

ANEXO C. Descontaminación y limpieza del material.

Figura 10. Diagrama de flujo. Descontaminación y limpieza del material.



ANEXO D. Preparación de estándares de las curvas de calibración.

Figura 11. Diagrama de flujo para la solución madre de conductividad.

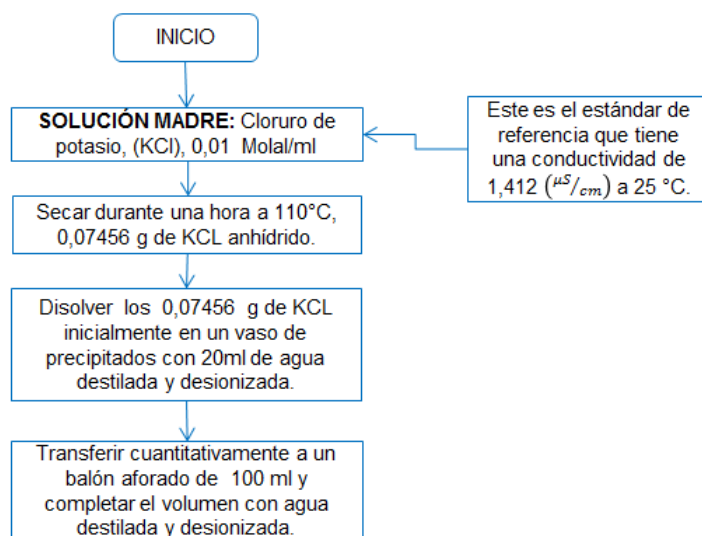


Figura 12. Diagrama de flujo para los estándares de conductividad.

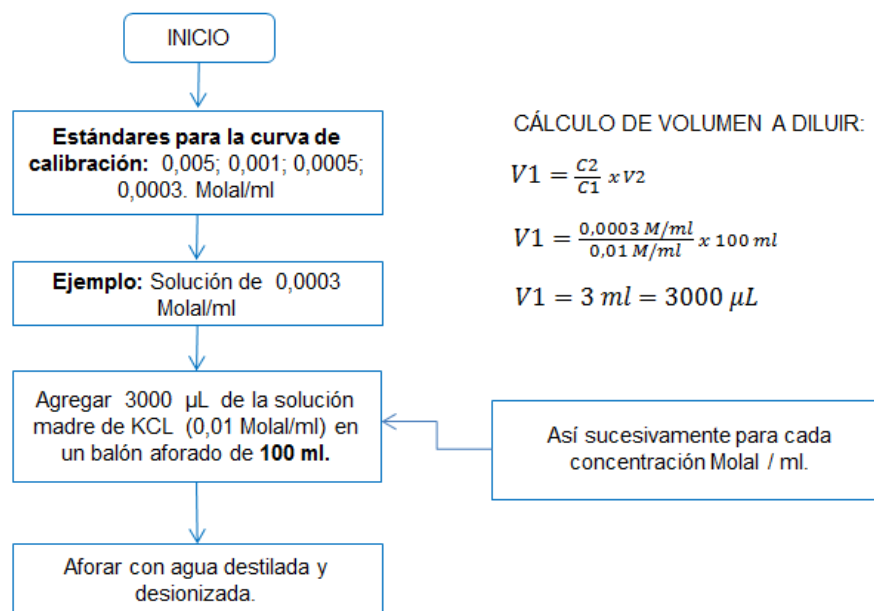


Figura 13. Diagrama de flujo para los estándares de turbiedad.

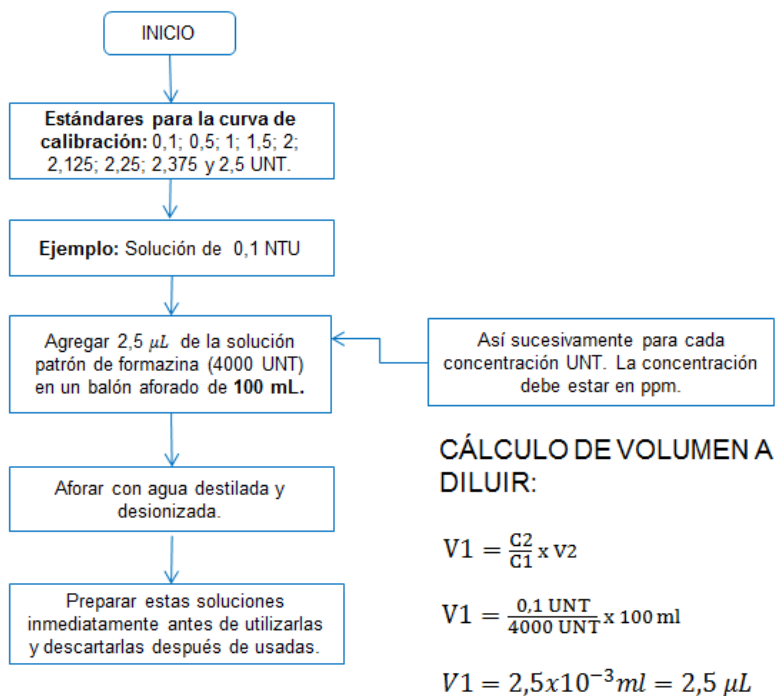
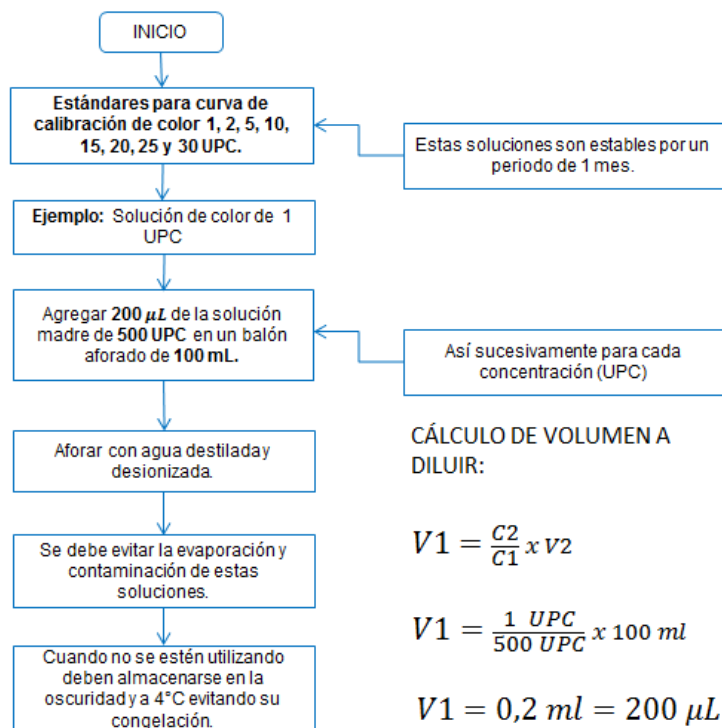


Figura 14. Diagrama de flujo para los estándares de color.



ANEXO E. Procedimiento de validación de cada método.

CONDUCTIVIDAD

Máximo permitido 1000 $\mu\text{S/cm}$

Rango de la matriz de concentraciones: 0 – 1412 $\mu\text{S/cm}$

0,01 M tiene una conductividad teórica de 1412 $\mu\text{S/cm}$

Reactivos: KCL, agua destilada, gua de la llave y agua empacada

Materiales: 6 Balones aforados de 100ml, 3 vidrios reloj, pipetas aforadas de 1 ml, 10ml, 20ml y 50ml, 3 vasos de precipitados, pera o pipeteador, frasco lavador, guantes y 7 vasos plásticos.

Equipos: Conductímetro, balanza analítica y horno.

Preparación de la Solución Madre (C2): 0,01 M

Equipos: KCL, 3 vidrio reloj, balanza analítica, desecador, vaso de precipitado, 3 balones aforados de 100ml, agua destilada.

Reactivos: $0,7456 / 10 = 0,07456$ gr de KCL

- Pesar 0,07456 gr de KCL, secar a 110°C durante una hora.
- Seguidamente en un vaso de precipitado con 20 ml de agua destilada, seguidamente aforar con agua destilada en un balón aforado de 100ml.

Nota: hacer 3 soluciones madre, con el fin de tener la cantidad suficiente en la preparación de las muestras a correr.

El grupo básico de “muestras” a correr en cada ensayo es:

- BK (agua destilada)

1 vaso plástico

- **E.b** (Estándar de concentración baja, que nos permita calcular el LDM)

Aproximadamente el 20% del rango

$$0,2 * 0,01M = 0,002 M$$

0,002 M → Conductividad teórica de 289,05 μ S/cm

Se toma 0,002 M

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{0,002}{0,01} \times 100ml \qquad V1 = 20 ml$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml, pipeta de 20ml, pera o pipeteador.

Tomar 20 ml de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.m** (Estándar de concentración media; aprox. el 50% del rango)

$$0,5 * 0,01 M = 0,005 M$$

0,005 M → Conductividad teórica de 715,5 μ S/cm

Se toma 0,005 M

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{0,005}{0,01} \times 100ml \qquad V1 = 50 ml$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml, pipeta de 50ml, pera o pipeteador.

Tomar 50 ml de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.a** (Estándar de concentración alta; aprox. el 90% del rango)

$$0,9 * 0,01 \text{ M} = 0,009 \text{ M}$$

0,009 M → Conductividad teórica de 1272,7 $\mu\text{S/cm}$

Se toma 0,009 M

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{0,009}{0,01} \times 100\text{ml} \qquad V1 = 90 \text{ ml}$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml, pipeta de 20 ml y 50ml, pera o pipeteador.

Tomar 90 ml de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **M1:** como muestra M1 se toma agua de la llave directamente.
- **M2:** como muestra M2 se toma agua empacada directamente.
- **QC:** para el control de calidad tomamos una solución estándar de 0,01 M.

TURBIEDAD

Máximo permitido 2 UNT

Rango de la matriz de concentraciones: 0 – 2,5 UNT

Reactivos: Patrón de formazina de 4000 UNT, agua destilada, gua de la llave y agua empacada.

Materiales: 3 Balones aforados de 100ml, micropipeta de 50 y 250 µl, frasco lavador, guantes y 7 vasos plásticos.

Equipo: Turbidímetro

Solución madre: 4000 UNT

El grupo básico de “muestras” a correr en cada ensayo es:

- **BK** (agua destilada)

1 vaso plástico

- **E.b** (Estándar de concentración baja, que nos permita calcular el LDM)

Aproximadamente el 20% del rango

$$0,2 * 2,5 \text{ UNT} = 0,5 \text{ UNT}$$

Se toma 0,5 UNT

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{0,5}{4000} \times 100ml \qquad V1 = 0,0125 \text{ ml}$$

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 50 µl.

Tomar 12,5 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.m** (Estándar de concentración media; aprox. el 50% del rango)

$$0,5 * 2,5 \text{ UNT} = 1,25 \text{ UNT}$$

Se toma 1,25 UNT

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{1,25}{4000} \times 100ml \qquad V1 = 0,03125 \text{ ml}$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 50 µl.

Tomar 31,25 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.a** (Estándar de concentración alta; aprox. el 90% del rango)

$$0,9 \times 2,5 \text{ UNT} = 2,25 \text{ UNT}$$

Se toma 2,25 UNT

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{2,25}{4000} \times 100ml \qquad V1 = 0,05625 \text{ ml}$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 250 µl.

Tomar 56,25 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **M1:** como muestra M1 se toma agua de la llave directamente.
- **M2:** como muestra M2 se toma agua empacada directamente.
- **QC:** para el control de calidad tomamos una solución estándar de 0,1 UNT.

pH

Máximo permitido pH 6,5 – 9

Rango de la matriz de concentraciones: pH 4 – 10.

Reactivos: Buffers pH 4, 7 y 10.

Materiales: Frasco lavador, guantes y 7 vasos plásticos.

Equipo: pH-Metro.

El grupo básico de “muestras” a correr en cada ensayo es:

- **BK** (agua destilada)
- **E.b** (Estándar de concentración baja)
Buffer de pH 4.
- **E.m** (Estándar de concentración media)
Buffer de pH 7.
- **E.a** (Estándar de concentración alta)
Buffer de pH 10.
- **M1:** como muestra M1 se toma agua de la llave directamente.
- **M2:** como muestra M2 se toma agua empacada directamente.
- **QC:** para el control de calidad tomamos un buffer de pH 9.

COLOR

Máximo permitido 15 UPC

Rango de la matriz de concentraciones: 0 – 30 UPC

Reactivos: Patrón de color de 500 UPC, agua destilada, gua de la llave y agua empacada

Materiales: 3 Balones aforados de 100ml, micropipeta de 50 y 1000 µl, frasco lavador, guantes y 7 vasos plásticos.

Equipo: Espectrofotómetro

Solución madre: 500 UPC

El grupo básico de “muestras” a correr en cada ensayo es:

- **BK** (agua destilada)

1 vaso plástico

- **E.b** (Estándar de concentración baja, que nos permita calcular el LDM)

Aproximadamente el 20% del rango

$$0,2 \times 30 \text{ UPC} = 6 \text{ UPC}$$

Se toma 6 UPC

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{6}{500} \times 100ml \qquad V1 = 0,012 \text{ ml}$$

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 50 µl.

Tomar 12 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.m** (Estándar de concentración media; aprox. el 50% del rango)

$$0,5 \times 30 \text{ UPC} = 15 \text{ UPC}$$

Se toma 15 UPC

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{15}{500} \times 100ml \qquad V1 = 3 \text{ ml}$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 1000 µl.

Tomar 3000 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **E.a** (Estándar de concentración alta; aprox. el 90% del rango)

$$0,9 \times 30 \text{ UPC} = 27 \text{ UPC}$$

Se toma 27 UPC

$$V1 = \frac{C1}{C2} \times V2 \qquad V1 = \frac{27}{500} \times 100ml \qquad V1 = 5,4 \text{ ml}$$

Reactivos: Solución madre y agua destilada.

Materiales: 1 balón aforado de 100ml y una micropipeta de 1000 µl.

Tomar 5400 µl de solución madre, transferir a un balón de 100 ml y aforar con agua destilada.

- **M1:** como muestra M1 se toma agua de la llave directamente.
- **M2:** como muestra M2 se toma agua empacada directamente.
- **QC:** para el control de calidad tomamos una solución estándar de 500 UPC.

ANEXO F. Rechazo de datos (Estadístico T)

Tabla 2. Valores críticos T para rechazos de datos.

n	95%	N	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	11	2,24	19	2,53	27	2,69
4	1,46	12	2,29	20	2,56	28	2,71
5	1,67	13	2,33	21	2,58	29	2,72
6	1,82	14	2,37	22	2,6	30	2,74
7	1,94	15	2,41	23	2,62	40	2,87
8	2,03	16	2,44	24	2,64	50	2,96
9	2,11	17	2,47	25	2,66	60	3,03
10	2,18	18	2,50	26	2,67	100	3,21

Fuente: COY, G. A. DEL PILAR BOJACA, R. and DUQUE, M. E. Estandarización De Métodos Analíticos. IDEAM. 2006.

Tabla 3. Valores de la distribución t (99%) para calcular LDM.

gl	99%	gl	99%	gl	99%	gl	99%
1	31,82	11	2,72	21	2,52	40	2,42
2	6,96	12	2,68	22	2,51	50	2,40
3	4,54	13	2,65	23	2,50	60	2,39
4	3,75	14	2,62	24	2,49	70	2,38
5	3,36	15	2,60	25	2,48	80	2,37
6	3,14	16	2,58	26	2,48	90	2,37
7	3,00	17	2,57	27	2,47	100	2,36
8	2,90	18	2,55	28	2,47	∞	2,33
9	2,82	19	2,54	29	2,46		
10	2,76	20	2,53	30	2,46		

Fuente: COY, G. A. DEL PILAR BOJACA, R. and DUQUE, M. E. Estandarización De Métodos Analíticos. IDEAM. 2006.

ANEXO G. Análisis ANOVA.

Tabla 26. Análisis de varianza para el método de conductividad.

ANÁLISIS DE VARIANZA B.K						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,45322619	2	0,226613095	6,789057903	0,051781585	6,94427191
Dentro de los grupos	0,133516667	4	0,033379167			
Total	0,586742857	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.b						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2880,065476	2	1440,032738	2,103549093	0,237542173	6,94427191
Dentro de los grupos	2738,291667	4	684,5729167			
Total	5618,357143	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.m						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	46,54761905	2	23,27380952	0,029319796	0,971312567	6,94427191
Dentro de los grupos	3175,166667	4	793,7916667			
Total	3221,714286	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.a						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	11150,33333	2	5575,166667	6,04408709	0,061816792	6,94427191

Dentro de los grupos	3689,666667	4	922,4166667			
Total	14840	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M1						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1411,141905	2	705,5709524	1,635038647	0,302720566	6,94427191
Dentro de los grupos	1726,126667	4	431,5316667			
Total	3137,268571	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M2						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	5,44047619	2	2,720238095	0,532944606	0,623460017	6,94427191
Dentro de los grupos	20,41666667	4	5,104166667			
Total	25,85714286	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA QC						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	5,44047619	2	2,720238095	0,532944606	0,623460017	6,94427191
Dentro de los grupos	20,41666667	4	5,104166667			
Total	25,85714286	6				

Tabla 4. Análisis de varianza para el método de pH.

ANÁLISIS DE VARIANZA B.K

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,095121429	2	0,047560714	6,830982303	0,051291094	6,94427191
Dentro de los grupos	0,02785	4	0,0069625			
Total	0,122971429	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA E.b

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0009	2	0,00045	1,384615385	0,349173554	6,94427191
Dentro de los grupos	0,0013	4	0,000325			
Total	0,0022	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA E.m

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,001819048	2	0,000909524	7,795918367	0,041684028	6,94427191
Dentro de los grupos	0,000466667	4	0,000116667			
Total	0,002285714	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA E.a

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00047619	2	0,000238095	0,510204082	0,634807324	6,94427191
Dentro de los grupos	0,001866667	4	0,000466667			
Total	0,002342857	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA M1

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,03897619	2	0,019488095	0,100691988	0,906432008	6,94427191
Dentro de los grupos	0,774166667	4	0,193541667			
Total	0,813142857	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA M2

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,576369048	2	0,288184524	2,167140395	0,230347618	6,94427191
Dentro de los grupos	0,531916667	4	0,132979167			
Total	1,108285714	6				

ANÁLISIS DE VARIANZA QC

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0025	2	0,00125	1,282051282	0,371337891	6,94427191
Dentro de los grupos	0,0039	4	0,000975			
Total	0,0064	6				

Tabla 28. Análisis de varianza para el método de turbiedad.

ANÁLISIS DE VARIANZA B.K						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00662019	2	0,003310095	2,39833008	0,20676849	6,94427191
Dentro de los grupos	0,005520667	4	0,001380167			
Total	0,012140857	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.b						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,011790262	2	0,005895131	20,2726956	0,00806333	6,94427191
Dentro de los grupos	0,001163167	4	0,000290792			
Total	0,012953429	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.m						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,070083333	2	0,035041667	10,3699137	0,02614127	6,94427191
Dentro de los grupos	0,013516667	4	0,003379167			
Total	0,0836	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.a						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,118235714	2	0,059117857	8,80712956	0,03424832	6,94427191
Dentro de los grupos	0,02685	4	0,0067125			

Total	0,145085714	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M1						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,155438548	2	0,077719274	1,37855636	0,35042708	6,94427191
Dentro de los grupos	0,225509167	4	0,056377292			
Total	0,380947714	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M2						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,440336548	2	0,220168274	1,07113717	0,42409345	6,94427191
Dentro de los grupos	0,822185167	4	0,205546292			
Total	1,262521714	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA QC						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,28571E-05	2	2,14286E-05	0,40816327	0,68974433	6,94427191
Dentro de los grupos	0,00021	4	5,25E-05			
Total	0,000252857	6				

Tabla 29. Análisis de varianza para el método de color.

ANÁLISIS DE VARIANZA B.K						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,06657619	2	0,033288095	2,024618058	0,24695092	6,94427191

Dentro de los grupos	0,065766667	4	0,016441667			
Total	0,132342857	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.b						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2,287369048	2	1,143684524	4,889020639	0,084283977	6,94427191
Dentro de los grupos	0,935716667	4	0,233929167			
Total	3,223085714	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.m						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,183035714	2	0,091517857	0,280417809	0,769185597	6,94427191
Dentro de los grupos	1,30545	4	0,3263625			
Total	1,488485714	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA E.a						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	3,164454762	2	1,582227381	1,846284534	0,270381625	6,94427191
Dentro de los grupos	3,427916667	4	0,856979167			
Total	6,592371429	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M1						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,1566	2	0,5783	5,221670429	0,07669811	6,94427191
Dentro de los grupos	0,443	4	0,11075			

Total	1,5996	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA M2						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,110454762	2	0,055227381	10,76732041	0,024539204	6,94427191
Dentro de los grupos	0,020516667	4	0,005129167			
Total	0,130971429	6				
ANÁLISIS DE VARIANZA QC						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,357142857	2	0,178571429	0,158730159	0,858347751	6,94427191
Dentro de los grupos	4,5	4	1,125			
Total	4,857142857	6				

ANEXO H. Incertidumbres.

Tabla 30. Fuentes de incertidumbres del método de conductividad.

INCERTIDUMBRE - CONDUCTIVIDAD											
Factor	Valor (μS/cm)	Fuente individual	Origen de la información	No. Datos; T; otros		Incertidumbre aportada	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar del aporte	Potencia	Incertidumbre estándar combinada,	Incertidumbre estándar relativa
				Valor	Unidad						
Medicion de Eb	265,5	Resolución de conductímetro	Instrumento	0,01	μS/cm	0,005	Rectangular	0,002886751	8,33E-06	5,163333064	0,019447582
		Calibración del Conductímetro	certificado de calibración LMC-0629 de fecha 2014/10/30	---	---	2,1	Normal	2,1	4,41		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	11,55422001	Promedio	4,716990566	22,25		
Medicion de Em	688,57	Resolución de conductímetro	Instrumento	0,01	μS/cm	0,005	Rectangular	0,002886751	8,33E-06	9,006524931	0,013080043
		Calibración del Conductímetro	certificado de calibración LMC-0629 de	---	---	2,1	Normal	2,1	4,41		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	23,17223297	Promedio	8,758280824	76,70748		
Medicion de Ea	1230	Resolución de conductímetro	Instrumento	0,01	μS/cm	0,005	Rectangular	0,002886751	8,33E-06	18,91410431	0,015377321
		Calibración del Conductímetro	certificado de calibración LMC-0629 de	---	---	2,1	Normal	2,1	4,41		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	49,7326184	Promedio	18,79716291	353,3333		

Tabla 31. Incertidumbre expandida, combinada total y relativa del método de conductividad

Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
E _b	U expandida	10,3266661	μS/cm	U _x
E _m	U expandida	18,0130499	μS/cm	U _x
E _a	U expandida	37,8282086	μS/cm	U _x
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
E _b	U combinada total	0,01944758		u _x
E _m	U combinada total	0,01308004		u _x
E _a	U combinada total	0,01537732		u _x
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
E _b	U expandida. Relativa	3,88951643	%	U _x /x
E _m	U expandida. Relativa	2,61600852	%	U _x /x
E _a	U expandida. Relativa	3,07546411	%	U _x /x

Tabla 32. Fuentes de incertidumbres del método de pH.

INCERTIDUMBRE - pH											
Factor	Valor (pH)	Fuente individual	Origen de la información	No. Datos; T; otros		Incertidumbre aportada	Tipo de Distribución	Incertidumbre estandar del aporte	Potencia	Incertidumbre estándar combinada, u(x)	Incertidumbre estándar relativa (u(x)/x)
				Valor	Unidad						
Medición E.b	4,00	Resolución del pHmetro	Instrumento	0,01	pH	0,005	Rectangular	0,00289	8,33E-06	0,0261861	0,0065465
		Calibración del pHmetro	certificado de calibración LMP-0974 de fecha 2014/10/31	---	---	0,025	Normal	0,02500	6,25E-04		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,019	Promedio	0,00724	5,24E-05		
Medición E.m	7,00	Resolución del pHmetro	Instrumento	0,01	pH	0,005	Rectangular	0,00289	8,33E-06	0,0262251	0,0037464
		Calibración del pHmetro	certificado de calibración LMP-0974 de fecha 2014/10/31	---	---	0,025	Normal	0,02500	6,25E-04		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,020	Promedio	0,00738	5,44E-05		
Medición E.a	10,00	Resolución del pHmetro	Instrumento	0,01	pH	0,005	Rectangular	0,00289	8,33E-06	0,0262510	0,0026251
		Calibración del pHmetro	certificado de calibración LMP-0974 de fecha 2014/10/31	---	---	0,025	Normal	0,02500	6,25E-04		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,020	Promedio	0,00747	5,58E-05		

Tabla 33. Incertidumbre expandida, combinada total y relativa del método de pH.

Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U expandida	0,07	pH	Ux
Em	U expandida	0,07	pH	Ux
Ea	U expandida	0,08	pH	Ux
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U combinada total	0,0093		ux
Em	U combinada total	0,0053		ux
Ea	U combinada total	0,0038		ux
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U expandida. Relativa	1,9	%	Ux/x
Em	U expandida. Relativa	1,1	%	Ux/x
Ea	U expandida. Relativa	0,8	%	Ux/x

Tabla 34. Fuentes de incertidumbres del método de turbiedad.

INCERTIDUMBRE - TURBIEDAD											
Factor	Valor (UNT)	Fuente individual	origen de la información	No. Datos; T; otros		Incertidumbre aportada	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar del aporte	Potencia	Incertidumbre estándar combinada,	Incertidumbre estándar relativa (u(x)/x)
				Valor	Unidad						
Medicion de E.b	0,5	Resolución del Turbidímetro	Instrumento	0,01	UNT	0,005	Rectangular	0,0028868	8,33E-06	0,4103861	0,82077219
		Calibración del turbidímetro	Certificado No. 14-02879 (2014-05-23)	----	----	0,41	Normal	0,41	0,1681		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,046464	Promedio	0,0175617	0,000308		
Medicion de Turbiedad E.m	1,25	Resolución del Turbidímetro	Instrumento	0,01	UNT	0,005	Rectangular	0,0028868	8,33E-06	0,4124304	0,3299443
		Calibración del turbidímetro	Certificado No. 14-02879 (2014-05-23)	----	----	0,41	Normal	0,41	0,1681		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,1180395	Promedio	0,0446148	0,00199		
Medicion de Turbiedad E.a	2,25	Resolución del Turbidímetro	Instrumento	0,01	NTU	0,005	Rectangular	0,0028868	8,33E-06	0,4142013	0,18408949
		Calibración del turbidímetro	Certificado No. 14-02879 (2014-05-23)	----	----	0,41	Normal	0,41	0,1681		
		Repetibilidad de medición	Ensayo	7	datos	0,1555023	Promedio	0,0587743	0,003454		

Tabla 35. Incertidumbre expandida, combinada total y relativa del método de turbiedad.

Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U expandida	0,82151	UNT	Ux
Em	U expandida	0,82794	UNT	Ux
Ea	U expandida	0,83805	UNT	Ux
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U combinada total	0,82151		ux
Em	U combinada total	0,33118		ux
Ea	U combinada total	0,18623		ux
Muestra	Factor	Valor	Unidad	Símbolo
Eb	U expandida. Relativa	164,302	%	Ux/x
Em	U expandida. Relativa	66,2353	%	Ux/x
Ea	U expandida. Relativa	37,2466	%	Ux/x

Tabla 36. Incertidumbre de color por absorbancia en la curva de calibración.

Concentración	1,289156627	U =	0,023204819				U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido	Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,005	Calibración	0,00242491	2	0,001212456	0,506366028	101,273206	
		Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
		Repetibilidad	1,33971453	2,64575131	0,506364494			
Pendiente	0,0083							
Intercepto	-0,0057							
Repetibilidad	1,289156627	Confirmación	0,01160241	1	0,01160241	0,01160241	0,009	
Concentración	2,012048193	U =	0,036216867				U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido	Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,011	Calibración	0,00245458	2	0,001227288	0,465083176	42,2802887	
		Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
		Repetibilidad	1,2304899	2,64575131	0,465081467			
Pendiente	0,0083							
Intercepto	-0,0057							
Repetibilidad	2,012048193	Confirmación	0,01810843	1	0,018108434	0,018108434	0,009	
Concentración	4,180722892	U =	0,075253012				U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido	Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,029	Calibración	0,00254206	2	0,001271028	0,354490067	12,2237954	
		Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
		Repetibilidad	0,93788622	2,64575131	0,354487671			
Pendiente	0,0083							
Intercepto	-0,0057							
Repetibilidad	4,180722892	Confirmación	0,03762651	1	0,037626506	0,037626506	0,009	
Concentración	9,481927711	U =	0,170674699				U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido	Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,073	Calibración	0,00274635	2	0,001373174	0,167857827	2,29942229	
		Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
		Repetibilidad	0,44409455	2,64575131	0,167851962			
Pendiente	0,0083							
Intercepto	-0,0057							
Repetibilidad	9,481927711	Confirmación	0,08533735	1	0,085337349	0,085337349	0,009	
Concentración	14,78313253	U =	0,266096386				U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido	Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,117	Calibración	0,00293709	2	0,001468544	0,100034093	0,85499225	
		Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
		Repetibilidad	0,26463571	2,64575131	0,100022896			
Pendiente	0,0083							
Intercepto	-0,0057							
Repetibilidad	14,78313253	Confirmación	0,13304819	1	0,133048193	0,133048193	0,009	

Concentración	19,96385542	U =	0,359349398					U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido		Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,16		Calibración	0,0031104	2	0,0015552	0,148530923	0,92831827	
			Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
			Repetibilidad	0,3929536	2,64575131	0,1485225			
Pendiente	0,0083								
Intercepto	-0,0057								
Repetibilidad	19,96385542		Confirmación	0,1796747	1	0,179674699	0,179674699	0,009	
Concentración	24,90361446	U =	0,44826506					U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido		Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,201		Calibración	0,0032636	2	0,001631798	0,30044497	1,49475109	
			Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
			Repetibilidad	0,79489058	2,64575131	0,3004404			
Pendiente	0,0083								
Intercepto	-0,0057								
Repetibilidad	24,90361446		Confirmación	0,22413253	1	0,22413253	0,22413253	0,009	
Concentración	30,08433735	U =	0,541518072					U combinada relativa	0,009
Variable	Valor medido		Aporte	U aportada	Divisor	U estándar	U combinada	U relativa	
Abs muestra	0,244		Calibración	0,00341162	2	0,001705812	0,570600475	2,33852654	
			Resolución	0,0005	1,73205081	0,000288675			
			Repetibilidad	1,50966002	2,64575131	0,570597852			
Pendiente	0,0083								
Intercepto	-0,0057								
Repetibilidad	30,08433735		Confirmación	0,27075904	1	0,270759036	0,270759036	0,009	

ANEXO I. Resultados de los parámetros de estandarización de cada método

Tabla 37. Formato de captura de datos para conductividad propuesto por el IDEAM.

NOMBRE DEL MÉTODO - Conductividad: 2510 B (Método de Laboratorio)			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/01/2019			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
Límite de Detección	130	µS/cm	Corresponde al límite inferior del intervalo de trabajo del laboratorio
Precisión en término de %CV	4,351871943	%	Nivel de concentración bajo
	3,36526205	%	Nivel de cocentración alto
Exactitud expresada como % de error relativo	8,147379346	%	Nivel de concentración bajo
	3,355071894	%	Nivel de cocentración alto
Rango de trabajo (lectura directa)	0 - 1412	µS/cm	Rango de la matriz de concentraciones para la validación

Tabla 38. Formato de captura de datos para pH propuesto por el IDEAM.

NOMBRE DEL MÉTODO - pH: 4500-H+ B (Método Electrométrico)			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/01/2019			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
Límite de Detección	4	pH	Corresponde al límite inferior del intervalo de trabajo del laboratorio
Precisión en término de %CV	0,483549044	%	Nivel de concentración bajo
	0,217318606	%	Nivel de cocentración alto
Exactitud expresada como % de error relativo	1,246882793	%	Nivel de concentración bajo
	9,162266305	%	Nivel de cocentración alto
Rango de trabajo (lectura directa)	4 a 10	pH	Rango de la matriz de concentraciones para la validación

Tabla 39. Formato de captura de datos para turbiedad propuesto por el IDEAM.

NOMBRE DEL MÉTODO - Turbiedad: 2130B (Método Nefelométrico)			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/01/2019			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
Límite de Detección	0,1	UNT	Corresponde al límite inferior del intervalo de trabajo del laboratorio
Precisión en término de %CV	7,925148889	%	Nivel de concentración bajo
	6,266642539	%	Nivel de concentración alto
Exactitud expresada como % de error relativo	17,25714286	%	Nivel de concentración bajo
	10,28571429	%	Nivel de concentración alto
Rango de trabajo (lectura directa)	0 - 2,5	UNT	Rango de la matriz de concentraciones para la validación

Tabla 40. Formato de captura de datos para color propuesto por el IDEAM.

NOMBRE DEL MÉTODO - Color: 2120 C (Método Espectrométrico)			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/01/2019			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
Límite de Detección	1,5	UPC	Corresponde al límite inferior del intervalo de trabajo del laboratorio
Precisión en término de %CV	11,06900552	%	Nivel de concentración bajo
	3,959323226	%	Nivel de concentración alto
Exactitud expresada como % de error relativo	10,35714286	%	Nivel de concentración bajo
	1,947089947	%	Nivel de concentración alto
Rango de trabajo (lectura directa)	0 - 30	UPC	Rango de la matriz de concentraciones para la validación