

**VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS NORMALIZADOS
PARA AGUA POTABLE: DUREZA TOTAL Y CÁLCICA, ALCALINIDAD,
CLORUROS Y SULFATOS**

**JENIFFER YULIANA CRUZ CARRILLO
AURA JULIANA LIZCANO RIVERA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS NORMALIZADOS
PARA AGUA POTABLE: DUREZA TOTAL Y CÁLCICA, ALCALINIDAD,
CLORUROS Y SULFATOS**

**JENIFFER YULIANA CRUZ CARRILLO
AURA JULIANA LIZCANO RIVERA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
INGENIERA QUÍMICA**

DIRECTOR

**LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA
Ph.D. Electroquímica, Ciencia y Tecnología**

CODIRECTOR

**FREDY ANDRÉS BLANCO RÍOS
Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO TEÓRICO	21
1.1 LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA.....	21
1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	21
1.3 CONCEPTOS APLICADOS EN LA VALIDACIÓN.....	22
1.3.1 Selectividad.....	22
1.3.2 Linealidad.....	23
1.3.3 Sensibilidad.....	23
1.3.4 Intervalo de confianza	23
1.3.5 Límite de detección	24
1.3.6 Límite de cuantificación (LOQ).....	25
1.3.7 Coeficiente de variación (CV)	25
1.3.8 Exactitud	25
1.3.9 Precisión	27
1.3.10 Incertidumbre	28
1.3.11 Pruebas de significancia	30
1.3.11.1 Prueba t-Student.....	30
1.3.11.2 Prueba F-Fisher	31
1.3.11.3 Análisis de varianza	31
2. OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GENERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
3. ALCANCE	34
4. METODOLOGÍA	35
4.1 ETAPA PRELIMINAR	35

4.1.1 Equipos y materiales.....	35
4.1.2 Reactivos	35
4.1.3. Reconocimiento de cada parámetro a validar.....	35
4.1.3.1. Dureza total.....	35
4.1.3.2. Dureza cálcica	36
4.1.3.3. Cloruros	36
4.1.3.4. Alcalinidad.....	37
4.1.3.5. Sulfatos	37
4.1.4 Lavado de material	38
4.1.5 Cartas control.....	38
4.2 PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN	39
4.2.1 Curvas de calibración	39
4.2.1.1. Rango de confianza de la recta	39
4.2.2 Procedimiento de toma de datos	39
4.2.2.1. Matriz de concentraciones	40
4.2.3 Evaluación de la exactitud y precisión	40
4.2.4 Análisis ANOVA.....	40
4.2.5 Incertidumbre	41
4.2.5.1. Incertidumbre debido a las curvas de calibración	41
4.2.5.2 Incertidumbre expandida de cada parámetro fisicoquímico	42
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	45
5. CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS	54

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Cálculo del límite de cuantificación de cada uno de los métodos	45
Tabla 2. Resultado de precisiones de cada método	46
Tabla 3. Cálculo del coeficiente de variación de Horwitz para cada método	46
Tabla 4. Cálculo de la exactitud para cada método	47
Tabla 5. $t_{\text{calculado}}$ para cada método	47
Tabla 6. F calculado arrojado por el Software para cada método.....	48
Tabla 7. Incertidumbre debida a la curva de calibración para dureza total	49
Tabla 8. Resultados fuentes de incertidumbre estándar relativa para la dureza total	50
Tabla 9. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza total.....	50
Tabla 10. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de dureza total.	58
Tabla 11. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de dureza cálcica.	61
Tabla 12. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de cloruros.	63
Tabla 13. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de alcalinidad.....	65
Tabla 14. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de sulfatos.	66
Tabla 15. Matriz de concentraciones para dureza total analista 1.	68
Tabla 16. Matriz de concentraciones para dureza total analista 2.	68
Tabla 17. Matriz de concentraciones para dureza cálcica analista 1.	69
Tabla 18. Matriz de concentraciones para dureza cálcica analista 2.	69
Tabla 19. Matriz de concentraciones para cloruros analista 1.	69

Tabla 20. Matriz de concentraciones para cloruros analista 2.	70
Tabla 21. Matriz de concentraciones para alcalinidad analista 1.	70
Tabla 22. Matriz de concentraciones para alcalinidad analista 2.	70
Tabla 23. Matriz de concentraciones para sulfatos analista 1.	71
Tabla 24. Matriz de concentraciones para dureza total analista 2.	71
Tabla 25. Repetibilidad de los diferentes parámetros fisicoquímicos con concentración alta.	71
Tabla 26. Repetibilidad de los diferentes parámetros fisicoquímicos con concentración baja.	72
Tabla 27. Formato de resultados de validación para dureza total.	73
Tabla 28. Formato de resultados de validación para dureza cálcica.	74
Tabla 29. Formato de resultados de validación para cloruros.	75
Tabla 30. Formato de resultados de validación para alcalinidad.	76
Tabla 31. Formato de resultados de validación para sulfatos.	77
Tabla 32. Formato para el ANOVA con observaciones de muestras sobre K grupos y H bloques; L observaciones por celda.	78
Tabla 33. Cuadro de resultados de estandarización del método propuesto por el IDEAM.	78
Tabla 34. Formato general de tabla ANOVA aplicado para la matriz de concentraciones.	79
Tabla 35. Distribución <i>t-Student</i>	80
Tabla 36. Resultados ANOVA para dureza total.	81
Tabla 37. Resultados ANOVA para dureza cálcica.	81
Tabla 38. Resultados ANOVA para cloruros.	81
Tabla 39. Resultados ANOVA para alcalinidad.	82
Tabla 40. Resultados ANOVA para sulfatos.	82
Tabla 41. Incertidumbre debido a la curva de calibración para dureza total.	86
Tabla 42. Incertidumbre debido a la curva de calibración para dureza cálcica.	86
Tabla 43. Incertidumbre debido a la curva de calibración para cloruros.	86
Tabla 44. Incertidumbre debido a la curva de calibración para alcalinidad.	86

Tabla 45. Incertidumbre debido a la curva de calibración para sulfatos.	86
Tabla 46. Incertidumbre dada por la IUPAC para cada elemento.....	87
Tabla 47. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para dureza total.	87
Tabla 48. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza total.....	87
Tabla 49. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para dureza cálcica.	88
Tabla 50. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza cálcica. .	88
Tabla 51. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para cloruros.	88
Tabla 52. Incertidumbre estándar combinada y expandida para cloruros.....	89
Tabla 53. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para alcalinidad.....	89
Tabla 54. Incertidumbre estándar combinada y expandida para alcalinidad.	89
Tabla 55. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para sulfatos.	90
Tabla 56. Incertidumbre estándar combinada y expandida para sulfatos.	90

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Carta control para dureza total	49
Figura 2. Preparación de solución buffer para dureza total.	54
Figura 3. Preparación de solución patrón de Ca, 1000 mg/L de CaCO ₃ (0,02N)..	54
Figura 4. Preparación de indicador Negro de Eriocromo T.....	55
Figura 5. Preparación de titulante EDTA 0,02N (0,01M).....	55
Figura 6. Preparación de Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1N.....	55
Figura 7. Preparación de indicador Murexida.	55
Figura 8. Preparación de Cromato de potasio (K ₂ CrO ₄).	55
Figura 9. Preparación de Nitrato de plata (AgNO ₃) 0,0141 M (0,0141N).	56
Figura 10. Preparación de solución estándar de cloruro de sodio de 1000 mg/L (NaCl) 0,0141 M (0,0141 N).....	56
Figura 11. Preparación de Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃) 0,05N.....	56
Figura 12. Preparación de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N.....	56
Figura 13. Preparación de ácido clorhídrico (HCl) 0,02N.....	56
Figura 14. Valoración por titulación del ácido 0,02N.....	57
Figura 15. Preparación de solución buffer para sulfatos.	57
Figura 16. Preparación de solución estándar de sulfato de 1mL = 1000 µg SO ₄ ²⁻	57
Figura 17. Curva de calibración de dureza total, con todas las concentraciones..	59
Figura 18. Curva de calibración de dureza total concentraciones por arriba del límite máximo permitido.	60
Figura 19. Curva de calibración de dureza cálcica con todas las concentraciones.	61
Figura 20. Curva de calibración de dureza cálcica con las concentraciones por arriba del límite máximo permitido.	62

Figura 21. Curva de calibración de cloruros con todas las concentraciones.	63
Figura 22. Curva de calibración de cloruros con las concentraciones por arriba del límite máximo permitido.	64
Figura 23. Curva de calibración de alcalinidad con todas las concentraciones. ...	65
Figura 24. Curva de calibración de alcalinidad con las concentraciones por encima del límite máximo permitido.	66
Figura 25. Curva de calibración de sulfatos con todas las concentraciones.	67
Figura 26. Carta control para dureza total.	83
Figura 27. Carta control para dureza cálcica.	83
Figura 28. Carta control para cloruros.	84
Figura 29. Carta control para alcalinidad.	84
Figura 30. Carta control para sulfatos.	85

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Preparación de reactivos a utilizar	54
ANEXO B. Curvas de calibración para cada parámetro	58
ANEXO C. Matriz de concentraciones para cada parámetro (Repetibilidad y reproducibilidad)	68
ANEXO D. Resultados parámetros de estandarización de cada método	73
ANEXO E. Formatos tablas ANOVA y distribución <i>t-Student</i>	78
ANEXO F. Resultados análisis de varianza ANOVA	81
ANEXO G. Cartas control para cada método	83
ANEXO H. Incertidumbre para cada método	86

LISTA DE ABREVIATURAS

LDSP	:	Laboratorio Departamental de Salud Pública.
ANOVA	:	Análisis de varianza.
LOQ	:	Límite de cuantificación.
LOD	:	Límite de detección.
LMP	:	Límite máximo permitido.
RNL	:	Red Nacional de Laboratorios.
IPS	:	Instituciones Prestadoras de Salud.
INVIMA	:	Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos.
INS	:	Instituto Nacional de Salud.
IUPAC	:	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
IDEAM	:	Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales.
CV	:	Coeficiente de variación.
%CV _R	:	Porcentaje de coeficiente de variación por reproducibilidad.
%CV _r	:	Porcentaje de coeficiente de variación por repetibilidad.
CV _T	:	Coeficiente de variación de Tompson.
d.d	:	Destilada-desionizada.
L.A.S	:	Límite de aviso superior.
L.A.I	:	Límite de aviso inferior.
L.C.S	:	Límite de control superior.
L.C.I	:	Límite de control inferior.
BK	:	Blanco de reactivos.
E.b.	:	Estándar de concentración baja (0,2LMP).

E.m.	:	Estándar de concentración media (0,5LMP)
E.a.	:	Estándar de concentración alta (0,9LMP).
M1	:	Muestra natural con concentración menor a 0,5C (agua brisa).
M2	:	Muestra natural con concentración mucho mayor que M1 (agua de la llave).
M1Ab	:	M1 adicionándole un volumen de concentración baja (máximo 0,15LMP) de la solución patrón.
M1Aa	:	M1 adicionándole un volumen de concentración alta (mínimo 0,5LMP) de la solución patrón.
%R	:	Porcentaje de recuperación.
IER _{co}	:	Incertidumbre estándar relativa por calibración.
U _{m react}	:	Incertidumbre combinada por la pesada del reactivo.
IER _{Prep. React}	:	Incertidumbre estándar relativa para la preparación del reactivo.
IER _v	:	Incertidumbre estándar relativa por el material volumétrico utilizado
IER _{p.fórmula}	:	Incertidumbre estándar relativa por el peso fórmula del reactivo.
IER _{pesada}	:	Incertidumbre debida a la pesada del reactivo.
C _o	:	Concentración determinada a la cual se le calcula la incertidumbre.
U _{repro}	:	Incertidumbre debida a la reproducibilidad.
U _{prep.react}	:	Incertidumbre debida a la preparación del reactivo reactivo.
U _(val. EDTA)	:	Incertidumbre debida a la valoración del EDTA por repetibilidad.

$U(\text{vol. Muestra val})$:	Incertidumbre debida al volumen de la muestra gastado en la valoración.
$U(\text{vol. EDTA valor})$:	Incertidumbre debida al volumen de EDTA gastado en la valoración.
$U(\text{vol. Muestra analizado})$:	Incertidumbre debida al volumen de muestra analizado.
$U(\text{vol. EDTA titul})$:	Incertidumbre debida al volumen de EDTA gastado en la titulación.
$U(\text{turbidímetro})$:	Incertidumbre debida al turbidímetro.
$U(\text{val. HCl})$:	Incertidumbre debida a la valoración del HCl por repetibilidad.
$U(\text{vol. AgNO}_3 \text{ valor})$:	Incertidumbre debida al volumen de AgNO_3 gastado en la valoración.
$U(\text{vol. AgNO}_3 \text{ titul})$:	Incertidumbre debida al volumen de AgNO_3 gastado en la titulación.
$U(\text{val. AgNO}_3)$:	Incertidumbre debida a la valoración del AgNO_3 por repetibilidad.
$U(\text{vol. HCl valor})$:	Incertidumbre debida al volumen de HCl gastado en la valoración.
$U(\text{vol. HCl titul})$:	Incertidumbre debida al volumen de HCl gastado en la titulación.
U_{co}	:	Incertidumbre estándar por calibración.

RESUMEN

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

AUTORES: JENIFFER YULIANA CRUZ CARRILLO
AURA JULIANA LIZCANO RIVERA**

PALABRAS CLAVE: VALIDACIÓN, ANOVA, INCERTIDUMBRE, CARTAS CONTROL

DESCRIPCIÓN:

La validación es la verificación experimental de que un método cumple criterios de calidad, es decir, proporciona datos confiables. En este trabajo se realizó la validación de 5 parámetros fisicoquímicos normalizados: dureza total y cálcica, alcalinidad, cloruros y sulfatos, utilizados para determinar la calidad del agua potable. Se elaboró una curva de calibración de cada método para determinar la linealidad, sensibilidad y rango de confianza de la recta, desde una concentración cero hasta una concentración máxima permitida, establecida en la resolución 2115 del 2007, a excepción del método nefelométrico de sulfatos, el cual está limitado con un rango de trabajo de 0-40 [mg/L].

El ejercicio de validación tiene como objetivo evaluar el comportamiento del método en diferentes concentraciones, de las cuales se debe especificar el tipo de muestra a utilizar (naturales, material de referencia primario o secundario, estándares internos, etc.). Se trabajó con 8 muestras: agua destilada, dos muestras naturales (agua Brisa y de la llave), tres estándares y dos combinaciones de estándar con muestra natural. Esta matriz de concentraciones está propuesta por el IDEAM y fue elaborada para cada método y corrido durante 7 días por cada analista. Con los datos obtenidos se calcularon las concentraciones de cada método para determinar el límite de cuantificación (LOQ), exactitud y precisión, evaluados con su respectivo criterio de aceptabilidad para una concentración de analito baja y alta. Además, se realizó un análisis ANOVA para comparar las medias de los datos obtenidos por cada analista y corroborar que no existe una diferencia significativa entre ellos. También se determinó la incertidumbre de cada método para una concentración intermedia, donde se obtuvieron valores de 3,49; 1,14; 1,31; 0,86; 3,54 [mg/L] para dureza total, dureza cálcica, cloruros, alcalinidad y sulfatos, respectivamente. Finalmente, se diseñaron cartas control que permitieron tener un registro de la trazabilidad del método.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera Química, M.Sc., PhD. Codirector: Fredy Andrés Blanco Ríos, Químico, M.Sc.

ABSTRACT

TITLE: VALIDATION OF THE NORMALIZED PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS FOR DRINKING WATER: TOTAL AND CALCIUM HARDNESS, ALKALINITY, CHLORIDE AND SULPHATES*

AUTHORS: JENIFFER YULIANA CRUZ CARRILLO
AURA JULIANA LIZCANO RIVERA**

KEYWORDS: VALIDATION, ANOVA, UNCERTAINTY, CONTROL CHARTS

DESCRIPTION:

Validation is the experimental verification that a method meets quality criteria, that is, it provides reliable data. In this work, the validation of 5 normalized physicochemical parameters was performed: total and calcium hardness, alkalinity, chlorides and sulfates, used to determine the quality of drinking water. A calibration curve of each method was developed to determine the linearity, sensitivity and confidence range of the line, from a zero concentration to a maximum allowed concentration, established in resolution 2115 of 2007, except for the nephelometric sulphate method, the which is limited with a working range of 0-40 [mg / L].

The purpose of the validation exercise is to evaluate the behavior of the method in different concentrations, of which the type of sample to be used must be specified (natural, primary or secondary reference material, internal standards, etc.). We worked with 8 samples: distilled water, two natural samples (Brisa and tap water), three standards and two combinations of standard with natural sample. This matrix of concentrations is proposed by the IDEAM and was developed for each method and run for 7 days for each analyst. With the obtained data, the concentrations of each method were calculated to determine the limite of cuantification (LOQ), accuracy and precision, evaluated with their respective acceptability criteria for a low and high analyte concentration. In addition, an ANOVA analysis was performed to compare the means of the data obtained by each analyst and corroborate that there is no significant difference between them. The uncertainty of each method was also determined for an intermediate concentration, where values of 3.49 were obtained; 1,14; 1.31; 0.86; 3.54 [mg / L] for total hardness, calcium hardness, chlorides, alkalinity and sulphates, respectively. Finally, control charts were designed that allowed to have a record of the traceability of the method.

* Degree work

** Physical-Chemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, M.Sc., PhD, Codirector: Fredy Andrés Blanco Ríos, Chemist, M.Sc.

INTRODUCCIÓN

El agua potable es un recurso indispensable en la vida de las personas, pues una persona puede vivir en promedio de 30 a 40 días sin alimentos, sin embargo, el cuerpo humano solo puede durar dos o tres días sin agua¹. En Bucaramanga se puede tomar agua de la llave con bajas probabilidades de riesgo en la salud, pues constantemente se realizan ensayos para evaluar el Índice de Riesgo de la Calidad del Agua, IRCA. La legislación colombiana exige valores que no sobrepasen de 5% en la escala de 1% a 100% y en 2016 el IRCA para Bucaramanga fue de 0,49%, para Floridablanca de 0,57% y para Girón de 0,84%².

El siguiente trabajo es un proyecto que se realiza en convenio con el Laboratorio Departamental de Salud de la gobernación de Santander. Este trabajo se elabora con el fin de realizar un apoyo en el proceso de verificación y control estadístico de los resultados emitidos por el laboratorio de aguas que usa las metodologías estandarizadas de dureza cálcica, dureza total, alcalinidad, cloruros y sulfatos empleadas en el control de calidad de agua potable del departamento de Santander. En este orden de ideas se desarrolla y documenta un proceso de validación según los requerimientos del IDEAM que es el ente encargado de controlar los resultados que emitan los laboratorios en cuanto a los análisis realizados para el control de calidad del agua; los cuales deben cumplir con la norma ISO 9001 y 17025. Así pues, se realizan curvas de calibración de cada método y se mide a diferentes concentraciones en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, datos a los cuales se les realiza un control estadístico por medio del método gráfico de cartas

¹ Vix Cuantos días sobrevivimos sin agua y sin comida [en línea] disponible en: <https://www.vix.com/es/imj/salud/7732/cuantos-dias-sobrevivimos-sin-agua-y-sin-comida>

² VANGUARDIA LIBERAL. Estudio revela que el agua de Bucaramanga es la mejor del país [en línea] disponible en: <http://www.vanguardia.com/area-metropolitana/bucaramanga/386470-estudio-revela-que-el-agua-de-bucaramanga-es-la-mejor-del-pais>

control, se compara mediante un análisis ANOVA la variabilidad de los datos obtenidos por dos analistas y se calcula la precisión, exactitud e incertidumbre de cada método.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA

El LDSP se encuentra ubicado en la calle 56 # 2W del barrio mutis, esta entidad 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 Laboratorio (RNL) y con 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 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 acueductos, bancos de sangre, laboratorios clínicos y de alimentos¹, cuenta con 38 trabajadores de los cuales 24 de ellos son de planta y 14 son contratistas encargados de procesar alrededor de un total de 1.200 muestras mensuales.

1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

El LDSP hace parte de una RNL que permite potencializar el trabajo en el campo de la Salud Ambiental constituido y apoyado por el Instituto Nacional de Salud (INS) y el Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos (INVIMA). El área de la salud ambiental explora las prácticas de uso, manipulación, apropiación y

explotación de los componentes ambientales, y su relación con los efectos en la salud humana por lo cual una de las principales inquietudes es la calidad del agua para el consumo humano, pues es de vital importancia que el agua que se distribuye de los acueductos, ríos o veredas hacia los hogares cumpla con un mínimo de requisitos y características. Para ello el LDSP presta su servicio en el control de la calidad de este recurso mediante pruebas fisicoquímicas que permiten determinar si es apto o no para consumo humano, basándose en los lineamientos establecidos en la resolución 2115 del 2007.

Dentro del seguimiento y apoyo que presta el INS y el INVIMA solicitan al LDSP cumplir con los requisitos de certificación ISO 9001 y acreditación ISO 17025 que aseguren la confiabilidad de sus resultados, por lo cual se hace necesario realizar validación de reactivos, técnicas y procedimientos analíticos acorde con sus competencias y según la normatividad vigente debido a que el LDSP no cuenta con esta verificación. Dentro de este orden de ideas se busca desarrollar un procedimiento de validación para los parámetros fisicoquímicos que permiten determinar la calidad del agua de consumo humano según el *Standard Methods* y *lineamientos del IDEAM*, entidades con experiencia y acreditación en esta área.

1.3 CONCEPTOS APLICADOS EN LA VALIDACIÓN

1.3.1 Selectividad La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferentes que frecuentemente se encuentran en la matriz de interés. Consiste en analizar si existen variaciones entre un mínimo de tres testigos reactivos, tres blancos de matriz y tres muestras o estándares de concentración conocida del analito de interés. Si se encuentran diferencias significativas deberán ser identificadas y en lo posible eliminadas².

1.3.2 Linealidad La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta o resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio. Para determinar el rango lineal se puede realizar mediante un gráfico de concentración versus respuesta, que se conoce como Función Respuesta. Ésta se establece con una cierta cantidad de valores formados por un blanco y los patrones de trabajos limpios de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo. En este sentido se recomienda abarcar valores cercanos al cero y valores iguales o superiores al LMP o al valor de interés en el que se quiera aplicar el método. El número de puntos a analizar deberá ser establecido por el analista (en general, se utiliza un mínimo de 4 valores). El criterio de aceptación cualitativo para determinar la linealidad es el coeficiente de correlación, para una curva de calibración o trabajo, es recomendable que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor o igual a 0,999, aunque para el caso de trazas se admite un valor igual o mayor que 0,99³.

1.3.3 Sensibilidad La sensibilidad de una función de respuesta es la pendiente de la curva de calibración en cada punto. Un método se considera sensible si pequeños cambios en la concentración producen grandes cambios en la respuesta analítica⁴.

1.3.4 Intervalo de confianza La estadística permite establecer un intervalo en torno a una media experimental dentro de la cual se espera con cierta probabilidad que esté incluida el valor verdadero (μ). Para un número finito de análisis, el intervalo de confianza se calcula usando el valor estadístico *t-Student*, y la desviación estándar como se muestra en la ecuación 1.

³ SANDOVAL S., "Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición," 2010, Instituto de Salud Pública de Chile

⁴ SUÁREZ M., "Validación de métodos analíticos para la determinación de hierro, sulfatos, turbiedad, dureza total y cálcica en muestras de aguas claras y residuales," Escuela Politécnico Nacional, 2012

$$\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

donde: μ es la pendiente y/o punto de corte con el eje de las ordenadas y \bar{x} el promedio de las pendientes y/o puntos de corte con el eje de las ordenadas . El término $\frac{s}{\sqrt{n}}$ se conoce como error estándar de la media y constituye una medida del error en la respuesta final. El valor de t para un número finito de grados de libertad y 95% de confianza es de 1,96⁵.

1.3.5 Límite de detección Límite de detección es la mínima cantidad de especie a identificar que genera una señal analítica significativamente diferente de la señal del blanco, dentro de un límite declarado de aceptación. Sin embargo, se establece de modo que existen las probabilidades de que se presenten errores de tipo I (falso positivo) que es la probabilidad de afirmar que está presente un componente en la muestra, cuando de hecho no existe y de tipo II (falso negativo) que es la probabilidad de afirmar que no está presente el componente en la muestra, cuando de hecho, si existe⁴.

El límite de detección se describe como la concentración que corresponda a 3 veces la desviación estándar del blanco (ver ecuación 2).

$$X_d = \bar{X}_b + 3S_b \quad (2)$$

donde: X_d : Límite de detección en la lectura, \bar{X}_b : Media de las lecturas del blanco o estándar de más baja concentración, S_b : Desviación estándar de la serie de resultados del blanco o del estándar de más baja concentración. Criterio de aceptabilidad: para un LMP > 0,1 ppm un LOD < 1/10 LMP y para un LMP <0,1 ppm un LOD < 1/5 LMP².

⁵ Ibíd.

1.3.6 Límite de cuantificación (LOQ) Cantidad mínima del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable. Se recomienda para su cálculo por lo menos 6 mediciones de blanco matriz, testigo reactivo o concentración estimada cercana al blanco con una desviación estándar relativa (RSD) generalmente de 10 % (o 6 %) y se obtiene por medio de la ecuación 3:

$$LOQ = \bar{X}_b + 10S_b \quad (3)$$

Un criterio de aceptación adecuado es $LOD \ll LOQ < LMP$. En general también se sugiere, para un $LMP > 0,1$ ppm un $LOQ < 1/5$ LMP y para un $LMP < 0,1$ ppm un $LOQ < 2/5$ LMP⁶.

1.3.7 Coeficiente de variación (CV) Es un término estadístico, que normaliza la desviación estándar y facilita la realización de comparaciones directas, a diferentes concentraciones. Expresado comúnmente como el porcentaje de la desviación estándar dividida por la media como se muestra en la ecuación 4:

$$\%CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (4)$$

1.3.8 Exactitud El término “exactitud”, se refiere a una combinación de veracidad y precisión de un conjunto de resultados, y supone una combinación de componentes aleatorios y un componente común de error sistemático o sesgo. La veracidad determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado y puede ser determinado por sesgo o recuperación.

⁶ Ibíd.

Sesgo (S): es el error total, la diferencia entre los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero. Cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método². Este sesgo se calcula con la ecuación 5:

$$S = |\bar{X} - X_a| \quad (5)$$

donde: \bar{X} : Lectura obtenida o valor promedio de las lecturas obtenidas, X_a : valor asignado, certificado del material de referencia o valor esperado. Para evaluar el sesgo, se debe realizar la prueba t , en la cual el $t_{cal} < t_{crit}$:

$$t_{cal} = \frac{X_a - \bar{X}}{S\sqrt{n}} \quad (6)$$

donde: t_{cal} : t observado o calculado, S : Desviación estándar, n : Número de lecturas o valores observados, t_{crit} se lee mediante la tabla 36 del anexo E.

Recuperación (%R): permite ver el grado de proximidad entre una medida y el valor verdadero. Se recomienda realizar por lo menos 6 mediciones en lo posible en tres niveles de concentración. Se debe considerar al elegir estos niveles el rango de la curva de calibración del método, el LOD y el LMP establecido. De manera que los niveles seleccionados permitan entregar la mejor información posible respecto a la capacidad de recuperación (ver ecuación 7) del método, en cuanto a estos valores críticos⁷.

$$\%R = \frac{C_e - C_0}{C_a} \cdot 100 \quad (7)$$

⁷ SANDOVAL S., Op. Cit.

donde: C_e : es la concentración de analito obtenida, C_0 : es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar (blanco), C_a : es la concentración de analito preparada.

Para evaluar la recuperación, se realiza la prueba t, en la cual el $t_{calc} < t_{crit}$:

$$t_{cal} = \frac{100 - \%R}{s \cdot \sqrt{n}} \quad (8)$$

1.3.9 Precisión Se expresa habitualmente en términos de imprecisión⁸ y es la medida del grado de concordancia entre análisis repetidos de una muestra. El parámetro estadístico que mide la precisión es el coeficiente de variación, descrito en la ecuación 4 el cual puede establecerse en términos de repetibilidad y reproducibilidad.

El criterio de aceptabilidad para la precisión se puede hacer en base a coeficiente de variación de Horwitz⁹:

$$\%CV_h = 2^{(1-0,5)\text{Log } c} * (100) \quad (9)$$

donde: c: valor nominal del analito expresado en potencia de 10, 1ppm = 10^{-6}

En este sentido se establece para la repetibilidad, el $CV_r\% < (CV_h\%/2)$, en el caso de la reproducibilidad interlaboratorio el $CV_R\% < CV_h\%$, y para la reproducibilidad interna (intralaboratorio) $CV_{Ri}\% < (2CV_h\%/3)$. El Codex menciona que para coeficientes de concentración $< 10^{-7}$ ppm, se aplica la teoría de Horwitz-Thompson, esto es, $CV_T = 22\%$.

⁸ SANDOVAL S., Op. Cit.

⁹ Ibíd.

Repetibilidad: es la precisión bajo condiciones donde los resultados de análisis independientes se obtienen con el mismo método, en ítems de análisis idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, utilizando el mismo equipamiento, dentro de intervalos cortos de tiempo. Se puede determinar registrando a lo menos 6 mediciones bajo las mismas condiciones de un analito en un Material de Referencia.

Reproducibilidad: es la precisión bajo condiciones donde los resultados de los análisis se obtienen con el mismo método, en ítem idénticos de análisis, en condiciones diferentes, ya sea de laboratorio, diferentes operadores, usando distintos equipos, entre otros. Se puede determinar registrando a lo menos 7 mediciones en días distintos, o en un mismo día cambiando a lo menos una condición analítica de un analito en un Material de Referencia¹⁰.

1.3.10 Incertidumbre Todo resultado derivado de una medición está acompañado de un error o incertidumbre, dado que no se pueden efectuar medidas libres de errores, lo que se hace es minimizarlos y estimar su tamaño con una precisión aceptable. Existen tres tipos de errores asociados con una medida experimental¹¹:

- **Errores crasos o accidentales:** Son de magnitud elevada e indican que se debe realizar de nuevo el experimento.
- **Errores sistemáticos o determinados:** Debidos al calibrado de los equipos.
- **Errores aleatorios o indeterminados:** Fluctuaciones típicas de la experimentación, cuando se efectúan varias determinaciones del mismo analito en alícuotas de la misma muestra o cuando se realiza varias veces una misma medida con el mismo instrumento. Se describen de acuerdo con la distribución normal de Gauss y se estiman por la precisión¹².

¹⁰ *Ibíd.*

¹¹ LONDOÑO A., G. I. GIRALDO, and GUTIÉRREZ Á. A., “Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua,” *Environment International*, vol. 1, no. 1. Universidad Nacional de Colombia, pp. 1–149, 2010

¹² SANDOVAL S., *Op. Cit*,

La determinación de la incertidumbre incluye generalmente 4 pasos: el primero corresponde a la determinación de las fuentes dentro de las cuales se comprenden: *muestreo, efectos de la muestra*: tipo de matriz, almacenamiento, etc., *sesgos Instrumentales*: debidas a las características de los equipos utilizados, *pureza de Reactivos, analista, condiciones de medición*: debidas al certificado de calibración para un valor de k determinado, *condiciones de medición*: temperatura, humedad, etc.

El segundo paso es expresar los componentes en una incertidumbre estándar dentro de los cuales se tienen:

- **Evaluación de la incertidumbre tipo A**: análisis estadístico de los valores de mediciones obtenidos en condiciones de medición definida. La incertidumbre corresponde a la desviación estándar convertida en incertidumbre estándar empleando la ecuación 10.

$$S_{estandar} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

- **Evaluación de incertidumbre tipo B**: información obtenida a partir de un certificado de calibración o especificaciones de los instrumentos. Si es el caso de una especificación de un instrumento se lee un error máximo posible o resolución del instrumento y se asume distribución rectangular aplicando la ecuación 11.

$$U_{resolución} = \frac{error\ máximo\ posible}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

Si es el caso de un certificado se lee el error máximo y el factor de cobertura para aplicar la distribución normal según la ecuación 12.

$$U_{\text{deriva}} = \frac{\text{error máximo posible}}{\text{factor de cobertura}} \quad (12)$$

El tercer paso consiste en combinar las diferentes incertidumbres para obtener la incertidumbre estándar combinada sacando la raíz de la suma de los cuadrados de cada incertidumbre y el cuarto paso es la determinación de la incertidumbre expandida, es decir, multiplicar la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de $k = 2$, a fin de entregar un 95% de confianza.

1.3.11 Pruebas de significancia Se usa para averiguar si la diferencia entre dos resultados es significativa o puede explicarse solamente por el efecto de variaciones aleatorias. La diferencia entre los valores comparados a través de las pruebas puede ser por exceso o por defecto; si se evalúan las dos posibilidades, la prueba se denomina de dos colas; este es el caso más común y es la hipótesis alternativa (H_1) la que determina el número de colas. Si la hipótesis alternativa contiene la frase “mayor que” o “menor que”, la prueba es de una-cola. Si la hipótesis alternativa contiene la frase “no es igual que” o “es diferente que”, la prueba es de dos-colas¹³. La hipótesis nula (H_0) implica que no hay diferencia significativa y al realizar la prueba de significancia no se prueba que la hipótesis nula es verdadera, sólo se demuestra que no es falsa³. Es frecuente utilizar pruebas de significancia estadísticas durante el proceso de validación de los métodos analíticos en este sentido, se aplican comúnmente las siguientes²: prueba *t-Student* para identificar errores sistemáticos (sesgo/exactitud), y prueba F-Fisher para identificar errores aleatorios (precisiones).

1.3.11.1 Prueba t-Student Ésta prueba permite comparar las medias de dos grupos de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas. Se procede a determinar el valor *t-Student* calculado, obtenido de la experiencia analítica, y este valor se compara con el

¹³ *Ibíd.*

llamado valor crítico, este valor crítico se obtiene de la tabla de *t-Student* para un determinado porcentaje de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95% de confianza, es decir, un valor α de 0,05). Si no existen diferencias significativas entre 2 grupos, el $t_{\text{calculado}}$ debería ser inferior al $t_{\text{crítico}}^2$.

1.3.11.2 Prueba F-Fisher Cuando se analiza si dos muestras aleatorias independientes proceden de una misma población normalmente distribuida, lo primero que habrá que hacer es comprobar si las dos varianzas v_1 y v_2 son homogéneas. El estadístico F se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{v_1}{v_2} \quad (13)$$

donde: v_1 : varianza del primer grupo de datos, v_2 : varianza del segundo grupo de datos. Cabe recordar que la varianza está definida como el cuadrado de la desviación estándar y que el factor F debe ser un valor mayor o igual a 1, es decir que $v_1 > v_2$.

El $F_{\text{crítico}}$ se encuentra tabulado en bibliografía y depende del nivel de significación y de los grados de libertad. Si el valor de $F_{\text{calculado}}$ es menor el $F_{\text{crítico}}$ no se rechaza la hipótesis nula (H_0).

Si se concluye que las dos varianzas no son significativamente diferentes, hacer el test de *t-Student* es una decisión legítima¹⁴.

1.3.11.3 Análisis de varianza También conocido como ANOVA, es el análisis estadístico en el cual se compara más de dos medias entre sí. Para el caso de una validación donde se utilizan niveles de concentración, la precisión se determina con

¹⁴ Ibíd.

la ayuda del ANOVA¹⁵. El formato general de ingreso de datos para realizar el ANOVA se presenta en la Tabla 32 del anexo E, del cual se pueden plantear tres hipótesis nulas: ninguna diferencia entre las medias de los grupos, ninguna diferencia entre las medias de los bloques y ninguna interacción entre los grupos y los bloques¹⁶. Los cálculos son bastante tediosos y deben realizarse mediante un software de computador¹⁷.

¹⁵ SUÁREZ M., Op. Cit.

¹⁶ COY G. A., BOJACA R. del pilar, and DUQUE M. E., "Estandarización De Métodos Analíticos," IDEAM. 2006.

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

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Validar los parámetros normalizados de dureza total, dureza cálcica, alcalinidad, cloruros, y sulfatos empleadas en el Laboratorio Departamental de Salud Pública para el análisis de agua de consumo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar los parámetros volumétricos de dureza total y cálcica, alcalinidad y cloruros.
- Validar el parámetro turbidimétrico de sulfatos.
- Diseñar un formato de carta control para cada parámetro a validar.

3. ALCANCE

Documentar la verificación de la veracidad de los resultados que se obtiene con los métodos de dureza total y cálcica, alcalinidad, cloruros y sulfatos identificando su principal fuente de incertidumbre.

4. METODOLOGÍA

4.1 ETAPA PRELIMINAR

4.1.1 Equipos y materiales Balones aforados de 100mL, 1L y 2L, Erlenmeyer de 250mL, vasos de precipitado de 250mL y 500mL, probetas 100mL, pipetas aforadas y/o graduadas de 1, 5, 10, 100mL, bureta en vidrio de borosilicato de 25mL, agitador magnético, soporte universal, pinzas para bureta, pera o pipeteador Thermo Scientific, plancha de agitación, balanza analítica, medidor de pH, cabina extractora, estufa, turbidímetro HACH 2100N, cronómetro.

4.1.2 Reactivos Agua destilada desionizada (d.d), solución buffer para dureza total (cloruro de amonio), Solución patrón de Ca 1000 mg/L de CaCO_3 (0,02 N), indicador Negro de Eriocromo T, titulante EDTA 0,02 N (0,01 M), Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1N, indicador Murexida, Cromato de potasio (K_2CrO_4), Nitrato de plata (AgNO_3) 0,0141 M (0,0141 N), solución estándar de cloruro de sodio de 1000 mg/L (NaCl) 0,0141 M (0,0141 N), Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0,05N, ácido clorhídrico, (HCl) 0,1 N y 0,02N, Solución buffer para sulfatos, Cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Merck o de una calidad similar, Solución estándar de sulfato de 1,00 mL = 1000 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$. Cabe realtar que los análitos en cuestión no son materiales certificados sino que son estándares de referencia preparados en el laboratorio, La preparación de los dichos reactivos se describen en el anexo A.

4.1.3. Reconocimiento de cada parámetro a validar

4.1.3.1. Dureza total: se define como la cantidad de iones de calcio y magnesio presentes en la muestra de agua expresados en mgCaCO_3/L . Para calcular la

dureza total se realiza el procedimiento del método volumétrico establecido en el Standard Methods 2340C⁸, y se hace uso de la ecuación 14:

$$[\text{Dureza total}] \frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} = \frac{A \cdot B \cdot C \cdot 1000}{V_m} \quad (14)$$

donde: *A*: Volumen de EDTA gastado en la titulación (mL), *C*: Peso fórmula del CaCO₃ (100 g/mol); 1000: Factor de conversión (mg/g); *V_m*: volumen de muestra titulada (mL) y *B*: Concentración molar de EDTA estandarizado (mg/L) que se calcula realizando el mismo procedimiento usando como muestra una concentración conocida de dureza total, y despejando de la ecuación 14 el factor *B*, este procedimiento se realiza por triplicado.

4.1.3.2. Dureza cálcica: se define como la cantidad de iones de calcio presentes en la muestra de agua expresados en mgCa²⁺/L⁸. Para calcular la dureza cálcica se realiza el procedimiento del método volumétrico establecido en el *Standard Methods* 3500-Ca B⁸, y se hace uso de la ecuación 15:

$$\text{Calcio} \left(\frac{\text{mgCa}^{2+}}{\text{L}} \right) = \text{Dureza cálcica} \left(\frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} \right) \times 0,4008 \quad (15)$$

4.1.3.3. Cloruros: se define como la cantidad de iones de calcio presentes en la muestra de agua expresados en mgCl⁻/L. Para calcular este parámetro fisicoquímico se realiza el procedimiento del método volumétrico establecido en el *Standard Methods* 4500-Cl B⁸ y se hace uso de la ecuación 16:

$$[\text{Cloruros}] \frac{\text{mgCl}^-}{\text{L}} = \frac{(A-B) \times N \times 35450}{V_m} \quad (16)$$

donde, *A* es el Volumen de AgNO₃ gastados para valorar la muestra (mL), *B* es el volumen de AgNO₃ gastado para valorar el blanco, *N* es la normalidad de AgNO₃,

35450 es el peso equivalente del cloruro (mg/eq-g), V_m es el volumen de muestra (mL).

4.1.3.4. Alcalinidad: se define como la capacidad para neutralizar los iones hidronio (H^+) hasta un pH igual o menor a 4,5. Está expresado por la concentración de $mgCaCO_3 /L$. Para calcular la alcalinidad se realiza el procedimiento del método volumétrico establecido en el *Standard Methods* 2320 B⁸, y se hace uso de la ecuación 17:

$$Alcalinidad \left[\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right] = \frac{A \times B \times C \times 1000}{V_m} \quad (17)$$

donde: A = Volumen de ácido gastado hasta pH 4,5, mL; C = Peso equivalente de $CaCO_3$, patrón escogido para la expresión del resultado, 50 g/eq-g; 1000= Factor de conversión, mg/g.; V_m = Volumen de muestra, mL; B = Normalidad del ácido, eq-g/L que se calcula haciendo uso de la ecuación 18.

$$Normalidad = \frac{A \times B}{53,00 \times C} \quad (18)$$

donde: A = Concentración de Na_2CO_3 , g/L; B = ml Na_2CO_3 de titulados; C = ml de ácido gastados en la titulación; 53,00= Peso equivalente de Na_2CO_3 .

4.1.3.5. Sulfatos: se define como la cantidad de iones de sulfatos presentes en la muestra de agua expresados en $mgSO_4^{2-}/L$. Para calcular este parámetro fisicoquímico se realiza el procedimiento del método nefelométrico establecido en el *Standard Methods* 2130 B⁸, y se hace uso de la ecuación 19:

$$Sulfatos \left[\frac{mgSO_4^{2-}}{L} \right] = \left(\frac{(NTU_f - NTU_i) - \text{intercepto}}{\text{Pendiente de la curva}} \right) * FD \quad (19)$$

donde: NTU_f = Turbiedad final; NTU_i = Turbiedad inicial; Intercepto: Intercepto con el eje de las ordenadas; FD = Factor de Dilución

Nota: Para concentraciones entre 48 y 70, diluir 50 a 100, para concentraciones entre 70 y 150 diluir 25 a 100, para concentraciones mayores, usar una alícuota que contenga menos de $[40 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}]^9$.

4.1.4 Lavado de material Se debe enjuagar todo el material con abundante agua del grifo inmediatamente después de vaciado su contenido, sumergir el material en agua con detergente (Extrán neutro o libre de fosfatos). Durante el lavado debe frotarse todas las piezas con un escobillón. Seguidamente, enjuagar el material con agua del grifo, vaciarlos al menos tres veces, enjuagar el material con agua d.d varias veces para eliminar cualquier tipo de residuo, llevar el material de vidrio al horno de secado¹⁸.

4.1.5 Cartas control Se define como un método gráfico para evaluar si un proceso está o no en un estado de control estadístico. Consiste en una línea central (en este caso el promedio de los datos obtenidos) y cuatro pares de líneas límites espaciadas por encima y por debajo de la línea central. Se determinan de la siguiente forma: límite de aviso superior L.A.S= $X_{\text{prom}} + 2*s$; 95% confianza, límite de aviso inferior L.A.I= $X_{\text{prom}} - 2*s$; 95% confianza, límite de control superior L.C.S= $X_{\text{prom}} + 3*s$; 99.7% confianza, límite de control inferior L.C.I= $X_{\text{prom}} - 3*s$; 99.7% confianza. Indican el funcionamiento, satisfactorio o no, de un proceso determinado¹⁹. Se elaboró una carta control para cada parámetro validado con los datos de E.m. de tal manera que se pudiera ver que los valores no sobrepasaran el L.C.I. Los gráficos obtenidos se pueden ver en el Anexo G.

¹⁸ LABORATORIO ANÁLISIS DE AGUAS. Instructivo lavado y manejo de material de vidrio y de uso general, 2016.

¹⁹ VILLAMIZAR VILLABONA M. P., "Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM)," Universidad Industrial de Santander, 2008

4.2 PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN

Se tuvieron en cuenta los lineamientos presentados por el INS y los procedimientos especificados por el IDEAM.

4.2.1 Curvas de calibración Se realizaron dos curvas de calibración por cada método de tal manera que se pudiera calcular el rango de confianza de la recta, utilizando la ecuación 1. Se prepararon diferentes concentraciones de las soluciones patrón para cada parámetro, se empleó un intervalo lineal del método que va desde una concentración de cero tomando 6 concentraciones por debajo del LMP y 6 por encima (sin contar el blanco, ni la concentración máxima permitida). Sin embargo, se rechazaron datos que se encontraban muy alejados de la regresión lineal, máximo dos datos no consecutivos. Los resultados obtenidos para cada parámetro se pueden observar con más detalle en el anexo B.

4.2.1.1. Rango de confianza de la recta: Aplicando el concepto de intervalo de confianza se utilizó la ecuación 1 para los datos de la pendiente (m) y el intercepto con el eje y (L_0) de las curvas de calibración obtenidas en cada parámetro, así pues, el rango de confianza se expresó de la siguiente forma: $m_{\min} < m < m_{\max}$ para la pendiente y $L_{\min} < L_0 < L_{\max}$ para el punto de corte con el eje y . Los valores obtenidos para cada método se encuentran en el anexo B.

4.2.2 Procedimiento de toma de datos Las mediciones realizadas para comparar estadísticamente los datos obtenidos por un analista y el otro deben estar dentro del rango lineal (curva de calibración), este se determina de acuerdo con la matriz de estudio, para este caso es agua de consumo, y dentro de él se plantean los patrones, bajo, medio y alto, que se procesarán en la validación. En total se deben correr un mínimo de 7 ensayos en días diferentes que pueden ser continuos o alternos, con una diferencia máxima de 3 días entre un ensayo y otro (viernes - lunes). Este grupo básico de “muestras” se debe correr mínimo por duplicado para

un total de 16 datos diarios (18, si hay estándares certificados)⁶. En este caso no se contaba con estándares certificados por lo cual se recopilaban 16 datos, pues se analizaron 8 concentraciones diferentes durante 7 días distintos, y el duplicado se realizó en condición de reproducibilidad.

4.2.2.1. Matriz de concentraciones: el grupo de muestras básicas a correr según el IDEAM es: BK, E.b, E.m, E.a, M1, M2, M1Ab, M1Aa, su significado se encuentra en la lista de abreviaturas y se puede ver su valor para cada método en el anexo C.

4.2.3 Evaluación de la exactitud y precisión Para la condición de repetibilidad se realizaron 7 ensayos de cada parámetro a validar con un E.a. y E.b. descrita en la matriz de concentraciones (ver tablas de la 15 a 24 en el anexo C). A estos datos se les calculó el sesgo (S), el porcentaje de recuperación (%R) y el coeficiente de variación (%CV_r). Para la condición de reproducibilidad se tomaron los ensayos realizados los 7 días diferentes de la concentración correspondiente a E.a y E.b. de cada parámetro a validar, (ver tabla 25 y 26 del anexo C). a estos datos se les calculó S, %R, %CV_R. El (S) y el %R fueron evaluados por la prueba *t-Student* mientras que el %CV_r y %CV_R se evaluaron mediante el coeficiente de Horwitz, para ver su condición de aceptabilidad ver las tablas 27 a la 31 del anexo C.

4.2.4 Análisis ANOVA Dentro del tratamiento estadístico de la parte experimental, realizado a la matriz de concentraciones, se busca comparar los resultados obtenidos para las 8 muestras de concentraciones diferentes durante 7 días por cada analista. Para esto se empleó la herramienta de Análisis de datos en Excel y se trabajó con la función “Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo” para un nivel de confianza del 95%. La tabla ANOVA se construyó como se muestra en la tabla 35 ver anexo E.

Las hipótesis nulas formuladas fueron:

- $H_{0\text{-grupos}}$: No existe diferencia significativa entre las medias de los datos obtenidos por los analistas (grupos).
- $H_{0\text{-bloques}}$: No existe diferencia significativa entre ninguna diferencia entre las medias de las concentraciones (bloques).
- $H_{0\text{-interacción}}$: No existe ninguna interacción entre los grupos y los bloques.

Es evidente que la hipótesis nula planteada para los bloques será rechazada debido a que las concentraciones empleadas fueron diferentes. Mientras que no se espera rechazo para las otras dos debido a que se quiere comprobar que el método no se ve afectado por el analista ni por el rango de concentraciones estipulado. El software de Excel arroja una tabla de resultados donde se puede comparar el factor $F_{\text{calculado}}$ con el factor $F_{\text{crítico}}$ para cada hipótesis planteada. Ver anexo F.

4.2.5 Incertidumbre

4.2.5.1. Incertidumbre debido a las curvas de calibración Haciendo uso de las ecuaciones 20, 21 y 22:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 * C_i)]^2}{n-2}} \quad (20)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (21)$$

$$u_{Co} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (22)$$

se calcula incertidumbre estándar relativa por calibración IER_{Co} dividiendo u_{Co} : incertidumbre estándar por calibración entre C_o .

donde: j : índice para el número de medidas para obtener la curva de calibración, i : índice para el número de estándar de calibración, A_j : j medida del volumen gastado para los métodos volumétricos o turbiedad para el método de sulfatos del estándar de calibración i , B_0 : Intercepto de la recta B_1 : pendiente de la recta, C_i : concentración del estándar de calibración, p : número de medidas para determinar C_o , n : número de medidas para la calibración \bar{C} : promedio de las concentraciones de los diferentes estándares de calibración.

4.2.5.2 Incertidumbre expandida de cada parámetro fisicoquímico

- **Incertidumbre por la pesada del reactivo:** se calcula haciendo uso de la ecuación 12 siendo la incertidumbre reportada en la calibración de la balanza analítica del LDSP de 0,0008819g con un factor de cobertura $k=2$. Esta contribución se cuenta dos veces, una por tarar la balanza y la otra por la pesada del reactivo, de esta forma se calcula la incertidumbre combinada ($u_{m\text{ reac}}$), y posteriormente se calcula la incertidumbre estándar relativa por la pesada del reactivo (IER_{pesada}) como el cociente de la incertidumbre combinada y la masa del reactivo que se pesa²⁰.
- **Incertidumbre peso fórmula del reactivo:** esta contribución es reportada por la IUPAC con la incertidumbre estándar de los pesos atómicos de cada elemento presentes en cada uno de los reactivos, ver tabla 46 del anexo H. Esta incertidumbre se toma como si se asemejara a una distribución rectangular y se multiplica por el número de átomos presentes en el reactivo. Se calcula la incertidumbre combinada por medio de la raíz de la suma de los cuadrados de la incertidumbre estándar calculada. Seguidamente se calcula la incertidumbre estándar relativa por el peso fórmula del reactivo ($IER_{\text{p fórmula}}$) como el cociente entre la incertidumbre combinada y el peso fórmula de dicho reactivo⁷.

²⁰ VILLAMIZAR VILLABONA M. P., Op. Cit.

- **Incertidumbre por material volumétrico utilizado:** se tienen en cuenta tres fuentes de incertidumbre para el material volumétrico usado:
 - ✓ Temperatura: se toma como una distribución rectangular, donde la fuente de incertidumbre es la multiplicación del volumen del material utilizado en mL por la temperatura a la cual varía el lugar donde se está realizando el procedimiento y por el coeficiente de expansión para el líquido, para el agua este valor es de $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
 - ✓ Incertidumbre reportada por el fabricante para el material volumétrico, se considera una distribución rectangular.
 - ✓ Repetibilidad: es la incertidumbre debida al llenado. Se tomaron 3 medidas del peso del volumen de aforo de cada material y con la densidad del agua se calcula el verdadero volumen obtenido. La desviación estándar de estos valores es la incertidumbre por repetibilidad.

Se calcula la incertidumbre combinada y luego la incertidumbre estándar relativa IER_V , siendo esta el cociente entre la combinada y el volumen de cada material.

Teniendo en cuenta todas estas incertidumbres estándar relativas se calcula la incertidumbre combinada entre ellas y se divide por la concentración de la solución preparada para calcular la incertidumbre estándar relativa por la preparación del reactivo ($IER_{prep.react}$). Así mismo se calculan las demás fuentes de incertidumbre debidas por el material volumétrico utilizado, como lo son: $u_{(vol. X titul)}$, $u_{(vol. X valor)}$, $u_{(vol. Muestra analizado)}$, $u_{(vol. Muestra val)}$, donde x depende del titulante utilizado según cada método, su significado se encuentra en la lista de abreviaturas.

- **Incertidumbre por reproducibilidad y valoración del titulante:** se calcula como una incertidumbre tipo A.

Para calcular la incertidumbre global combinada se suman los cuadrados de todas las incertidumbres estándares relativas (curva de calibración, preparación de cada

reactivo, reproducibilidad, valoración del titulante, volumen de la muestra valorada y analizada) y se toma el valor de la raíz de este valor, y se calcula la incertidumbre expandida (U).

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se calculó LOQ como se indica en la ecuación 3, para los 14 datos correspondientes a la concentración BK en los 7 días, los resultados se muestran en la tabla 1, donde se observa que el método de sulfatos es el que mejor detecta concentraciones más pequeñas cercanas al blanco y el método de cloruros es el que menos detecta concentraciones mínimas cercanas al blanco, a pesar de esto en todos los métodos el LOD es menor que el LMP/10, por lo tanto, se les considera como un valor aceptable.

Tabla 1. Cálculo del límite de cuantificación de cada uno de los métodos

LOTE	D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS
1	3,26	0,00	10,31	0,66	0,14
2	4,90	0,00	9,52	0,99	0,15
3	4,90	0,00	7,14	0,66	0,14
4	4,90	0,00	9,52	0,33	0,14
5	4,08	0,00	11,90	0,33	0,11
6	4,08	0,00	8,73	0,66	0,15
7	3,26	1,28	7,93	0,66	0,13
8	4,90	0,00	10,31	2,73	0,11
9	4,90	0,00	11,90	2,05	0,17
10	5,71	0,00	7,14	0,68	0,14
11	4,08	0,00	7,14	1,36	0,16
12	4,90	0,00	11,90	0,34	0,42
13	5,71	0,00	8,73	0,68	0,23
14	3,26	1,28	7,93	0,68	0,14
MEDIA	4,49	0,18	9,29	0,92	0,17
S	0,83	0,47	1,77	0,69	0,08
LOQ	12,81	4,84	27,02	7,83	0,94
LOD	6,98	1,58	14,61	2,99	0,40
LMP/10	30,00	6,00	25,00	20,00	20,00

La precisión en término del %CV de repetibilidad y reproducibilidad, calculada como se expresa en la ecuación 4, para los 14 datos obtenidos se puede ver en la tabla 2. Se encontró que los métodos presentan menor precisión para las concentraciones de E.b. que para las E.a. lo cual se ve reflejado en el aumento de la incertidumbre para las bajas concentraciones calculadas para las curvas de calibración como se puede observar en las tablas de la 42 a la 46 del anexo H.

Tabla 2. Resultado de precisiones de cada método

	Nivel de concentración	D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS
PRECISIÓN: %CV _{Ri}	bajo	11,67	10,82	14,54	14,27	14,63
	alto	3,25	9,16	3,59	6,72	15,71
PRECISIÓN: %CV _{ri}	bajo	2,67	6,28	2,32	1,41	1,74
	alto	1,69	2,38	1,28	1,05	0,34

La precisión fue evaluada con respecto al coeficiente de variación de Horwitz de la ecuación 9. Debido a que los resultados obtenidos en la tabla 2 son menores que el coeficiente de variación de Horwitz de la tabla 3 se tiene un valor aceptable en la precisión.

Tabla 3. Cálculo del coeficiente de variación de Horwitz para cada método

		Nivel de concentración	D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS
Reproducibilidad	(2/3)%CV _h =	bajo	15,43	12,11	15,02	14,52	15,02
	(2/3)%CV _h =	alto	19,35	15,19	18,83	18,21	18,83
Repetibilidad	(1/2)%CV _h =	bajo	11,57	9,08	11,26	10,89	11,26
	(1/2)%CV _h =	alto	14,52	11,39	14,12	13,66	14,12

La exactitud fue calculada con la ecuación 5 y 7, para los 14 datos de cada concentración y al igual que la precisión se observó que a menor concentración el método es menos exacto, a excepción del método para determinar sulfatos donde se observó lo contrario, como se puede ver en la tabla 4, esto debido a que a concentraciones mayores se tenía que realizar una dilución y este procedimiento genera mayor error debido a que el agua destilada presenta metales, pues al medir su conductividad esta se encontraba entre 0,7 y 1,2 microsiemens.

El porcentaje de recuperación mayor o menor al 100% indica que el método está detectando una cantidad de analito por encima o por debajo, respectivamente, de la concentración preparada, por lo tanto, un valor cercano al 100% es más exacto.

Tabla 4. Cálculo de la exactitud para cada método

	Nivel de concentración	D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS
EXACTITUD: SESGO	bajo	7,73	0,45	5,71	0,92	4,83
	alto	4,87	0,00	0,00	0,14	50,44
EXACTITUD: % RECUPERACIÓN	bajo	105,40	102,20	92,83	112,00	90,00
	bajo	100,14	99,66	95,87	99,41	80,35

Estos resultados fueron evaluados con la prueba *t-Student* para determinar qué tan alejado se encontraba el dato calculado con el de referencia y no se encontró diferencia significativa en los datos de los métodos de dureza total, cálcica, cloruros y alcalinidad, debido a que para estos datos el $t_{\text{calculado}}$ es menor que el $t_{\text{crítico}}$ (ver tabla 5) que es de 2,16 para una prueba de dos colas con $\alpha/2=0,025$ y $v-1=13$, por lo tanto, los datos obtenidos presentan exactitud aceptable.

Tabla 5. $t_{\text{calculado}}$ para cada método

	Nivel de concentración	$t_{\text{calculado}}$				
		D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS
EXACTITUD: SESGO	bajo	0,26	0,09	0,19	0,04	0,20
	alto	0,15	0,00	0,00	0,00	2,42
EXACTITUD: % RECUPERACIÓN	bajo	0,11	0,05	0,11	0,20	0,20
	bajo	0,01	0,01	0,30	0,02	2,42

La exactitud de los datos medidos en el método de sulfatos fue inaceptable para concentraciones altas según el criterio *t-Student*, pues como se observa en la tabla 5 el valor $t_{\text{calculado}}$ es mayor que el $t_{\text{crítico}}$. Estos datos presentan un alto grado de error, pues se obtuvo que para concentraciones grandes el error absoluto o sesgo es de 30,88 [mgSO₄²⁻/L] para la concentración de 125 [mgSO₄²⁻/L] y 50,44 [mgSO₄²⁻/L] para la concentración de 225 [mgSO₄²⁻/L], mientras que para concentraciones menores como la de 50 [mgSO₄²⁻/L] el sesgo es de 4,83 [mgSO₄²⁻/L], valor que se considera aceptable.

Se considera que para el análisis de concentraciones de sulfatos por encima de 50 [mgSO₄²⁻/L], en las que dichas muestras deben ser diluidas, se presenta alto grado de interferencia debido a que, como se observa en el anexo C, la concentraciones

de metales en el BK o agua destilada con la que se realizan las diluciones no eran totalmente cero, y estas pequeñas concentraciones afectan la selectividad de la reacción de los iones sulfatos con el cloruro de bario que se agrega en el análisis y esto genera una lectura errónea del turbidímetro.

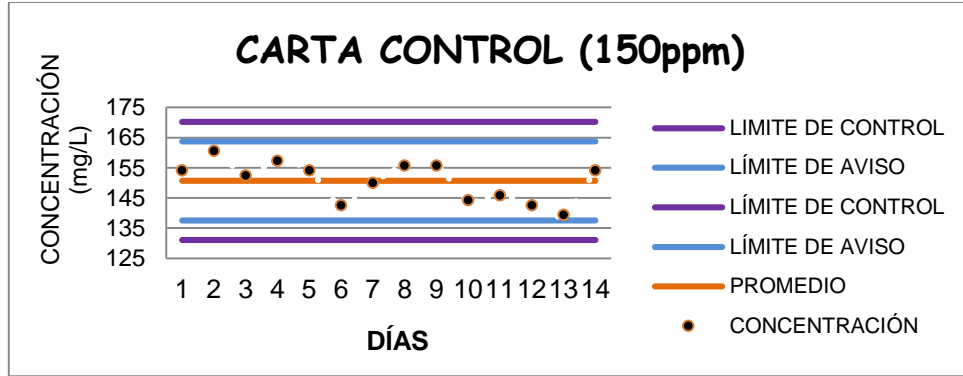
Del análisis ANOVA se rechazó la hipótesis alternativa planteada para la comparación de medias obtenidas por cada analista y su interacción con las concentraciones empleadas, para todos los parámetros implicados, es decir que los resultados obtenidos no varían si se cambia de analista y tampoco si se varían las concentraciones dentro del rango lineal de trabajo, debido a que el $F_{\text{calculado}}$ es menor que el $F_{\text{crítico}}$, como se observa en la tabla 6. En el anexo F se presentan los demás resultados proporcionados por el Software.

Tabla 6. F calculado arrojado por el Software para cada método

	$F_{\text{calculado}}$					$F_{\text{crítico}}$
	D. TOTAL	D. CÁLCICA	CLORUROS	ALCALINIDAD	SULFATOS	
COLUMNAS	2,83	1,80	2,29	3,75	0,58	3,94
INTERACCIÓN	1,00	0,84	1,94	0,84	0,11	2,11

En las cartas control (ver anexo G) se observa que no existen datos anómalos para ningún método, debido a que se encuentran bajo los límites establecidos. Un ejemplo de una carta de control para la dureza total se muestra en la figura 1. Los datos obtenidos para dureza total se encuentran bajo los límites de aviso y de control. Al no salirse de estos, no existe un dato anómalo para este procedimiento y por tanto todos los datos son válidos. Así mismo, se comportan los datos obtenidos de los demás parámetros fisicoquímicos analizados (ver anexo G).

Figura 1. Carta control para dureza total



La incertidumbre fue calculada para tres niveles de concentración: alto, medio y bajo para cada curva de calibración, observándose que dicha incertidumbre disminuía proporcionalmente con el aumento de la concentración, ver tabla 7.

Tabla 7. Incertidumbre debida a la curva de calibración para dureza total

CONCENTRACIÓN (mg/L)	5	150	300
u_{co}	6,07	6,08	6,08
IER_{co}	1,21	0,04	0,02

Esto mismo sucedió con los demás parámetros fisicoquímicos analizados, para ver los demás resultados consultar las tablas de la 41 a la 45 del anexo H. Además, se calculó la incertidumbre del método para una concentración media de cada parámetro, identificando sus respectivas fuentes de incertidumbre como se observa en la tabla 8. La mayor fuente de incertidumbre es debida a la reproducibilidad con valores de 1,74; 0,55; 0,65; 0,42; 1,77 [mg/L] para dureza total, dureza cálcica, cloruros, alcalinidad y sulfatos, respectivamente, y las menores fuentes de incertidumbre son debidas a la valoración del titulante y al volumen del mismo gastado en la titulación. Esto mismo sucede en los demás parámetros fisicoquímicos analizados.

Tabla 8. Resultados fuentes de incertidumbre estándar relativa para la dureza total

DUREZA TOTAL										
Unidad	Reactivo	IER _(pesada)	U _(FF)	IER _(p.fórmula)	U _(prep. react)	IER _(prep. react)	U _(repro)	U _(val. EDTA)	U _(v. Muestra val)	0,0103
mg	16900 NH ₄ Cl	0,0000	0,0081	0,0002	0,0278	0,0278	155,07	9,40	U _(v. EDTA valor)	0,0013
mg	1179 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,0005	0,0117	0,0000			155,07	9,80	U _(v. Muestra an)	0,0103
mg	644 MgCl ₂	0,0010	0,0162	0,0002			143,65	9,30	U _(v. EDTA titul)	0,0013
mL	143 NH ₄ OH						145,28	9,60		
mL	300 H ₂ O						142,01	9,40		
							138,75	8,70		
mg	1000 CaCO ₃	0,0006	0,0026	0,0000	0,0000	0,0007	153,44	9,15		
mL	1000 H ₂ O						153,44	9,50		
							159,97	9,50		
mg	500 C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	0,0012	0,0252	0,0001	0,0012	0,0012	151,81	8,80		
mg	100000 C ₆ H ₁₅ NO ₃	0,0000	0,0070	0,0000			156,70	8,90		
							153,44	8,70		
mg	3723 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,0002	0,0117	0,0000	0,0000	0,0004	142,01	8,50		
mL	1000 H ₂ O						149,36	9,40		
							6,52	0,40		
mg	40000 NaOH	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0004	1,74	0,11		
mL	1000 H ₂ O									

En la tabla 9 se puede observar el resultado de la incertidumbre estándar combinada y expandida para la dureza total. Se obtuvo para una concentración preparada de 150 [mgCaCO₃/L] para dureza total, una incertidumbre de 3,49[mgCaCO₃/L].

Así mismo se calculó la incertidumbre para los demás parámetros fisicoquímicos, siendo sus resultados los siguientes: 30,00 ± 1,14 [mgCa²⁺/L] para dureza cálcica, 124,35 ± 1,31 [mgCl⁻/L] para cloruros, 97,87 ± 0,84 [mgCaCO₃/L] para alcalinidad y finalmente para sulfatos se obtuvo 45,17 ± 3,54 [mg SO₄²⁻/L], para más detalles consultar tablas de la 47 a la 56 del anexo H.

Tabla 9. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza total.

RESULTADOS	
U _(comb)	U
1,7452	3,4905
DUREZA TOTAL 145,88 ± 3,49	

5. CONCLUSIONES

La validación se llevó a cabo con éxito para los parámetros de dureza total, dureza cálcica, cloruros y alcalinidad con los respectivos cálculos ubicados dentro del criterio de aceptación lo que implica que los datos obtenidos son exactos, precisos y no dependen del analista que los realiza, es decir, que los resultados son confiables y los métodos empleados tiene alto grado de selectividad por lo tanto dichos parámetros fisicoquímicos fueron validados y se acepta su validación.

Las cartas control permitieron observar el comportamiento que presenta cada parámetro a través del tiempo, para la realización de correcciones del proceso por datos que no se encontraban en los límites establecidos.

El método de sulfatos por el método nefelométrico está validado para concentraciones menores a 50 [mgSO₄²⁻/L] pues a concentraciones mayores este método presenta bastante interferencia y no se acepta debido a su poca exactitud y selectividad.

BIBLIOGRAFÍA

COY G. A., BOJACA R. del pilar, and DUQUE M. E., “Estandarización De Métodos Analíticos,” IDEAM. 2006.

LABORATORIO ANÁLISIS DE AGUAS. Instructivo lavado y manejo de material de vidrio y de uso general, 2016.

LONDOÑO A., G. I. GIRALDO, and GUTIÉRREZ Á. A., “Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua,” Environment International, vol. 1, no. 1. Universidad Nacional de Colombia, pp. 1–149, 2010.

RUBIO, E., FILLAT, J. C., & MARTÍNEZ, T. Análisis de la varianza. In Estadística para administración y economía (Vol. 30, pp. 2049–2056). 1986 Recuperado de: <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,” 2010, Instituto de Salud Pública de Chile.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association, American Water World Association, Water Pollution Control Federation, 20 ed., New York, 1998.

SUÁREZ M., “Validación de métodos analíticos para la determinación de hierro, sulfatos, turbiedad, dureza total y cálcica en muestras de aguas claras y residuales,” Escuela Politécnico Nacional, 2012.

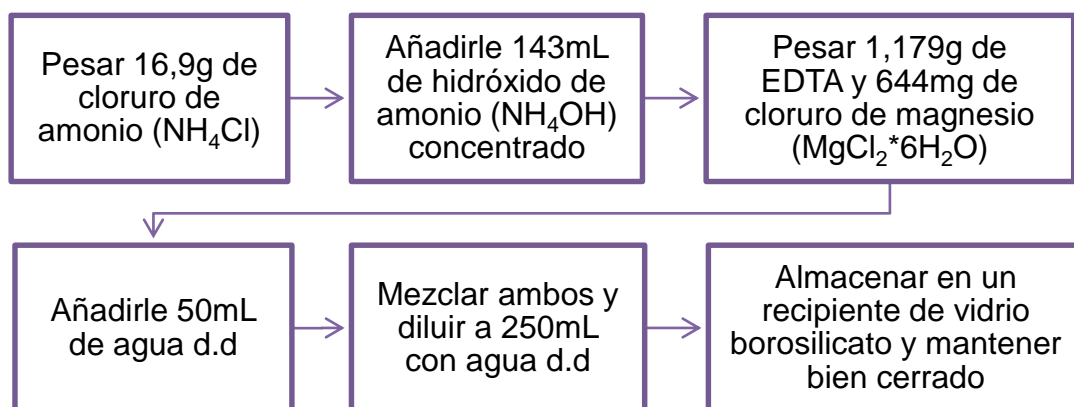
URIBE CAPUTI J. C., CHACÓN DE MENDIETA L., and PORTILLA RODRÍGUEZ V. E., “Actividades y resultados del Laboratorio Departamental de Salud Pública,” Obs. Salud Pública Santander, vol. 1, pp. 1–20, 2012. Sitio web: https://web.observatorio.co/publicaciones/informe_a%C3%B1o2011_idsp.pdf

VILLAMIZAR VILLABONA M. P., “Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM),” Universidad Industrial de Santander, 2008.

ANEXOS

ANEXO A. Preparación de reactivos a utilizar

Figura 2. Preparación de solución buffer para dureza total.



Nota: La solución es estable por un mes

Figura 3. Preparación de solución patrón de Ca, 1000 mg/L de CaCO₃ (0,02N).

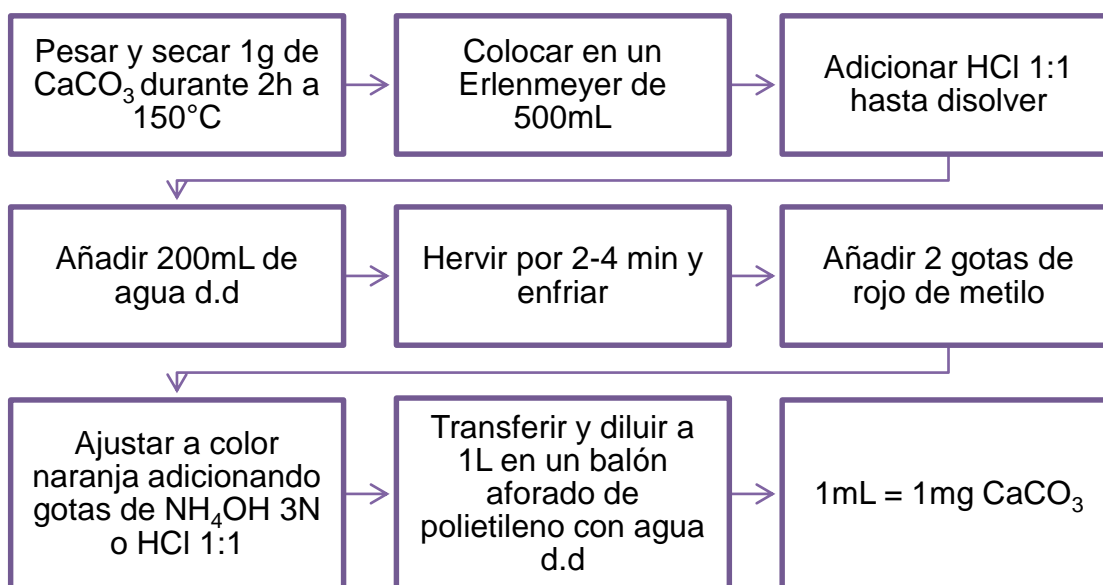


Figura 4. Preparación de indicador Negro de Eriocromo T.

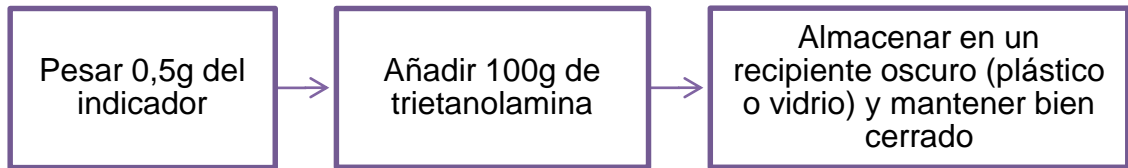


Figura 5. Preparación de titulante EDTA 0,02N (0,01M)

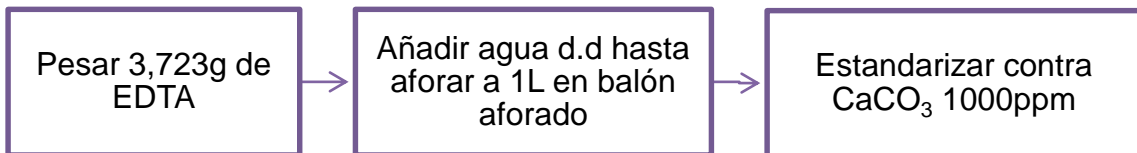


Figura 6. Preparación de Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1N.

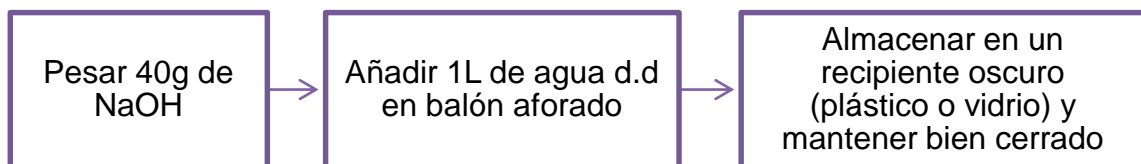


Figura 7. Preparación de indicador Murexida.

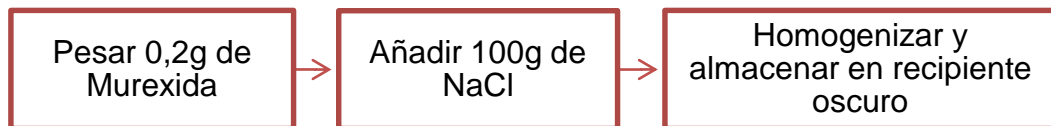


Figura 8. Preparación de Cromato de potasio (K₂CrO₄).



Figura 9. Preparación de Nitrato de plata (AgNO_3) 0,0141 M (0,0141N).

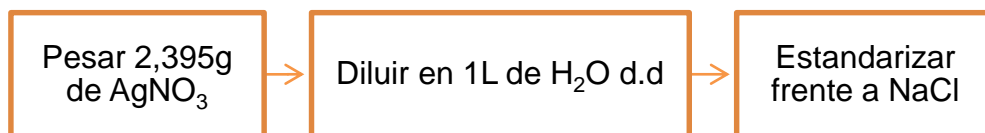


Figura 10. Preparación de solución estándar de cloruro de sodio de 1000 mg/L (NaCl) 0,0141 M (0,0141 N).

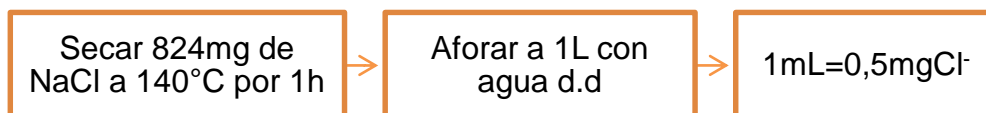


Figura 11. Preparación de Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0,05N.

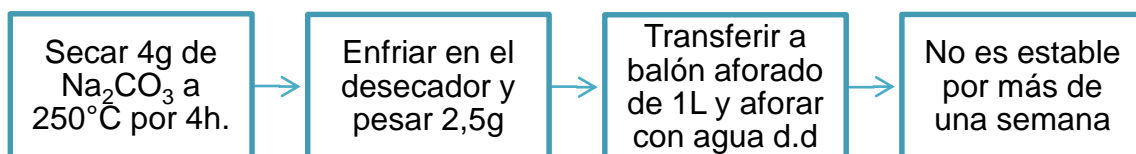


Figura 12. Preparación de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N.

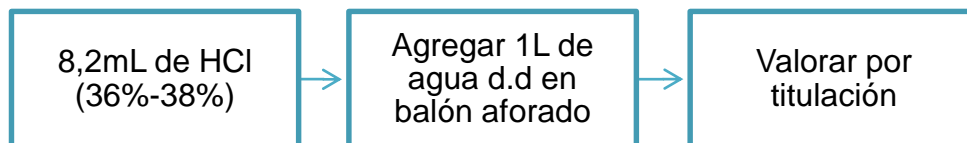


Figura 13. Preparación de ácido clorhídrico (HCl) 0,02N.



Figura 14. Valoración por titulación del ácido 0,02N.

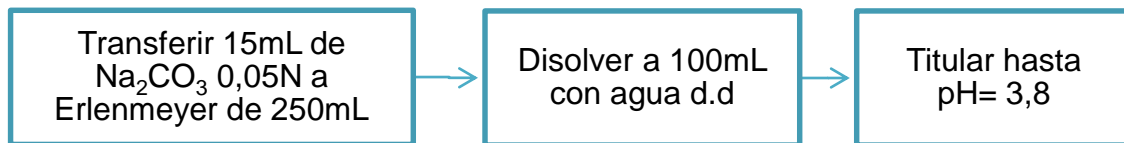


Figura 15. Preparación de solución buffer para sulfatos.

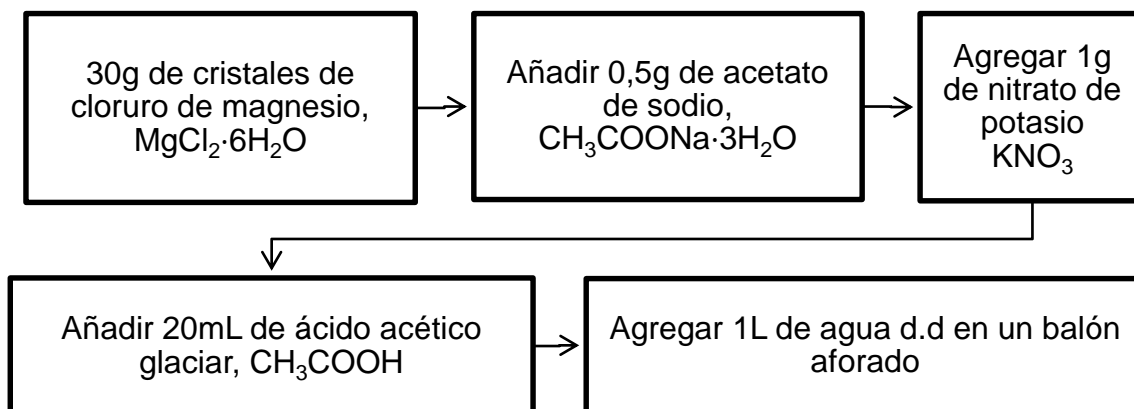
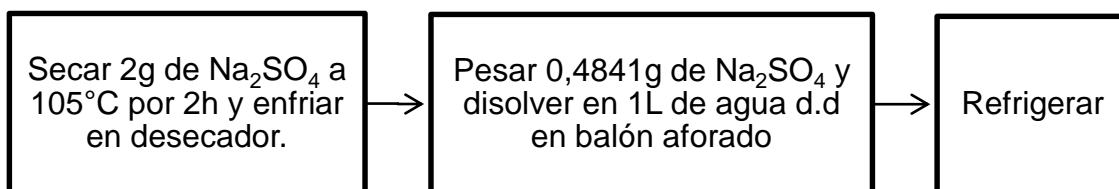


Figura 16. Preparación de solución estándar de sulfato de 1mL = 1000 µg SO₄²⁻



ANEXO B. Curvas de calibración para cada parámetro

(Subrayado en rojo el límite máximo permitido LMP)

Tabla 10. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de dureza total.

Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación 1	Volumen de EDTA gastado en la titulación 2
0	0	0,2	0,2
5	0,5	0,6	0,55
50	5	2,4	2
100	10	3,6	3,5
150	15	5	5
200	20	6,85	6,85
250	25	8,5	8,35
300	30	10,2	10,2
330	33	11,25	10,8
350	35	12	11,4
400	40	14	12,85
420	42	15,1	13,85
450	45	16,1	14,2
500	50	16,7	15,7

Figura 17. Curva de calibración de dureza total, con todas las concentraciones.

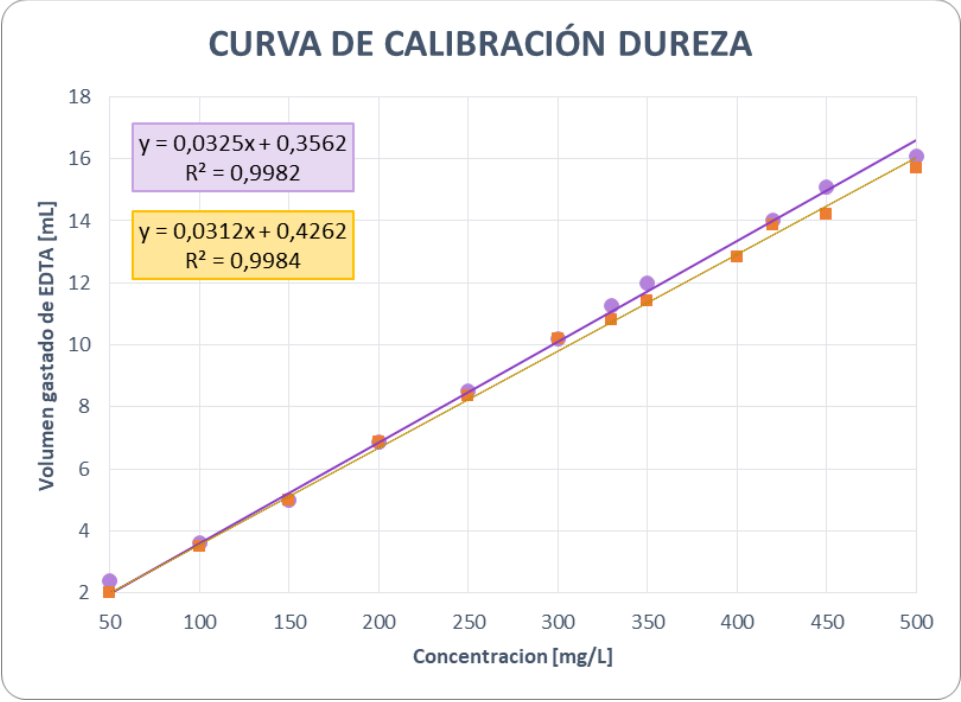
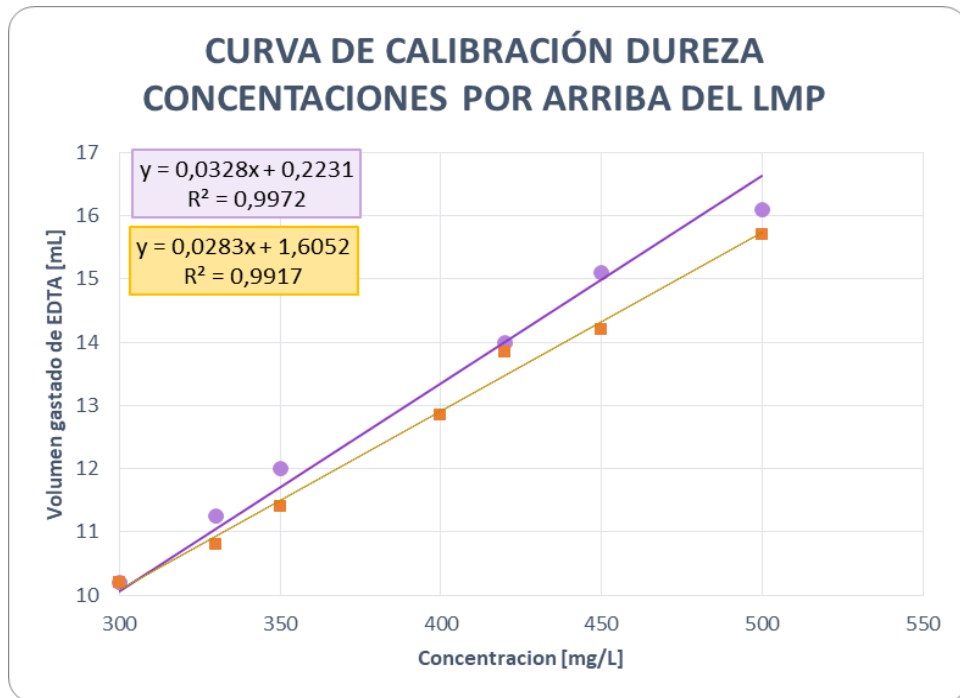


Figura 18. Curva de calibración de dureza total concentraciones por arriba del límite máximo permitido.



Rango de confianza de la recta de dureza total.

$$0,0305 < m < 0,0334$$

$$0,3546 < L_0 < 0,4494$$

Tabla 11. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de dureza cálcica.

Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación 1	Volumen de EDTA gastado en la titulación 2
0	0	0	0
5	0,5	0,5	0,5
15	1,5	1,4	1,2
20	2	1,8	1,6
30	3	2,7	2,4
40	4	3,5	3,1
60	6	4,9	4,3
80	8	5,8	5,4
90	9	6,4	5,8
100	10	6,8	6,3
110	11	7,7	6,8
120	12	8,3	7,5

Figura 19. Curva de calibración de dureza cálcica con todas las concentraciones.

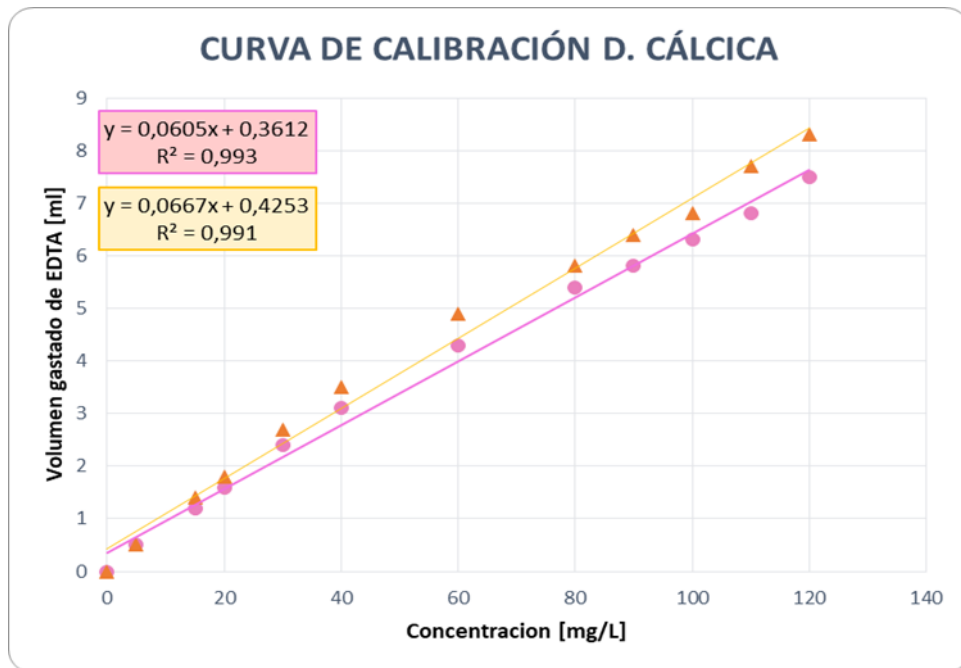
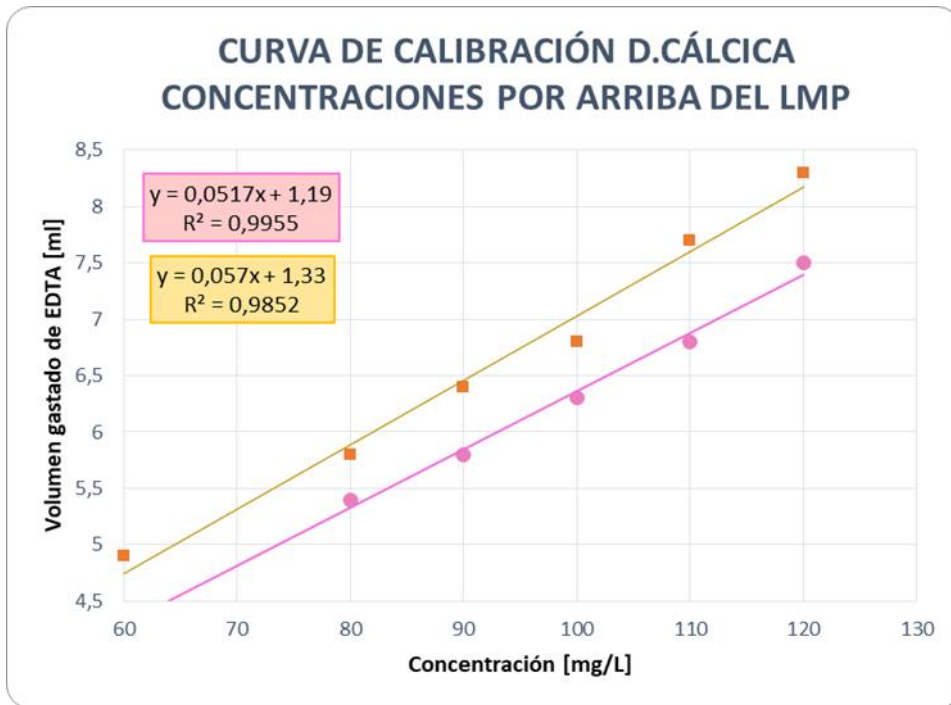


Figura 20. Curva de calibración de dureza cálcica con las concentraciones por arriba del límite máximo permitido.



Rango de confianza de la recta de dureza cálcica.

$$0,0644 < m < 0,0770$$

$$0,1732 < L_0 < 0,2932$$

Tabla 12. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de cloruros.

Concentración en mg/L de Cl ¹⁻	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación 1	Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación 2
0	0,0	1,4	2
5	0,6	2,8	2,6
10	1,2	3,4	3,2
50	6,1	8	7,8
100	12,1	12,2	11,8
150	18,2	20	19,8
200	24,3	25,8	26,4
250	30,3	31,9	31,9
280	34,0	36,2	36
300	36,4	39,8	39,2
330	40,0	44,2	43
370	44,9	48,2	47,6
400	48,5	52,2	52
430	52,2	56,6	55,2

Figura 21. Curva de calibración de cloruros con todas las concentraciones.

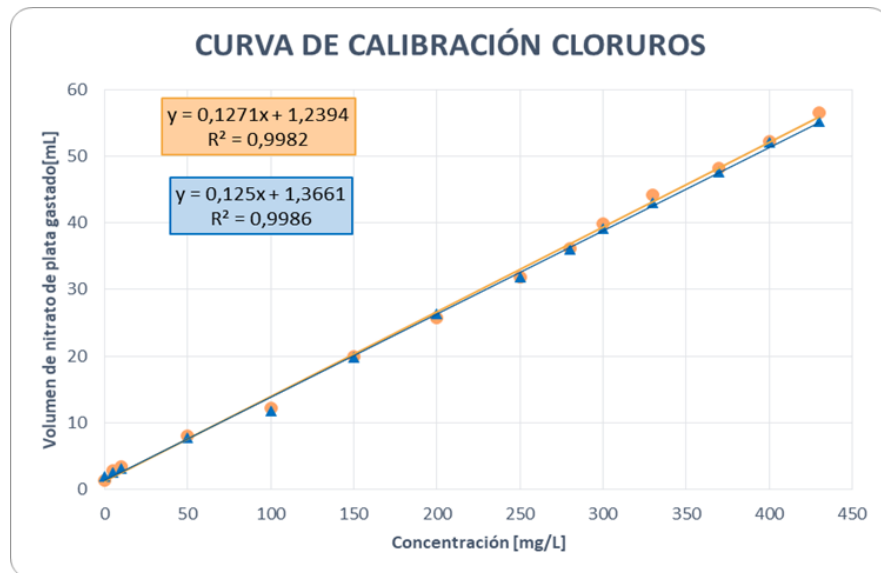
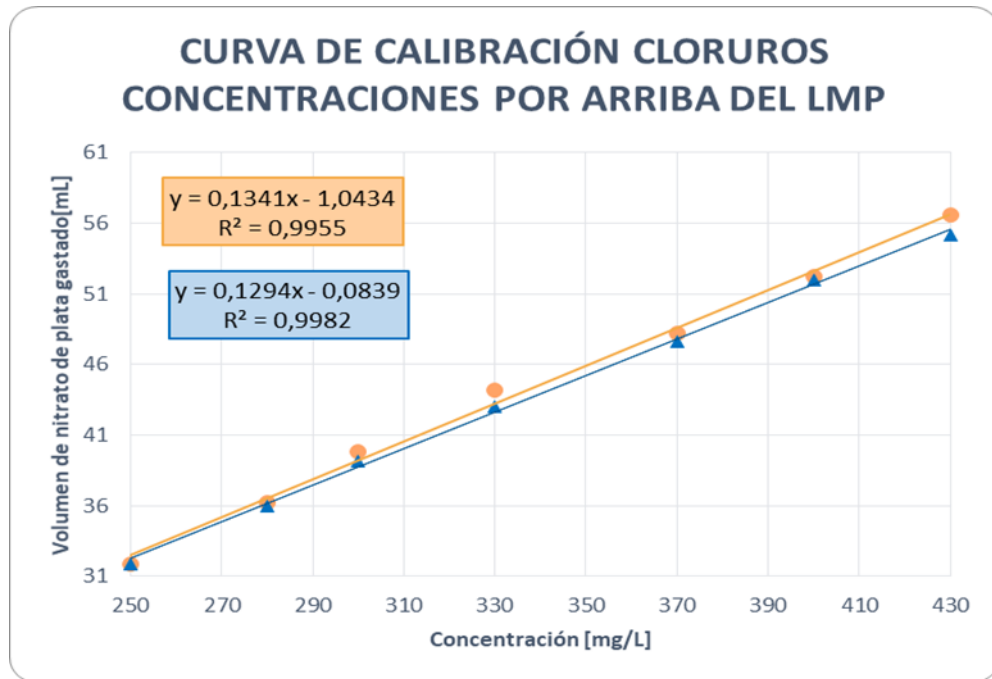


Figura 22. Curva de calibración de cloruros con las concentraciones por arriba del límite máximo permitido.



Rango de confianza de la recta de cloruros.

$$0,1240 < m < 0,1281$$

$$1,1786 < L_0 < 1,4269$$

Tabla 13. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de alcalinidad.

Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen [ml] de ácido clorhídrico gastado en la titulación 1	Volumen [ml] de ácido clorhídrico gastado en la titulación 2
0	0	0	0
5	0,2	0,8	0,85
10	0,4	1	0,95
20	0,8	1,4	1,5
50	2	4,4	4,3
100	4	7,4	7,6
150	6	10	9,8
200	8	13,9	13,9
230	9,2	16,2	15,4
250	10	17,2	17,5
280	11,2	19,1	19
300	12	20,8	21
350	14	25	24,8
400	16	29,1	28,4

Figura 23. Curva de calibración de alcalinidad con todas las concentraciones.

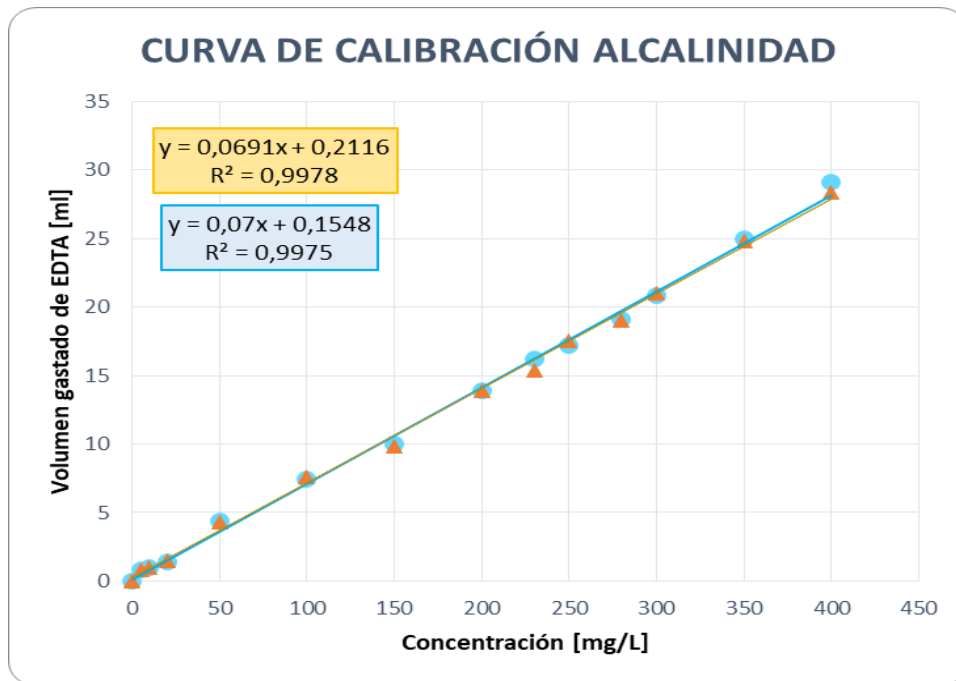
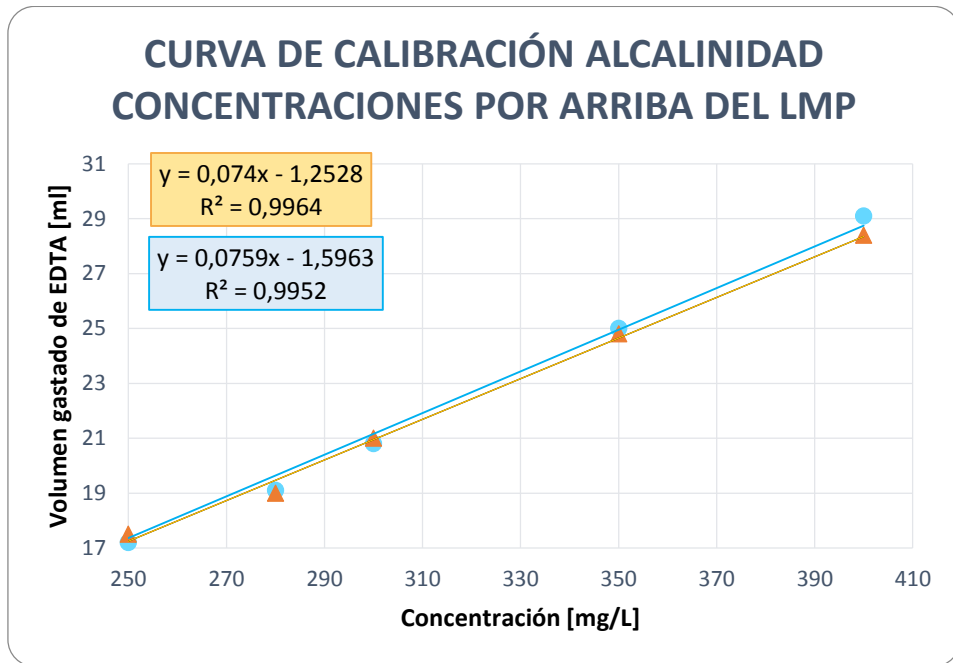


Figura 24. Curva de calibración de alcalinidad con las concentraciones por encima del límite máximo permitido.



Rango de confianza de la recta de alcalinidad.

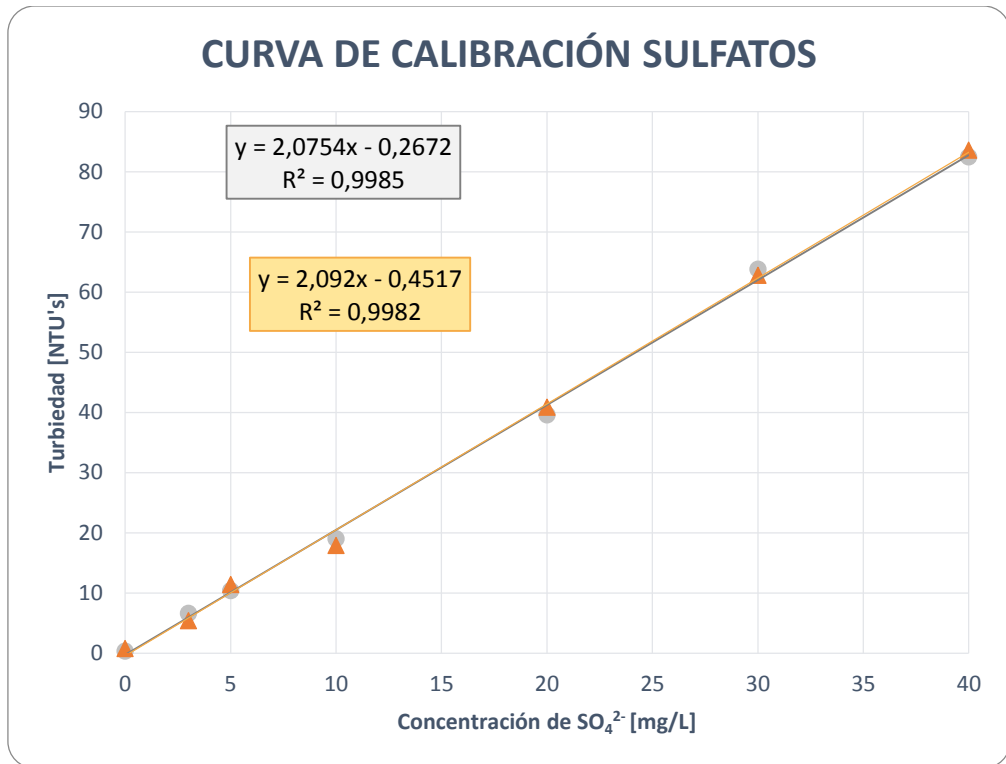
$0,0687 < m < 0,0704$

$0,1276 < L_0 < 0,2389$

Tabla 14. Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración de sulfatos.

Concentración en mg/L de SO_4^{-2}	Alicuota de estándar de 1000ppm (mL)	Turbiedad inicial	Turbiedad final 1	Turbiedad final 2
0	0	0,33	0,36	0,76
3	0,3	0,31	6,61	5,41
5	0,5	0,25	10,4	11,4
10	1	0,27	19	17,9
20	2	0,33	39,6	40,9
30	3	0,32	63,8	62,8
40	4	0,31	82,5	83,6

Figura 25. Curva de calibración de sulfatos con todas las concentraciones.



Rango de confianza de la recta.

$$0,0305 < m < 0,0334$$

$$-0,5403 < L_0 < 0,178$$

ANEXO C. Matriz de concentraciones para cada parámetro (Repetibilidad y reproducibilidad)

Tabla 15. Matriz de concentraciones para dureza total analista 1.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA DUREZA TOTAL JENIFFER									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0,2	0,3	0,3	0,3	0,25	0,25	0,2
E.b.	60	6	4	4,2	3,9	3,1	4,9	3,85	4,05
E.m.	150	15	9,4	9,8	9,3	9,6	9,4	8,7	9,15
E.a.	270	27	17	16,5	16,5	16,4	16,4	16,7	17,8
M1	agua brisa	0	1,8	1,6	1,4	1,4	1,9	1,9	1,4
M2	llave	0	4	3,4	2,7	3,3	3,3	3	3,2
M1Ab	agua brisa+30	3	1,9	1,8	1,8	1,7	2,5	2,1	1,9
M1Aa	agua brisa+180	18	6,2	6,3	6,2	6,6	6,6	6,3	6,3

Tabla 16. Matriz de concentraciones para dureza total analista 2.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA DUREZA TOTAL AURA									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0,3	0,3	0,35	0,25	0,3	0,35	0,2
E.b.	60	6	4,5	4,3	4,29	3,5	4,9	4,3	4,3
E.m.	150	15	9,5	9,5	8,8	8,9	8,7	8,5	9,4
E.a.	270	27	17,6	17	17,2	16	16,75	16,3	17,6
M1	agua brisa	0	1,9	1,7	1,5	1,6	2,2	1,6	2
M2	llave	0	4,1	3,7	2,8	2,9	3,1	2,8	3,6
M1Ab	agua brisa+30	3	2,2	2,3	2,1	2	2,3	2,6	2,2
M1Aa	agua brisa+180	18	6,2	6,5	6,2	6,5	7	6,9	7,2

Tabla 17. Matriz de concentraciones para dureza cálcica analista 1.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA DUREZA CÁLCICA JENIFFER									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1
E.b.	12	1,2	0,9	1	1	1	0,85	0,8	1
E.m.	30	3	2,5	2,3	2,3	2,3	2,4	2,4	2,5
E.a.	54	5,4	4,2	4,4	4,5	4,3	4,3	3,5	4,4
M1	agua brisa	0	0,9	1	1	1,1	1	1	1,2
M2	llave	0	1,9	2	2	2	1,9	2	1,9
M1Ab	agua brisa+6	0,6	0,7	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	1
M1Aa	agua brisa+36	3,6	2	2	2	2	1,6	1,7	2,1

Tabla 18. Matriz de concentraciones para dureza cálcica analista 2.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA DUREZA CÁLCICA AURA									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de EDTA gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1
E.b.	12	1,2	1	1	1,2	1,1	0,85	0,9	1
E.m.	30	3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,1	1,9
E.a.	54	5,4	4,4	4,6	4,4	4,4	4,5	3,7	3,4
M1	agua brisa	0	1	1,1	1,2	1,2	1,1	1	1,3
M2	llave	0	2,2	2,3	2,4	2,2	1,9	2,2	1,8
M1Ab	agua brisa+6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9
M1Aa	agua brisa+36	3,6	2,1	2	2,3	2,85	1,7	1,8	1,9

Tabla 19. Matriz de concentraciones para cloruros analista 1.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA CLORUROS JENIFFER									
Matriz	Concentración en mg/L de Cl ⁻	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0,0	2,2	2,1	1,5	2,1	2,4	1,7	1,9
E.b.	50	6,1	7,6	8,6	8,1	7,6	7,4	7,8	7
E.m.	125	15,2	16,5	16,4	16	16,5	17,2	16,5	16,2
E.a.	225	27,3	29	30,9	29	28,9	29,6	28,5	28,4
M1	agua brisa	0,0	5,5	5,8	5,5	5,8	5,5	6,9	6
M2	llave	0,0	2,8	3,1	3,2	3	2,4	2,1	2,7
M1Ab	agua brisa+25	3,0	6,4	5,5	5,5	5,7	5,9	4,9	4,9
M1Aa	agua brisa+150	18,2	13,7	12,9	14,7	14,9	14,3	14	13,6

Tabla 20. Matriz de concentraciones para cloruros analista 2.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA CLORUROS AURA									
Matriz	Concentración en mg/L de Cl ⁻	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0,0	2,2	2,4	1,8	1,8	2,4	2	1,9
E.b.	50	6,1	7,4	8,8	10	7,5	7,5	7,3	7
E.m.	125	15,2	16,9	16,4	16,5	16,3	16,5	16,2	16,2
E.a.	225	27,3	28,8	28,8	31	28,3	28,6	28,6	28,1
M1	agua brisa	0,0	5,1	6,3	5,9	7,4	6,2	5,7	5,6
M2	llave	0,0	2,5	3,4	2,7	4,9	2,7	2,4	2,3
M1Ab	agua brisa+25	3,0	5,8	6,9	5,3	5,6	4,9	4,4	4,3
M1Aa	agua brisa+150	18,2	13,9	15,2	13,7	14,2	14,1	13,3	13,8

Tabla 21. Matriz de concentraciones para alcalinidad analista 1.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA ALCALINIDAD JENIFFER									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen [ml] de ácido clorhídrico gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0,1	0,15	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1
E.b.	40	1,6	6,1	8,3	6	5,95	6,1	7,6	8,35
E.m.	100	4	7,3	7,55	7,45	7,35	7,4	7,55	7,65
E.a.	180	7,2	13,35	13,15	13,1	13,35	12,4	12,95	16,2
M1	agua brisa	0	1,6	1,45	1,45	1,6	1,45	1,4	1,45
M2	llave	0	5,2	4,6	4,9	4,15	4,5	4,4	5,25
M1Ab	agua brisa+20	1	2,65	3,05	2,55	2,6	2,7	3	2,85
M1Aa	agua brisa+120	4,8	4,9	4,85	4,8	4,7	5	4,8	5,85

Tabla 22. Matriz de concentraciones para alcalinidad analista 2.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA ALCALINIDAD AURA									
Matriz	Concentración en mg/L de CaCO ₃	Volumen en ml de solución estándar a tomar para diluir en 100 ml	Volumen [ml] de ácido clorhídrico gastado en la titulación						
			DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	DÍA 7
BK	0	0	0,4	0,3	0,3	0,2	0,05	0,1	0,1
E.b.	40	1,6	6,1	8,2	6,1	6	8,45	7,9	6,9
E.m.	100	4	7,6	7,6	7,6	7,4	7,5	7,5	7,5
E.a.	180	7,2	13,6	13,4	13,4	13,65	11,3	13	13,85
M1	agua brisa	0	1,8	1,4	1,5	1,5	2,5	1,4	1,4
M2	llave	0	5,1	4,6	4,5	4,25	3,6	4,45	4,85
M1Ab	agua brisa+20	1	2,9	2,9	2,7	2,6	3	2,6	2,9
M1Aa	agua brisa+120	4,8	6,25	6,1	4,9	4,9	4,8	4,55	6,35

Tabla 23. Matriz de concentraciones para sulfatos analista 1.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA SULFATOS JENIFFER																
Matriz	Concentración en mg/L de SO ₄ ²⁻	Alicuota de estándar de 1000ppm (mL)	DÍA 1		DÍA 2		DÍA 3		DÍA 4		DÍA 5		DÍA 6		DÍA 7	
			TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)
BK	0	0	0,44	0,46	0,17	0,21	0,15	0,17	0,15	0,18	0,13	0,1	0,16	0,21	0,18	0,19
E.b.	50	5	0,32	55,8	0,14	39,6	0,35	52,9	0,15	36,9	0,13	51,7	0,16	37,8	0,16	51
E.m.	125	12,5	0,22	50,4	0,13	46,2	0,26	50,6	0,14	50,3	0,12	50,3	0,14	47,7	0,15	51,7
E.a.	225	22,5	0,43	34,6	0,21	38,5	0,24	47,8	0,13	35,5	0,1	35,2	0,2	36,5	0,16	36,3
M1	agua brisa	0	0,3	20,8	0,16	17,7	0,22	17,9	0,15	19,4	0,13	16,9	0,2	18,4	0,13	19,9
M2	llave	0	0,48	35	0,2	35,1	0,54	20,2	0,36	29,8	0,42	20,2	0,33	20,8	0,32	19,2
M1Ab	agua brisa+25	2,5	0,34	34,9	0,26	29,5	0,19	25,8	0,18	26,3	0,12	51,5	0,13	27,9	0,19	34,8
M1Aa	agua brisa+150	15	0,22	28,6	0,22	35,9	0,25	29,6	0,2	32,6	0,15	30,1	0,14	29,1	0,15	30,5

Tabla 24. Matriz de concentraciones para dureza total analista 2.

MATRIZ DE CONCENTRACIONES PARA SULFATOS AURA																
Matriz	Concentración en mg/L de SO ₄ ²⁻	Alicuota de estándar de 1000ppm (mL)	DÍA 1		DÍA 2		DÍA 3		DÍA 4		DÍA 5		DÍA 6		DÍA 7	
			TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)	TI (NTU)	TF (NTU)
BK	0	0	0,37	0,34	0,44	0,53	0,33	0,35	0,36	0,42	0,34	0,94	0,165	0,38	0,2	0,23
E.b.	50	5	0,54	53,6	0,34	41,3	0,46	52,5	0,33	41,1	0,36	51,4	0,15	39,6	0,18	51
E.m.	125	12,5	0,4	46,6	0,33	46,4	0,41	41,7	0,32	51	0,3	52,7	0,18	51,1	0,17	46,5
E.a.	225	22,5	0,43	35,4	0,35	27,5	0,47	52,3	0,3	37,3	0,38	35,6	0,2	36,6	0,25	36,8
M1	agua brisa	0	0,3	18,4	0,35	21,9	0,27	18,4	0,33	20,3	0,25	19,8	0,15	18,8	0,19	20,9
M2	llave	0	0,48	35	0,37	35,4	0,68	20	0,63	19,3	0,67	16,7	0,33	20,4	0,26	10,5
M1Ab	agua brisa+25	2,5	0,33	34,7	0,39	30,8	0,34	25,4	0,36	26	0,29	30,8	0,15	28,9	0,18	35,9
M1Aa	agua brisa+150	15	0,43	28,6	0,46	35,9	0,5	30,5	0,36	32,5	0,25	30,4	0,19	28,5	0,22	32,4

Tabla 25. Repetibilidad de los diferentes parámetros fisicoquímicos con concentración alta

REPETIBILIDAD										
	DUREZA TOTAL		DUREZA CÁLCICA		CLORUROS		ALCALINIDAD		SULFATOS	
	270	270	54	54	225	225	180	180	225	225
	272,00	273,60	55,29	53,38	226,66	226,66	179,40	175,50	225,63	224,33
	268,80	275,20	56,57	55,24	219,19	224,17	172,90	176,80	225,53	224,96
	270,40	278,40	54,64	54,62	220,02	224,58	175,50	178,10	224,38	226,30
	264,00	272,00	54,00	54,00	225,00	225,00	176,80	175,50	226,02	224,14
	267,20	276,80	53,36	52,14	219,19	227,49	178,10	175,50	225,73	225,34
	272,00	275,20	54,00	54,00	222,92	225,83	174,20	176,80	225,10	224,62
	262,40	272,00	53,36	51,52	222,51	227,08	176,80	179,40	225,58	226,74
Xi	271,43		54,01		224,02		176,52		225,31	
S	4,59		1,28		2,87		1,85		0,77	
% CVr	1,69		2,38		1,28		1,05		0,34	
% CVh	14,52		11,39		14,12		13,66		14,12	

Tabla 26. Repetibilidad de los diferentes parámetros fisicoquímicos con concentración baja

REPETIBILIDAD									
DUREZA TOTAL		DUREZA CÁLCICA		CLORUROS		ALCALINIDAD		SULFATOS	
60		12		50		40		50	
65,60	62,40	12,80	12,80	52,08	48,87	40,95	40,95	51,19	50,14
67,20	64,00	11,52	11,52	51,27	49,67	39,65	40,30	50,50	50,05
66,40	67,20	11,52	12,80	52,08	51,27	40,30	39,98	51,57	49,87
64,00	66,40	12,80	14,08	52,88	51,27	39,98	40,30	52,14	50,99
62,40	65,60	12,80	12,80	52,48	50,47	39,33	40,63	52,43	51,47
63,20	64,00	12,16	12,16	52,08	49,67	40,30	40,30	50,23	49,67
65,60	67,20	11,52	13,44	50,47	50,47	39,00	39,65	49,95	50,34
Xi	65,09	12,48		51,07		40,11		50,75	
S	1,74	0,78		1,18		0,57		0,88	
%CVr	2,67	6,28		2,32		1,41		1,74	
%CVh	11,57	9,08		11,26		10,89		11,26	

ANEXO D. Resultados parámetros de estandarización de cada método

Tabla 27. Formato de resultados de validación para dureza total.

NOMBRE COMPLETO DEL METODO:		Dureza total por volumetría.	
CÓDIGO DEL PSO:		2400C (Standard Methods)	
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:		20/05/18	
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
LÍMITE DE DETECCIÓN	12,81	[mg/L]	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN: %CVR _i	11,67	%	Nivel de concentración bajo
	3,25	%	Nivel de concentración alto
PRECISIÓN: %Cv _{ri}	2,67	%	Nivel de concentración bajo
	1,69	%	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: SESGO	7,73	[mg/L]	Nivel de concentración bajo
	4,87	[mg/L]	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	105,40	%	Nivel de concentración bajo
	100,14	%	Nivel de concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0-270	[mg/L]	Rango de la matriz de concentraciones
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	-	-	No aplica para métodos volumétricos

LÍMITE DE DETECCIÓN	ACEPTABLE				
PRECISIÓN: %CVR _i	(2/3)%CV _h =	15,43	>	11,67	ACEPTABLE
	(2/3)%CV _h =	19,35	>	3,25	ACEPTABLE
PRECISIÓN: %Cv _{ri}	(1/2)%CV _h =	11,57	>	2,67	ACEPTABLE
	(1/2)%CV _h =	14,52	>	1,69	ACEPTABLE
EXACTITUD: SESGO	tcal=	0,26	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,15			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	tcal=	0,11	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,01			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Tabla 28. Formato de resultados de validación para dureza cálcica.

NOMBRE COMPLETO DEL METODO:		Dureza cálcica por volumetría.	
CÓDIGO DEL PSO:		3500-Ca B (Standard Methods)	
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:		20/05/18	
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
LÍMITE DE DETECCIÓN	4,84	[mg/L]	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN: %CV _{ri}	10,82	%	Nivel de concentración bajo
	9,16	%	Nivel de concentración alto
PRECISIÓN: %C _{vri}	6,28	%	Nivel de concentración bajo
	2,38	%	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: SESGO	0,45	[mg/L]	Nivel de concentración bajo
	0,00	[mg/L]	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	102,20	%	Nivel de concentración bajo
	99,66	%	Nivel de concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0-54	[mg/L]	Rango de la matriz de concentraciones
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	-	-	No aplica para métodos volumétricos

LÍMITE DE DETECCIÓN	ACEPTABLE				
PRECISIÓN: %CV _{ri}	(2/3)%CV _{ri} =	12,11	>	10,82	ACEPTABLE
	(2/3)%CV _{ri} =	15,19	>	9,16	ACEPTABLE
PRECISIÓN: %C _{vri}	(1/2)%C _{vri} =	9,08	>	6,28	ACEPTABLE
	(1/2)%C _{vri} =	11,39	>	2,38	ACEPTABLE
EXACTITUD: SESGO	tcal=	0,09	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,00			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	tcal=	0,05	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,01			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Tabla 29. Formato de resultados de validación para cloruros.

NOMBRE COMPLETO DEL METODO:		Cloruros por volumetría.	
CÓDIGO DEL PSO:		4500-CI B (Standard Methods)	
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:		20/05/18	
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
LÍMITE DE DETECCIÓN	27,02	[mg/L]	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN: %CVRi	14,54	%	Nivel de concentración bajo
	3,59	%	Nivel de concentración alto
PRECISIÓN: %Cvri	2,32	%	Nivel de concentración bajo
	1,28	%	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: SESGO	5,71	[mg/L]	Nivel de concentración bajo
	0,00	[mg/L]	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	92,83	%	Nivel de concentración bajo
	95,87	%	Nivel de concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0-225	[mg/L]	Rango de la matriz de concentraciones
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	-	-	No aplica para métodos volumétricos

LÍMITE DE DETECCIÓN	ACEPTABLE				
PRECISIÓN: %CVRi	(2/3)%CVh=	15,02	>	14,54	ACEPTABLE
	(2/3)%CVh=	18,83	>	3,59	ACEPTABLE
PRECISIÓN: %Cvri	(1/2)%CVh=	11,26	>	2,32	ACEPTABLE
	(1/2)%CVh=	14,12	>	1,28	ACEPTABLE
EXACTITUD: SESGO	tcal=	0,19	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,00			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	tcal=	0,11	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,30			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Tabla 30. Formato de resultados de validación para alcalinidad.

NOMBRE COMPLETO DEL METODO:		Alcalinidad por volumetría.	
CÓDIGO DEL PSO:		2320 B (Standard Methods)	
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:		20/05/18	
<i>PARÁMETRO</i>	<i>VALOR</i>	<i>UNIDADES</i>	<i>OBSERVACIÓN</i>
LÍMITE DE DETECCIÓN	7,83	[mg/L]	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN: %CVRi	14,27	%	Nivel de concentración bajo
	6,72	%	Nivel de concentración alto
PRECISIÓN: %Cvri	1,41	%	Nivel de concentración bajo
	1,05	%	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: SESGO	0,92	[mg/L]	Nivel de concentración bajo
	0,14	[mg/L]	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	112,00	%	Nivel de concentración bajo
	99,41	%	Nivel de concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0-54	[mg/L]	Rango de la matriz de concentraciones
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	-	-	No aplica para métodos volumétricos

LÍMITE DE DETECCIÓN	ACEPTABLE				
PRECISIÓN: %CVRi	(2/3)%CV _h =	14,52	>	14,27	ACEPTABLE
	(2/3)%CV _h =	18,21	>	6,72	ACEPTABLE
PRECISIÓN: %Cvri	(1/2)%CV _h =	10,89	>	1,41	ACEPTABLE
	(1/2)%CV _h =	13,66	>	1,05	ACEPTABLE
EXACTITUD: SESGO	tcal=	0,04	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,00			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	tcal=	0,20	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	0,02			NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

Tabla 31. Formato de resultados de validación para sulfatos

NOMBRE COMPLETO DEL METODO:			Sulfatos por nefelometría
CÓDIGO DEL PSO:			2230 B (Standard Methods)
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:			20/05/18
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
LÍMITE DE DETECCIÓN	0,94	[mg/L]	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN: %CVRi	14,63	%	Nivel de concentración bajo
	15,71	%	Nivel de concentración alto
PRECISIÓN: %Cvri	1,74	%	Nivel de concentración bajo
	0,34	%	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: SESGO	4,83	[mg/L]	Nivel de concentración bajo
	44,04	[mg/L]	Nivel de concentración alto
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	90,00	%	Nivel de concentración bajo
	80,35	%	Nivel de concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0-225	[mg/L]	Rango de la matriz de concentraciones
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	0-40	-	Rango de concentraciones empleadas en la curva de calibración

LÍMITE DE DETECCIÓN	ACEPTABLE				
PRECISIÓN: %CVRi	(2/3)%CV _i =	15,0155	>	14,6270	ACEPTABLE
	(2/3)%CV _i =	18,8303	>	15,7059	ACEPTABLE
PRECISIÓN: %Cvri	(1/2)%CV _i =	11,2616	>	1,7396	ACEPTABLE
	(1/2)%CV _i =	14,1227	>	0,3435	ACEPTABLE
EXACTITUD: SESGO	tcal=	0,1955	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	2,4152			HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
EXACTITUD: %RECUPERACIÓN	tcal=	0,1780	tcrit=	2,16	NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA
	tcal=	2,4213			HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANEXO E. Formatos tablas ANOVA y distribución *t-Student*

Tabla 32. Formato para el ANOVA con observaciones de muestras sobre K grupos y H bloques; L observaciones por celda.

Bloque	Grupo			
	1	2	...	3
1	$x_{111} x_{112} \dots x_{11L}$	$x_{211} x_{212} \dots x_{21L}$...	$x_{K11} x_{K12} \dots x_{K1L}$
2	$x_{121} x_{122} \dots x_{12L}$	$x_{221} x_{222} \dots x_{22L}$...	$x_{K21} x_{K22} \dots x_{K2L}$
⋮	⋮	⋮		⋮
H	$x_{1H1} x_{1H2} \dots x_{1HL}$	$x_{2H1} x_{2H2} \dots x_{2HL}$...	$x_{KH1} x_{KH2} \dots x_{KHL}$

Tabla 33. Cuadro de resultados de estandarización del método propuesto por el IDEAM.

NOMBRE DEL METODO:			
CÓDIGO DEL PSO:			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION			Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV			Nivel de Concentración bajo
			Nivel de Concentración alto
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO			Nivel de Concentración bajo
			Nivel de Concentración alto
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)			Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO			Con la mayor dilución posible o aceptable.
RECUPERACION EXPRESADO COMO %			Nivel de Concentración bajo
			Nivel de Concentración alto

Tabla 34. Formato general de tabla ANOVA aplicado para la matriz de concentraciones.

Concentraciones	Operario	
	1	2
B.K.	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
E.b.	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
E.m.	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
E.a.	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
M1	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
M2	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
M1Ab	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7
M1Aa	día 1	día 1
	día 2	día 2
	día 3	día 3
	día 4	día 4
	día 5	día 5
	día 6	día 6
	día 7	día 7

Tabla 35. Distribución *t-Student*.

α r	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,816	1,061	1,386	1,888	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,478	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,290

ANEXO F. Resultados análisis de varianza ANOVA

Tabla 36. Resultados ANOVA para dureza total.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<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>
Muestra	757986,31	7	108283,76	2916,73	0,00	2,11
Columnas	104,89	1	104,89	2,83	0,10	3,94
Interacción	260,06	7	37,15	1,00	0,44	2,11
Dentro del grupo	3564,01	96	37,13			
Total	761915,27	111				

Tabla 37. Resultados ANOVA para dureza cálcica.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<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>
Muestra	26316,44	7	3759,49	542,98	0,00	2,11
Columnas	12,48	1	12,48	1,80	0,18	3,94
Interacción	40,61	7	5,80	0,84	0,56	2,11
Dentro del grupo	664,69	96	6,92			
Total	27034,22	111				

Tabla 38. Resultados ANOVA para cloruros.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<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>
Muestra	508592,83	7	72656,12	2394,79	0,00	2,11
Columnas	69,63	1	69,63	2,29	0,13	3,94
Interacción	412,19	7	58,88	1,94	0,07	2,11
Dentro del grupo	2912,57	96	30,34			
Total	511987,22	111				

Tabla 39. Resultados ANOVA para alcalinidad.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<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>
Muestra	346763,03	7	49537,58	1434,36	0,00	2,11
Columnas	129,64	1	129,64	3,75	0,06	3,94
Interacción	202,48	7	28,93	0,84	0,56	2,11
Dentro del grupo	3315,49	96	34,54			
Total	350410,64	111				

Tabla 40. Resultados ANOVA para sulfatos.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<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>
Muestra	363688,99	7	51955,57	417,90	0,00	2,11
Columnas	71,69	1	71,69	0,58	0,45	3,94
Interacción	93,41	7	13,34	0,11	1,00	2,11
Dentro del grupo	11935,30	96	124,33			
Total	375789,40	111				

ANEXO G. Cartas control para cada método

Figura 26. Carta control para dureza total.

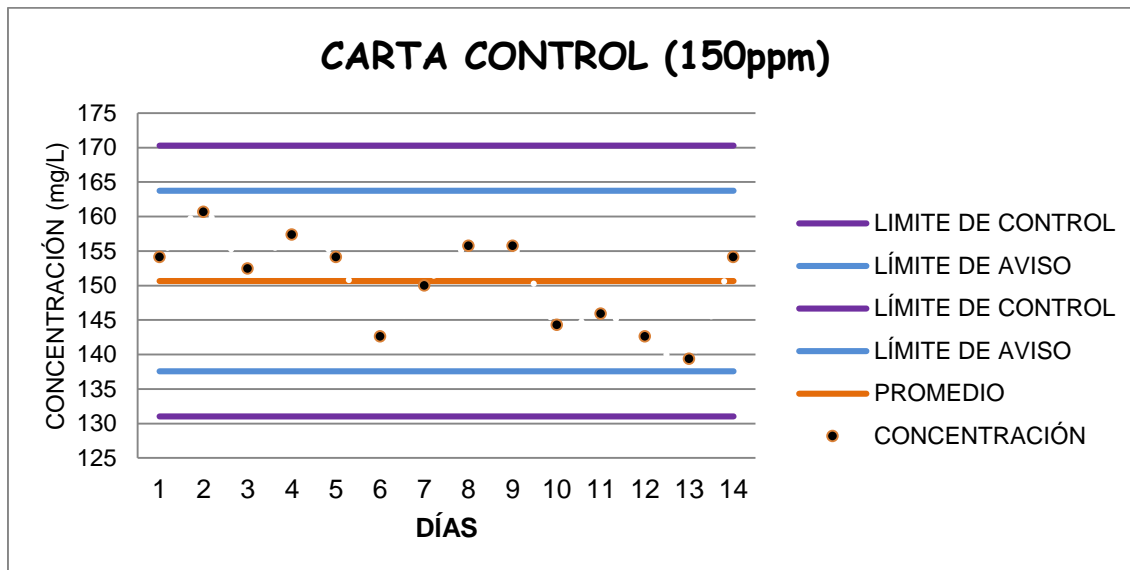


Figura 27. Carta control para dureza cálcica.

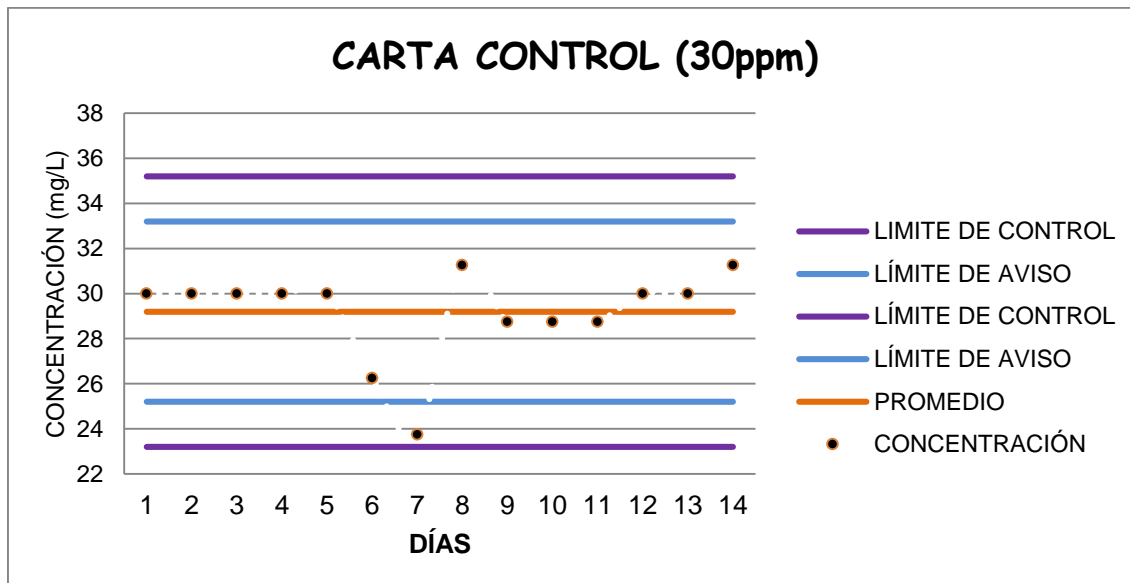


Figura 28. Carta control para cloruros.

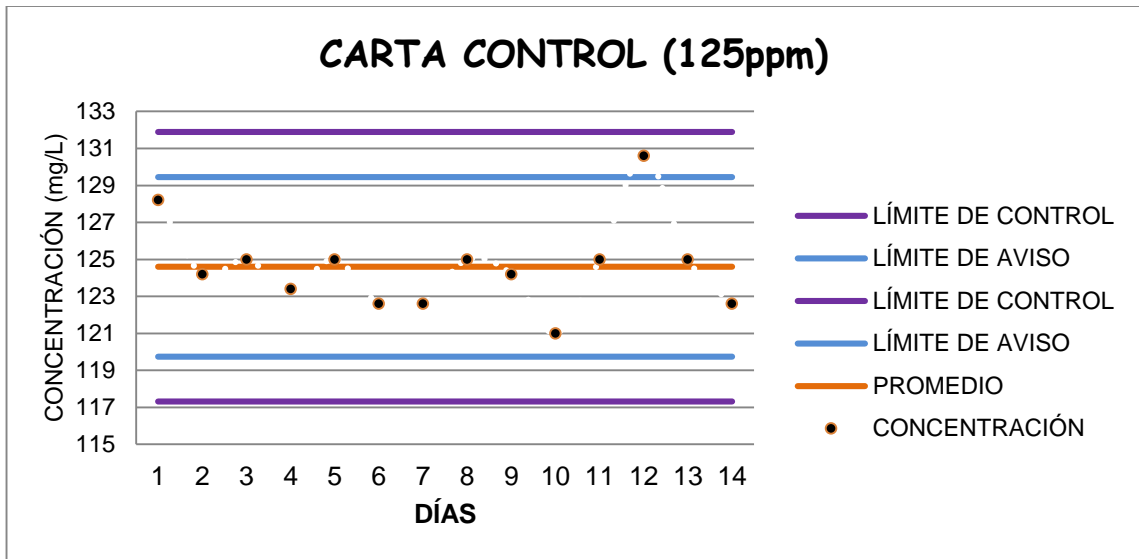


Figura 29. Carta control para alcalinidad.

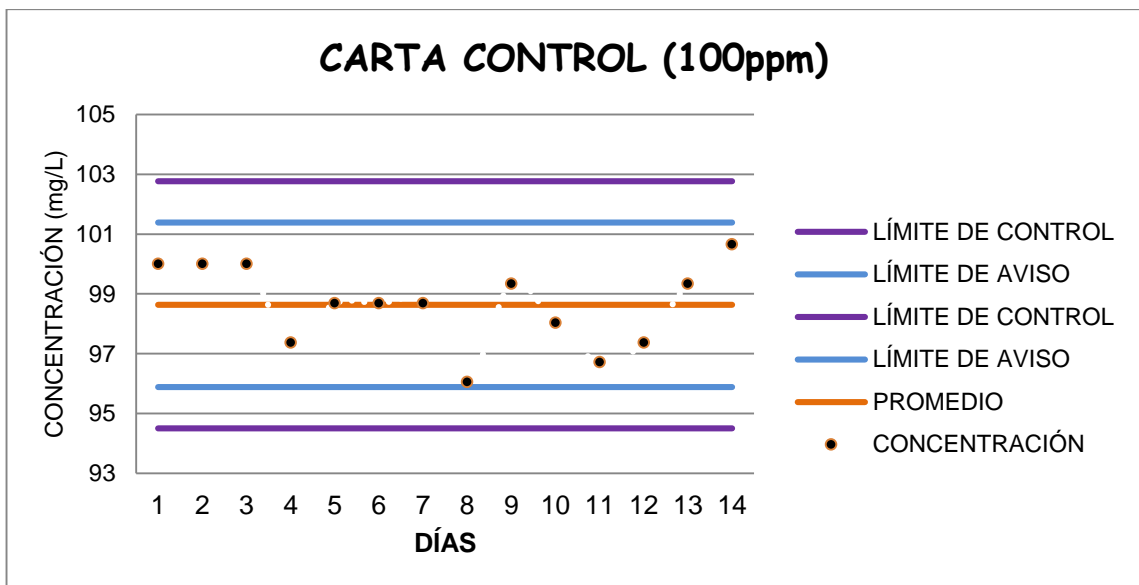
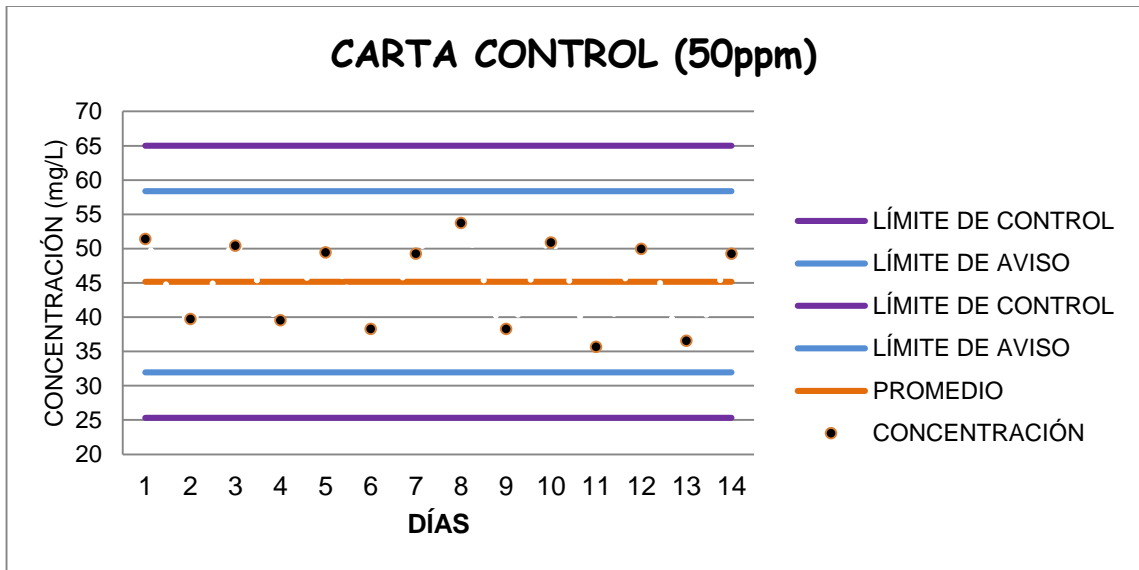


Figura 30. Carta control para sulfatos.



ANEXO H. Incertidumbre para cada método

Tabla 41. Incertidumbre debido a la curva de calibración para dureza total.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	5	150	300
u_{co}	6,07	6,08	6,08
IER_{co}	1,21	0,04	0,02

Tabla 42. Incertidumbre debido a la curva de calibración para dureza cálcica.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	5	30	60
u_{co}	3,90	3,90	3,91
IER_{co}	0,78	0,13	0,07

Tabla 43. Incertidumbre debido a la curva de calibración para cloruros.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	5	125	250
u_{co}	4,95	4,95	4,96
IER_{co}	0,99	0,04	0,02

Tabla 44. Incertidumbre debido a la curva de calibración para alcalinidad.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	5	100	200
u_{co}	5,24	5,24	5,25
IER_{co}	1,05	0,05	0,03

Tabla 45. Incertidumbre debido a la curva de calibración para sulfatos.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	3	10	50
u_{co}	0,32	0,32	0,33
IER_{co}	0,11	0,03	0,01

Tabla 46. Incertidumbre dada por la IUPAC para cada elemento.

Elemento	Peso atómico	Incertidumbre establecida	$U_{(a)}$
H	1,0080	0,0001	0,0001
O	15,9990	0,0003	0,0002
Na	22,9898	0,0000	0,0000
Cl	35,4500	0,0140	0,0081
Mg	24,3050	0,0010	0,0006
Ca	40,0780	0,0040	0,0023
C	12,0110	0,0020	0,0012
N	14,0070	0,0008	0,0005
S	32,0600	0,0170	0,0098
K	39,0983	0,0001	0,0001
Cr	51,0983	0,0003	0,0002
Ag	107,8682	0,0002	0,0001

Tabla 47. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para dureza total.

DUREZA TOTAL										
Unidad	Reactivo	IER _(pesada)	$U_{(FF)}$	IER _(p.fórmula)	$U_{(prep. react)}$	IER _(prep. react)	$U_{(repro)}$	$U_{(val. EDTA)}$	$U_{(V. Muestra val)}$	0,0103
mg	16900 NH ₄ Cl	0,0000	0,0081	0,0002	0,0278	0,0278	155,07	9,40	$U_{(V. EDTA valor)}$	0,0013
mg	1179 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,0005	0,0117	0,0000			155,07	9,80	$U_{(V. Muestra an)}$	0,0103
mg	644 MgCl ₂	0,0010	0,0162	0,0002			143,65	9,30	$U_{(V. EDTA titul)}$	0,0013
mL	143 NH ₄ OH						145,28	9,60		
mL	300 H ₂ O						142,01	9,40		
							138,75	8,70		
mg	1000 CaCO ₃	0,0006	0,0026	0,0000	0,0000	0,0007	153,44	9,15		
mL	1000 H ₂ O						153,44	9,50		
							159,97	9,50		
mg	500 C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	0,0012	0,0252	0,0001	0,0012	0,0012	151,81	8,80		
mg	100000 C ₆ H ₁₅ NO ₃	0,0000	0,0070	0,0000			156,70	8,90		
							153,44	8,70		
mg	3723 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,0002	0,0117	0,0000	0,0000	0,0004	142,01	8,50		
mL	1000 H ₂ O						149,36	9,40		
							6,52	0,40		
mg	40000 NaOH	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0004	1,74	0,11		
mL	1000 H ₂ O									

Tabla 48. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza total.

RESULTADOS	
$U_{(comb)}$	U
1,7452	3,4905

DUREZA TOTAL	145,88	±	3,49
--------------	--------	---	------

Tabla 49. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para dureza cálcica.

DUREZA CÁLCICA										
Unidad	REACTIVO	IER _(pesada)	U _(FF)	IER _(p.fórmula)	U _(prep. react)	IER _(prep. react)	U _(repro)	U _(val. EDTA)	U _(vol. Muestra val)	0,05046
mg	40000 NaOH	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0004	30,83	2,40	U _(vol. EDTA valor)	0,00127
mL	1000 H ₂ O						30,83	2,40	U _(vol. Muestra analizac)	0,05046
							30,83	2,40	U _(vol. EDTA titul)	0,00127
mg	200 C ₈ H ₈ N ₆ O ₆	0,0031	0,0098	0,0000	0,0031	0,0031	30,83	2,40		
mg	100000 NaCl	0,0000	0,0081	0,0001			30,83	2,40		
							26,97	2,10		
mg	3723 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,0002	0,0117	0,0000	0,0000	0,0004	24,40	1,90		
mL	1000 H ₂ O						32,11	2,50		
							29,54	2,30		
mg	1000 CaCO ₃	0,0006	0,0026	0,0000	0,0000	0,0007	29,54	2,30		
mL	1000 H ₂ O						29,54	2,30		
							30,83	2,40		
							30,83	2,40		
							32,11	2,50		
							2,05	0,16		
							0,55	0,04		

Tabla 50. Incertidumbre estándar combinada y expandida para dureza cálcica.

RESULTADOS	
U _(comb)	U
0,5700	1,1401

DUREZA CÁLCICA 29,62 ± 1,14

Tabla 51. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para cloruros.

CLORUROS										
Unidad	Reactivo	IER _(pesada)	U _(FF)	IER _(p.fórmula)	U _(prep. react)	IER _(prep. react)	U _(repro)	U _(val. HCl)	U _(vol. Muestra val)	0,0259
mg	50000 K ₂ CrO ₄	0,0000	0,0007	0,0000	0,0000	0,0004	124,75	16,50	U _(vol. AgNO₃ valor)	0,0004
mL	1000 H ₂ O						123,95	16,40	U _(vol. M. analizado)	0,0259
							120,75	16,00	U _(vol. AgNO₃ titul)	0,0012
mg	2395 AgNO ₃	0,0003	0,0005	0,0000	0,0000	0,0005	124,75	16,50		
mL	1000 H ₂ O						130,35	17,20		
							124,75	16,50		
mg	824 NaCl	0,0008	0,0081	0,0001	0,0000	0,0005	122,35	16,20		
mL	1000 H ₂ O						127,95	16,90		
							123,95	16,40		
							124,75	16,50		
							123,15	16,30		
							124,75	16,50		
							122,35	16,20		
							122,35	16,20		
							2,42	0,30		
							0,65	0,08		

Tabla 52. Incertidumbre estándar combinada y expandida para cloruros.

RESULTADOS	
$u_{(comb)}$	U
0,6553	1,3105

CLORUROS	126,47	±	1,31
----------	--------	---	------

Tabla 53. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para alcalinidad.

ALCALINIDAD										
Unidad	Reactivo	IER _(pesada)	$u_{(FF)}$	IER _(p.fórmula)	$u_{(prep. react)}$	IER _(prep. react)	$u_{(repro)}$	$u_{(val. HCl)}$	$u_{(vol. Muestra val)}$	
mg	2500 Na ₂ CO ₃	0,0002	0,0013	0,0000	0,0000	0,0004	97,97	7,30	$u_{(vol. HCl valor)}$	0,0053
mL	1000 H ₂ O						97,97	7,60	$u_{(vol. M. analizado)}$	0,0053
							97,97	7,55	$u_{(vol. HCl titul)}$	0,0027
mL	8,2 HCl 0,1N				0,0003	0,0034	95,39	7,60		
mL	991,8 H ₂ O						96,68	7,45		
							96,68	7,60		
mL	200 HCl 0,02N				0,0016	0,0800	96,68	7,35		
mL	800 H ₂ O						96,53	7,40		
							99,83	7,55		
							98,51	7,60		
							97,19	7,55		
							97,85	7,50		
							99,83	7,65		
							101,16	7,50		
							1,56	0,10		
							0,42	0,03		

Tabla 54. Incertidumbre estándar combinada y expandida para alcalinidad.

RESULTADOS	
$u_{(comb)}$	U
0,4289	0,8578

ALCALINIDAD	97,8732	±	0,86
-------------	---------	---	------

Tabla 55. Resultados de las fuentes de incertidumbre estándar relativa para sulfatos.

SULFATOS									
Unidad	Reactivo	IER _(pesada)	u _(FF)	IER _(p.fórmula)	u _(prep. react)	IER _(prep. react)	u _(repro)	u _(vol. Muestra anal)	0,0053
mg	30000 MgCl ₂ *6H ₂ O	0,0000	0,0162	0,0002	0,0019	0,0019	53,72	u _(vol. Ad. Sol. buffer)	0,0013
mg	500 C ₂ H ₃ O ₂ Na*3H ₂ O	0,0012	0,0023	0,0000			38,28	u _(turbidimetro)	0,0020
mg	1000 KNO ₃	0,0006	0,0007	0,0000			50,90		
mL	20 CH ₃ COOH						35,67		
mL	1000 H ₂ O						49,95		
mg	484,1 Na ₂ SO ₄	0,0013	0,0098	0,0001	0,0013	0,0013	36,53		
mL	1000 H ₂ O						49,25		
							51,39		
							39,73		
							50,41		
							39,55		
							49,44		
							38,27		
							49,23		
							6,61		
							1,77		

Tabla 56. Incertidumbre estándar combinada y expandida para sulfatos.

RESULTADOS	
u _(comb)	U
1,7677	3,5355

SULFATOS 45,1600 ± 3,54