

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS FISICOQUÍMICOS pH,  
TURBIEDAD, CLORUROS Y COLOR DEL AGUA POTABLE DEL  
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE LA EMPRESA AGUAS DE  
BARRANCABERMEJA S.A. E.S.P.**

**DIANA MARCELA MORA DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS FISICOQUÍMICOS pH,  
TURBIEDAD, CLORUROS Y COLOR DE AGUA POTABLE DEL  
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE AGUAS DE  
BARRANCABERMEJA S.A. E.S.P.**

**DIANA MARCELA MORA DIAZ**

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

**DIRECTOR  
LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO  
Química, Msc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	15
1. MARCO TEÓRICO .....	17
1.1 GENERALIDADES DEL AGUA .....	17
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA .....	20
1.3 AGUA POTABLE .....	22
1.4 CALIDAD DEL AGUA .....	23
1.6 PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA .....	26
1.6.1 pH .....	26
1.6.2 Cloruros .....	27
1.6.3 Color .....	28
1.6.4 Turbiedad.....	28
2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....	30
2.1 PRINCIPALES PARÁMETROS DE CALIDAD O FIGURAS DE MÉRITO .....	31
2.2 INCERTIDUMBRE .....	32
3. METODOLOGÍA .....	33
3.1 REACTIVOS .....	33
3.2 ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS .....	33
3.2.1 pH .....	33
3.2.2 Turbiedad.....	35
3.2.3 Cloruros .....	37
3.2.4 Color .....	38
3.2.5 Tratamiento Estadístico .....	40
3.2.5.1 Coeficiente de Variación .....	41
3.2.5.2 Límite de Detección y Límite de Cuantificación .....	41
3.2.5.3 Precisión .....	42

3.2.5.4 Exactitud .....	42
3.2.5.5 Cartas de Control .....	43
3.2.5.6 Incertidumbre .....	44
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	53
4.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE pH .....	53
4.1.1 Demostración de la capacidad inicial del método .....	53
4.1.2 Resultados .....	55
4.1.3 Precisión del método .....	57
4.1.4 Exactitud del método .....	60
4.1.5 Carta de Control.....	63
4.1.6 Incertidumbre .....	64
4.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE TURBIEDAD.....	67
4.2.1 Demostración de la capacidad inicial del método .....	67
4.2.2 Resultados .....	68
4.2.3 Precisión del método .....	69
4.2.4 Exactitud del método .....	70
4.2.5 Carta de control .....	72
4.2.6 Incertidumbre .....	73
4.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CLORUROS .....	75
4.3.1 Demostración de la capacidad inicial del método .....	75
4.3.2 Límite de Detección y Límite de Cuantificación del método.....	77
4.3.3 Resultados .....	78
4.3.4 Precisión del método .....	79
4.3.5 Evaluación de la Recuperación en la matriz fortificada.....	80
4.3.6 Exactitud del método .....	81
4.3.7 Carta de control .....	83
4.3.8 Incertidumbre .....	84
4.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE COLOR.....	87
4.4.1 Demostración de la capacidad inicial del método .....	87
4.4.2 Límite de detección y límite de cuantificación del método .....	87

4.4.3 Resultados .....	89
4.4.4 Precisión del método .....	90
4.4.5 Exactitud del método .....	91
4.4.6 Carta de control .....	93
4.4.7 Incertidumbre .....	94
5. CONCLUSIONES .....	96
6. RECOMENDACIONES .....	97
BIBLIOGRAFÍA .....	98
ANEXOS .....	102

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Angulo de enlace de la molécula del agua .....	18
Figura 2. Diferentes contaminantes vertidos a mares y ríos .....	21
Figura 3. Figuras de mérito en la estandarización de metodologías analíticas.....	25
Figura 4. Medidor de pH .....	34
Figura 5. Turbidímetro 2100N .....	36
Figura 6. Espectrofotómetro .....	39
Figura 7. Carta de control típica y su relación con la distribución de sus intervalos de confianza. ....	44
Figura 8. Carta control para Patrón de pH=6. ....	63
Figura 9. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.....	66
Figura 10. Carta control del estándar E3 80 NTU. ....	72
Figura 11. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.....	75
Figura 12. Carta control del estándar E2 de concentración 100 mg Cl-/L.....	84
Figura 13. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.....	86
Figura 14. Carta control del estándar de color E2 = 200 UPC. ....	93
Figura 15. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.....	95

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Calidad del Agua según Resolución 2115/2007 .....	23
Tabla 2. Demostración de la capacidad inicial del método. ....	53
Tabla 3. Resultados de las mediciones de pH en muestras y estándares. ....	55
Tabla 4. Análisis de muestras y patrones de pH.....	56
Tabla 5. Valores críticos para prueba T .....	57
Tabla 6. Resultados de Precisión del método.....	58
Tabla 7. Fórmulas utilizadas para el análisis de datos.....	59
Tabla 8. Resultados obtenidos para el estándar E1 pH = 4.00.....	61
Tabla 9. Resultados obtenidos para el estándar E2 pH = 7.00.....	62
Tabla 10. Resultados obtenidos para el estándar E3 pH = 9.00.....	62
Tabla 11. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.....	64
Tabla 12. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.....	65
Tabla 13. Incertidumbre combinada de los Buffer certificados. ....	65
Tabla 14. Evaluación de la Trazabilidad .....	66
Tabla 15. Demostración de la capacidad inicial del método. ....	67
Tabla 16. Resultados de las mediciones de Turbiedad en muestras y estándares. .....	68
Tabla 17. Análisis de muestras y patrones .....	68
Tabla 18. Resultados de precisión del método. ....	69
Tabla 19. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 2,00 NTU .....	70
Tabla 20. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 10,00 NTU .....	70
Tabla 21. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 80,00 NTU .....	71
Tabla 22. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 200,00 NTU.....	71
Tabla 23. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.....	73
Tabla 24. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.....	74

Tabla 25. Evaluación de la Trazabilidad. ....	74
Tabla 26. Demostración de la capacidad inicial del método (1). ....	76
Tabla 27. Demostración de la capacidad inicial del método (2). ....	76
Tabla 28. Demostración de la capacidad inicial del método (3). ....	76
Tabla 29. Resultados obtenidos para estándar de 2,00 mg Cl <sup>-</sup> /L. ....	77
Tabla 30. Resultados de las concentraciones de cloruros en muestras y estándares. ....	78
Tabla 31. Análisis de muestras y patrones. ....	79
Tabla 32. Resultados de precisión del método. ....	80
Tabla 33. Resultados de la evaluación de la Recuperación en M1 +A1. ....	80
Tabla 34. Desviación estándar S de los % recuperación promedio por lote. ....	81
Tabla 35. Resultados para el estándar E1, concentración de 20 mg Cl <sup>-</sup> /L. ....	82
Tabla 36. Resultados para el estándar E1, concentración de 100 mg Cl <sup>-</sup> /L. ....	82
Tabla 37. Resultados para el estándar E1, concentración de 300 mg Cl <sup>-</sup> /L. ....	83
Tabla 38. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias. ....	85
Tabla 39. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas. ....	85
Tabla 40. Evaluación de la Trazabilidad. ....	86
Tabla 41. Demostración de la capacidad inicial del método. ....	87
Tabla 42. Resultados obtenidos para estándar de 1 UPC. ....	88
Tabla 43. Resultados de las mediciones de color en muestras y estándares. ....	89
Tabla 44. Análisis de muestras y patrones. ....	89
Tabla 45. Resultados de precisión del método. ....	90
Tabla 46. Resultados para el estándar de color E1 = 20UPC. ....	91
Tabla 47. Resultados para el estándar de color E2 = 200UPC. ....	91
Tabla 48. Resultados para el estándar de color E3 = 500UPC. ....	92
Tabla 49. Resultados para el estándar de color E4 = 150UPC. ....	92
Tabla 50. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias. ....	94
Tabla 51. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas. ....	94
Tabla 52. Evaluación de la Trazabilidad. ....	95

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Cálculos para realizar los patrones de Turbiedad de concentraciones 2 NTU, 10 NTU, 80 NTU y 200 NTU.....	102
Anexo B. Cálculos para realizar los reactivos de titulante de Nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ), solución patrón de Cloruro de sodio (NaCl) y procedimiento para realizar la muestra M2 y M3. ....	104
Anexo C. Cálculos para realizar los patrones de Cloruros de concentraciones de 20 mg Cl <sup>-</sup> /L, 100 mg Cl <sup>-</sup> /L y 300 mg Cl <sup>-</sup> /L.....	106
Anexo D. Metodología para preparar la matriz fortificada (Muestra adicionada) y cálculos para hallar su porcentaje de recuperación. ....	108
Anexo E. Procedimiento a seguir para realizar los ensayos en el método de cloruros. ....	110
Anexo F. Cálculos para realizar los patrones de Cloruros de concentraciones de 2 mg Cl <sup>-</sup> /L, 4 mg Cl <sup>-</sup> /L, 6 mg Cl <sup>-</sup> /L y 240 mg Cl <sup>-</sup> /L.....	112
Anexo G. Cálculos para realizar los patrones de Color de concentraciones 20 UPC, 200 UPC y 150 UPC .....	114
Anexo H. Cálculos para realizar los patrones Color de concentraciones 10 UPC, 1 UPC y 2 UPC .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>NTU</b>	Unidades Nefelométricas de turbidez
<b>UPC</b>	Unidades de Platino-Cobalto
<b>LDM</b>	Límite de Detección del método
<b>LQM</b>	Límite de Cuantificación del método
<b>LCS</b>	Límite de control superior
<b>LCI</b>	Límite de control inferior
<b>LAI</b>	Límite de aviso inferior
<b>LAS</b>	Límite de aviso superior
<b>UIS</b>	Universidad Industrial de Santander
<b>ANOVA</b>	Análisis de varianza
<b>ISO</b>	Organización Internacional de Normalización
<b>IEC</b>	Comisión Internacional de Electrotecnia
<b>MRC</b>	Material de referencia certificado
<b>NIST</b>	National Institute Standard

## RESUMEN

**TITULO:** VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS FISCOQUÍMICOS pH, TURBIEDAD, CLORUROS Y COLOR DEL AGUA POTABLE DEL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE LA EMPRESA AGUAS DE BARRANCABERMEJA S.A. E.S.P.\*

**AUTOR:** DIANA MARCELA MORA DÍAZ\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Validación, pH, Cloruros, Color, Turbiedad.

### DESCRIPCIÓN

El agua es el recurso natural más importante sobre el planeta tierra, aproximadamente el 70% de la superficie terrestre está cubierta de agua, menos del 3% es agua dulce y solo el 1% de agua dulce es para el sostenimiento del ser humano. El aumento de la industria y los diferentes tipos de contaminación han ocasionado un impacto negativo sobre este recurso y han puesto en riesgo las fuentes de agua dulce como: ríos, lagos y arroyos. Por esta razón es de gran importancia controlar el grado de contaminación del agua, mediante el establecimiento de parámetros fisicoquímicos que permitan valorar su calidad.

Dentro de los parámetros para la evaluación del control de calidad del agua potable, encontramos el pH, turbiedad, cloruros y color. Estos parámetros deben ser valorados y validados por los laboratorios con el fin de garantizar la calidad de sus resultados, dando cumplimiento a la norma NTC ISO/IEC 17025:2005, "Requerimientos generales para la competencia de los laboratorios de calibración y ensayo".

Se realizó la validación de los métodos de ensayo pH por el método electrométrico, turbiedad por el método nefelométrico, cloruros por el método argentométrico y color por el método espectrofotométrico, junto con el estudio estadístico de los resultados obtenidos y el cálculo de las diferentes figuras de mérito como precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación, cartas de control e incertidumbre.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Luz Yolanda Vargas Fiallo. Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** VALIDATION OF THE PHYSICOCHEMICAL ANALYTICAL METHODS pH, TURBIDITY, CHLORIDES AND COLOR OF DRINKING WATER OF THE LABORATORY OF QUALITY CONTROL OF THE AGUAS DE BARRANCABERMEJA S.A. E.S.P COMPANY\*

**AUTHOR:** DIANA MARCELA MORA DÍAZ\*\*

**KEYWORDS:** validation, pH, chlorides, Color, turbidity.

### DESCRIPTION

Water is the most important natural resource on planet Earth, approximately 70% of the Earth's surface is covered with water, less than 3% is fresh water and only 1% of freshwater is for the sustenance of the human being. The rise of the industry and the different types of pollution have caused a negative impact on this resource and have put at risk the sources of freshwater as: rivers, lakes and streams. For this reason it is of great importance to control the degree of pollution of the water, by means of the establishment of physicochemical parameters that allow to assess its quality.

Within the parameters for the evaluation of the quality control of drinking water, we find the pH, turbidity, chlorides and color. These parameters must be valued and validated by the laboratories in order to guarantee the quality of their results, complying with the standard NTC ISO/IEC 17025:2005, "General requirements for the competence of calibration and testing laboratories".

The validation of the test methods pH was performed by the electrometric method, turbidity by the nephelometric method, chlorides by the Argentometric method and color by the Spectrophotometric method, together with the statistical study of the results obtained and the calculation of the different figures of merit such as precision, accuracy, limit of detection, limit of quantification, letters of control and uncertainty.

---

\* Degree Work

\*\*Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Luz Yolanda Vargas Fiallo. Chemist.

## INTRODUCCIÓN

Si se observa el planeta tierra desde del espacio, se percibe que la gran mayoría de su color es azul y esto se debe a que aproximadamente el 70% de la superficie terrestre está cubierta de agua. Este recurso cada vez se ve más afectado por las diferentes actividades humanas que lo ponen en riesgo. Menos del 3% es agua dulce y el resto es agua salada. Solo el 1% de agua dulce es para usos humanos y para los ecosistemas debido a que la cantidad restante está atrapada en glaciares y campos de nieve.

Este pequeño porcentaje de agua que está disponible para el uso humano se encuentra en un peligro constante debido a la contaminación creciente de este recurso, la cual se debe a la gran cantidad de residuos como desechos industriales, productos químicos, desechos humanos, desechos agrícolas (plaguicidas, fertilizantes) y residuos de estos que son arrojados a los ríos, acuíferos y demás fuentes de agua dulce. La mayoría de estas sustancias vertidas son tóxicas y producen daños irreversibles en los ecosistemas acuáticos y a los seres vivos que en ellos se encuentran produciendo enfermedades como cólera, hepatitis, esquistosomiasis en los seres humanos<sup>1</sup>.

El agua es de suma importancia desde el punto de vista químico, debido a que no puede haber vida sin esta sustancia. El agua es el disolvente en el que se originan las reacciones químicas de los procesos biológicos, además es el componente más abundante del peso del cuerpo humano. Tanto los procesos biológicos como sus

---

<sup>1</sup> WATER FACTS AND TRENDS, [en línea] [Consultada el 18 de Mayo de 2016] Disponible en: <http://www.wbcsd.org/home.aspx>

estructuras solo se pueden interpretar y estudiar teniendo en cuenta las propiedades físicas y químicas del agua<sup>2</sup>.

Es una obligación de cada país contar con las normas establecidas para la calidad del agua. En Colombia la calidad del agua para consumo humano está regulada por la resolución 2115 de 2007 emitida por el Ministerio de la Protección Social<sup>3</sup>. De igual forma el IDEAM es el responsable de controlar cada uno de los resultados emitidos por los laboratorios en cuanto a los análisis realizados para el control de la calidad del agua mediante la norma ISO/IEC 17025: 2005 REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN<sup>4</sup>.

Una manera de garantizar la calidad de este recurso es midiendo diferentes variables tanto físicas, químicas y biológicas. Es por ello que el Laboratorio de control de calidad de Aguas de Barrancabermeja cuenta con este tipo de mediciones. Pero ahora por medio de la validación, el implemento de estudios estadísticos de los datos obtenidos, el establecimiento de metodologías analíticas confiables en el laboratorio de distintos parámetros como son pH, turbiedad, cloruros y color del agua potable, quiere garantizar el buen funcionamiento de cada método, la correcta implementación y asegurar una mejora continua de cada uno de los procedimientos<sup>5</sup>.

---

<sup>2</sup> VOET, D., VOET, J., BIOCHEMISTRY. Segunda edición, Ed. Médica Panamericana S.A., 2006, pp. 22-35.

<sup>3</sup> MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 2115. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, 22 de Junio de 2007

<sup>4</sup> MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 2115. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, 22 de Junio de 2007

<sup>5</sup> MEQ La revista Química Útil, 2007. [en línea] Disponible en: [Consultado el 18 de Mayo de 2016] <http://utilidades.gatovolador.net>

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 GENERALIDADES DEL AGUA

El agua es la molécula más abundante de la biosfera, además es una de las sustancias más importantes de la naturaleza y es indispensable para la existencia de la vida en nuestro planeta. Su gran importancia se debe a las increíbles propiedades fisicoquímicas que posee y que la diferencian del resto de moléculas aun de su mismo tamaño<sup>6</sup>.

El agua es el transporte idóneo donde se llevan a cabo las más complejas reacciones bioquímicas que posibilitan el desarrollo de cualquier ser vivo. Sin duda alguna es el único compuesto que se encuentra en los tres estados físicos de agregación de la materia tanto líquido, sólido y gaseoso en nuestro planeta<sup>7</sup>.

Cada molécula de agua está formada de dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno los cuales están unidos fuertemente de la forma H-O-H. La geometría de esta pequeña molécula es tetraédrica, con un ángulo de enlace de  $104.5^\circ$  lo cual le confiere una elevada polaridad, y gracias a esta propiedad el agua posee una gran capacidad disolvente principalmente de compuestos iónicos<sup>8</sup>.

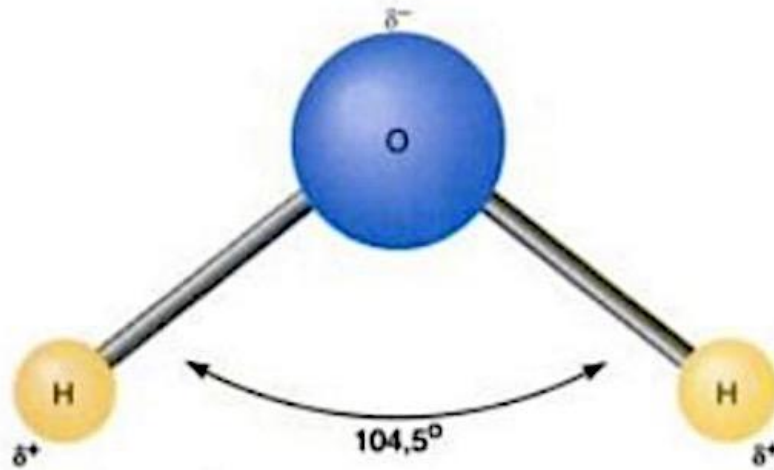
---

<sup>6</sup> DOMÉNECH, X., PERAL, J. Química ambiental de sistemas terrestres. Ed. Reverté, 2012

<sup>7</sup> GALVÍN, R. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: tratamiento y control de calidad de aguas. Ed. Ediciones Díaz de Santos, 2006

<sup>8</sup> VOET, D., VOET, C., PRATT, W. Fundamentals of biochemistry. Segunda edición, Ed. Medica Panamericana S.A., 2006, pp. 22-35

**Figura 1. Angulo de enlace de la molécula del agua**



Fuente: DEVLIN, T. Bioquímica libro de texto con aplicaciones clínicas. Cuarta edición, Ed. Reverté, 2004, pp. 4-10

Como propiedades del agua se puede mencionar que es inodora, incolora e insípida. Hay una gran variedad de compuestos que se encuentran en el medio natural del agua los cuales alteran significativamente las propiedades organolépticas del agua básicamente el color, el sabor y el olor.

El punto de fusión del agua pura es de 0° C y el de ebullición es de 100° C a presión atmosférica. Una propiedad muy significativa del agua es que su forma líquida es más densa que su forma sólida, es por esto que el hielo flota en la superficie del agua líquida. El agua cristaliza en el sistema hexagonal conociéndose como hielo o nieve. Se puede presentar en forma compacta o esponjosa y al congelarse se expande es decir su volumen aumenta. Otra propiedad importante del agua es que posee un elevado calor específico de 4,184 J/g °C es por esto que la temperatura no tiene cambios significativos al almacenar grandes cantidades de calor. El calor de fusión tiene un valor de 80 cal/g y el de vaporización 540 cal/g los cuales son también muy elevados<sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup> GALVÍN, R. Op. Cit

La presencia de ciertas sales o gases como el CO<sub>2</sub> en concentraciones moderadas son los responsables del sabor refrescante que posee el agua natural. El olor del agua se debe a la presencia de ciertos compuestos volátiles disueltos, la gran mayoría de estos orgánicos, los cuales se originan a causa de la descomposición de la biomasa en ambientes anóxicos<sup>10</sup>.

Diversas sustancias que se encuentran presentes en el agua pueden alterar su color. Compuestos orgánicos como ácidos húmicos y fúlvicos aportan colores desde el amarillo al negro si se encuentran disueltos en el agua. El color verde se debe a la presencia de sales de calcio o cobre disueltas y el color amarillo a rojizo a la presencia de hierro en el agua<sup>11</sup>.

El agua es un recurso de gran importancia debido a que la mayoría de las transformaciones químicas que suceden en la naturaleza tienen lugar en soluciones acuosas. El hombre ha encontrado múltiples aplicaciones para el agua en su vida cotidiana entre las cuales se encuentran:

- Bebida y preparación de alimentos.
- Industrias: Refrigeración y procesos varios.
- Riegos agrícolas y explotaciones ganaderas.
- Navegación y comercio fluvial y/o marítimo.
- Usos deportivos y lúdicos.
- Producción hidroeléctrica, termoeléctrica, etc.
- Evacuación de vertidos y residuos variados<sup>12</sup>.

---

<sup>10</sup> DOMÉNECH, X., PERAL, J. Op. Cit.

<sup>11</sup> *Ibíd.*

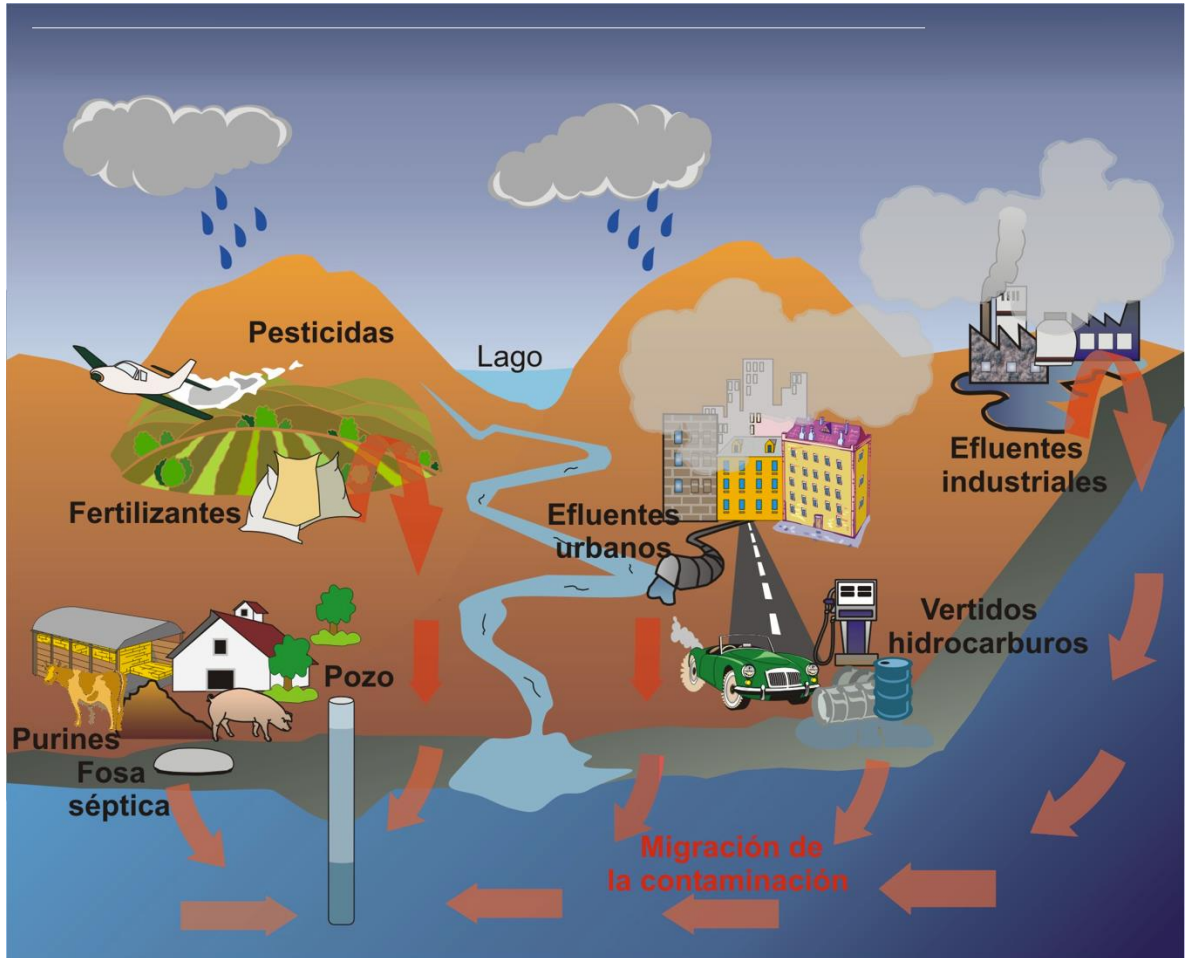
<sup>12</sup> GALVÍN, R. Op. Cit.

## **1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA**

En el desarrollo de la vida en nuestro planeta el agua es uno de los recursos más indispensables. Debido al aumento de la población mundial el agua de consumo ha ido escaseando y su disponibilidad es aún menor. Menos del 0.5% del agua que se encuentra en la biosfera es agua dulce, la cual está concentrada en lagunas, ríos y lagos.

Gran parte de los residuos provocados por la actividad humana en centros industriales y urbanos son arrojados a estas aguas superficiales las cuales están siendo contaminadas. Esta gran problemática afecta la disponibilidad del agua potable la cual es cada día menor y por lo tanto se tiene que recurrir a distintos y a veces costosos tratamientos, primero para extraer los distintos contaminantes y segundo evitar un deterioro en el ecosistema.

**Figura 2. Diferentes contaminantes vertidos a mares y ríos**



Fuente: MILIARIUM, Ingeniería civil y medio ambiente. Contaminación de las aguas. [en línea] [Consultado el 1 de Junio de 2016] Disponible en: <http://www.miliarium.com/>

Un canal de transporte de estos residuos son los ríos y torrentes que se dirigen hacia el mar, el cual se ha convertido en el lugar disponible que usan la mayoría de personas para deshacerse de los residuos en general (ver figura 2).

El mar tiene una alta capacidad auto depuradora la cual tiene un límite y si es sobrepasado se provocarían problemas muy graves. Se debe tener en cuenta que el mar es una fuente prácticamente inagotable de riquezas minerales y orgánicas. Uno de los graves problemas es que el exceso de dichos contaminantes produce

cambios en los ecosistemas, por ejemplo, se producen desequilibrios en el pH del medio acuático (medios muy alcalinos o muy ácidos) lo cual afecta directamente a la integridad de los organismos vivos que están en él y además los residuos de los procesos industriales también poseen un efecto negativo sobre los ecosistemas acuáticos<sup>13</sup>.

### **1.3 AGUA POTABLE**

En la actualidad el agua potable es uno de los recursos más limitados cuyo consumo ha aumentado notablemente. Se conoce al agua potable como agua tratada la cual ha sufrido algunos cambios tanto en sus propiedades químicas, biológicas y físicas todo con el objetivo de ser utilizada para un uso en específico.

La calidad del agua potable está fuertemente ligada al uso que a esta se le vaya a dar. Un ejemplo claro es la diferencia entre la calidad del agua utilizada en el sector industrial con la utilizada para el consumo humano.

Es una obligación de cada país contar con normas establecidas de calidad del agua para el abastecimiento público de agua potable. En Colombia las normas para la calidad del agua están reguladas por la resolución 2115 de 2007 emitida por el Ministerio de la Protección Social. En la siguiente tabla se presentan algunos datos vigentes en Colombia de calidad del agua de los parámetros más importantes<sup>14</sup> .

---

<sup>13</sup> DOMÉNECH, X. Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos. Tercera edición. Ed. Miraguano, 1997, pp. 30-40

<sup>14</sup> RAMÍREZ, C., Calidad del agua: evaluación y diagnóstico. Ed. Ediciones de la U, 2011

**Tabla 1. Calidad del Agua según Resolución 2115/2007**

Parámetro	Unidades	Norma exigida por Ministerio de la Protección Social: Resolución 2115/2007
pH	Unidades de pH	Entre 6,5 y 9,0
Turbiedad	UNT	Menor de 2
Color	UPC	Menor de 15
Cloruros	mg Cl <sup>-</sup> /L	Menor de 250
Hierro	mg Fe/L	Menor de 0,30
Aluminio Residual	mg Al <sup>3+</sup> /L	Menor de 0,20
Sulfatos	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L	Menor de 250
Cloro Residual	mg Cl <sub>2</sub> /L	Entre 0,3 y 2,0
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Admisible hasta 300

Fuente: MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 2115. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, 22 de Junio de 2007

RAMÍREZ, C., Calidad del agua: evaluación y diagnóstico. Ed. Ediciones de la U, 2011

#### 1.4 CALIDAD DEL AGUA

Cuando se habla de calidad del agua el primer problema que surge es la cantidad de residuos que son vertidos provenientes principalmente de actividades humanas y naturales que se interponen en el uso deseable el agua. El abastecimiento de agua tanto en el ámbito industrial como municipal, recreación (natación), pesca y mantenimiento del balance ecológico son algunos de los usos principales del agua.

La contaminación de los diferentes ambientes acuáticos por la problemática de residuos nombrada anteriormente produce daños en la mayoría de organismos que viven en estos ambientes y en la salud de los humanos además es un obstáculo para la realización de algunas actividades acuáticas como: buceo, canotaje, pesca entre otras<sup>15</sup>.

---

<sup>15</sup> RAMÍREZ, C., Op. Cit.

La calidad de un medio acuático se define como:

- Una serie de concentraciones, aspectos físicos y especificaciones de un grupo de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas.
- Estado y composición del grupo de especies que se encuentran presentes en el cuerpo de agua.

La calidad del agua se puede describir si se realiza básicamente de dos formas:

- Utilizando un índice de calidad del agua.
- Midiendo variables químicas (pH, acidez, etc.) físicas (turbiedad, sólidos totales, etc.) y biológicas (bioensayos).

Ambas formas son aceptables. Las mediciones que son necesarias realizar se hacen ya sea en el laboratorio o en alguna zona en específico. Los datos obtenidos de estas mediciones deben ser analizados y sus resultados discutidos<sup>16</sup>.

## **1.5 ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANALÍTICA DE DATOS AMBIENTALES<sup>17</sup>**

Es de gran importancia el aseguramiento de la calidad analítica en un laboratorio de análisis ambiental. El objetivo es que tanto los clientes como los organismos de control puedan estar tranquilos al demostrarles que las evaluaciones se hacen de una forma transparente y cumpliendo con cada uno de sus requisitos. De igual forma demostrar que todos los estudios y procedimientos de los análisis se hacen bajo las

---

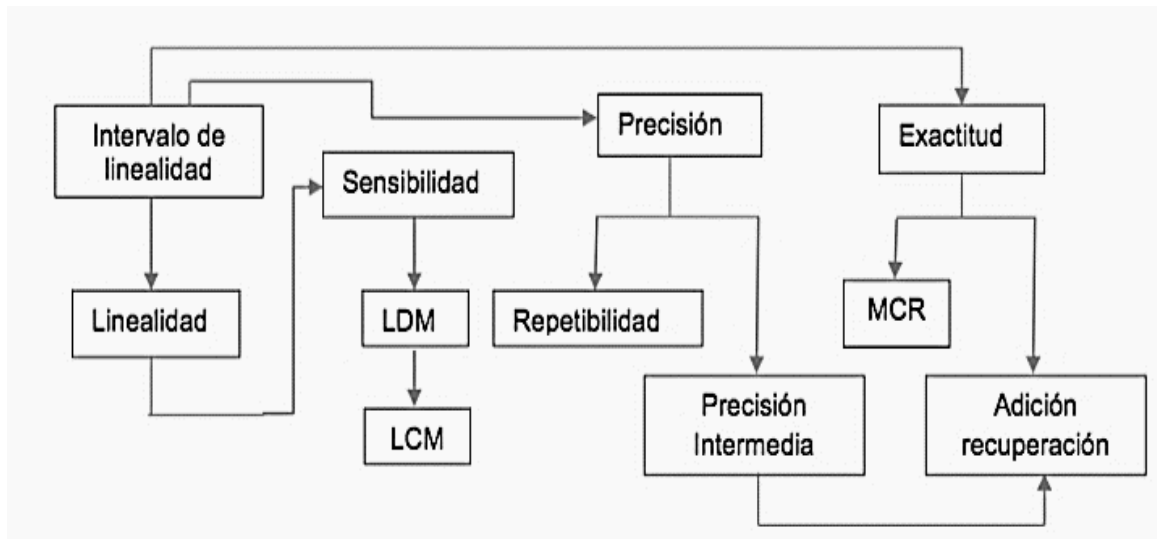
<sup>16</sup> *Ibíd.*

<sup>17</sup> MOLINA GUEVERA, SILVIA JULIANA. Estandarización de Métodos de Análisis para la Determinación de Nitratos, Nitritos, Compuesto Fenólicos y Aceites y Grasas utilizados como Indicadores de Contaminación en Aguas Naturales y Residuales Industriales. Bucaramanga, 2010. Trabajo de Grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química

normas de las autoridades competentes y además que son de alta calidad y confiables.

Garantizar una confiabilidad de esta manera no es fácil, se requiere cumplir con una serie de actividades sistemáticas y previamente planificadas como lo expresa la norma NTC-ISO-IEC 17025<sup>18</sup>. Es por esta razón que los laboratorios deben a través de la demostración formal de las figuras analíticas de mérito (Figura 3) validar todos los métodos que utilicen. El objetivo de esto es llegar a una acreditación de cada método que los laboratorios ofrecen<sup>19</sup>.

**Figura 3. Figuras de mérito en la estandarización de metodologías analíticas**



Fuente: MOLINA GUEVERA, SILVIA JULIANA. Estandarización de Métodos de Análisis para la Determinación de Nitratos, Nitritos, Compuesto Fenólicos y Aceites y Grasas utilizados como Indicadores de Contaminación en Aguas Naturales y Residuales Industriales. Bucaramanga, 2010. Trabajo de Grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química

<sup>18</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS, ICONTEC. Op. Cit.

<sup>19</sup> MOLINA GUEVERA, SILVIA JULIANA. Op. Cit.

## 1.6 PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA

Una buena forma de saber que tan contaminada o pura se encuentra el agua es con la medición de ciertos parámetros. Estos parámetros de calidad del agua se clasifican en químicos, físicos y microbiológicos.

- **Parámetros Químicos:** (pH, Cloruros, Acidez, etc.)
- **Parámetros Físicos:** (Turbiedad, Color, Temperatura, etc.)
- **Parámetros Microbiológicos:** (Coliformes Totales, Coliformes Fecales, etc.)

**1.6.1 pH<sup>20</sup>.** El pH de un agua se debe principalmente al equilibrio existente entre la actividad vital de los microorganismos acuáticos y el equilibrio carbónico. Hablando del equilibrio carbónico tanto la disolución de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> en un agua y la disolución de carbonatos afectan y alteran de una forma drástica el pH de cualquier agua. La actividad fotosintética reduce el contenido de CO<sub>2</sub> y por otra parte las respiraciones de ciertos organismos producen dióxido de carbono causando un efecto adverso o contrario al pH del medio acuático.

Otra forma de que se altere el pH de un medio acuático es por el aporte de ciertos ácidos un ejemplo pueden ser los provenientes de mineralizaciones de la materia orgánica que puedan acceder al medio hídrico y acidificarlo o fenómenos como la lluvia ácida. Entre valores de pH de 6,0-8,5 se encuentran las aguas superficiales y las subterráneas pueden presentar valores más bajos.

Los valores de pH en los vertidos de aguas residuales pueden variar mucho; un ejemplo de esto son las aguas residuales domésticas procedentes del agua potable las cuales cuentan con pHs inferiores a la del agua de donde provienen. Por otra parte, los valores de pH procedentes de los vertidos industriales son diferentes

---

<sup>20</sup> GALVÍN, R. Op. Cit.

porque estos están ligados a la actividad industrial que los genera: aguas de industrias de bebidas no alcohólicas o aguas de minas calcáreas exhiben carácter básico, mientras que aguas de industrias químicas, industrias metalúrgicas y de minería exhiben carácter ácido.

Los valores de pH del agua potable o agua de consumo muy extremos, provocan irritaciones de las mucosas y de órganos internos. De la misma forma aguas con pHs < 7 facilitan procesos de corrosión en la red de distribución de las aguas. Otro efecto importante del pH de un agua de consumo es que valores altos están directamente asociados a aguas coloreadas la cual contiene olores y sabores no muy agradables para los consumidores. Se debe tener en cuenta que la Resolución 2115 de 2007<sup>21</sup> exige valores de pH para el agua potable o de consumo entre 6,5 - 9,0<sup>22</sup>.

**1.6.2 Cloruros**<sup>23</sup>. El cloruro es uno de los principales aniones inorgánicos presentes tanto en el agua natural como residual. Produce un sabor salado en el agua potable el cual es variable y depende principalmente de la composición química de la misma. Cuando se presenta un sabor salado detectable en el agua y su contenido de Cl<sup>-</sup> está alrededor de 250 mg Cl<sup>-</sup>/L se debe a que el catión predominante es el calcio y en aguas que contienen 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L y no son saladas es porque los cationes predominantes son el calcio y magnesio respectivamente.

En zonas costeras las concentraciones de cloruro son muy altas debido al paso del agua de mar a los sistemas de alcantarillado, estas concentraciones se ven afectadas y pueden ser aún mayores debido a los procesos industriales. La acumulación de gran cantidad de cloruros puede provocar daños tanto en las conducciones y estructuras metálicas como perjudicar el crecimiento vegetal. <sup>[10]</sup>

---

<sup>21</sup> MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Op. Cit.

<sup>22</sup> GALVÍN, R. Op. Cit.

<sup>23</sup> *Ibíd.*

**1.6.3 Color**<sup>24</sup>. Se puede pensar que el color al estar íntimamente ligado a la turbiedad no podría considerarse como una característica independiente pero no es así, debido a que la turbiedad se debe a partículas de gran tamaño mientras que el color es generado por sustancias suspendidas y disueltas en el agua.

El color del agua se debe principalmente a las sustancias coloreadas que se encuentran tanto en suspensión como disueltas en ella, provocado por descargas industriales, disolución de minerales como hierro y magnesio presentes en el subsuelo y por la descomposición natural de la materia vegetal de las plantas. El color está clasificado como color aparente y color verdadero, el primero es provocado por el material que se encuentra en suspensión mientras el verdadero se debe al color que permanece en el agua luego de remover la turbiedad.

En el tratamiento de agua el color es de gran importancia debido a que un color no agradable provocaría rechazo en los consumidores así no se ocasionen problemas sanitarios. Es por ello que es un parámetro esencial en el control de calidad del agua. El color es expresado en unidades de color (UPC Unidades de Platino - Cobalto). Las mediciones de color en el laboratorio se hacen utilizando los colorímetros<sup>25</sup>.

**1.6.4 Turbiedad**<sup>26</sup>. La turbiedad se conoce como la capacidad que tiene el material en suspensión que se encuentra en el agua para obstaculizar el paso de la luz. Hay variedad de causas que pueden provocar la turbiedad, entre ellas se encuentran; el desgaste natural de las cuencas el cual aporta sedimentos a los cauces de los ríos y la contaminación causada por el vertido de residuos industriales y desechos domésticos.

---

<sup>24</sup> RAMÍREZ, C., Op. Cit.

<sup>25</sup> Ibíd.

<sup>26</sup> Ibíd.

Hay diferentes razones por lo cual es importante la turbiedad en el tratamiento del agua, a continuación, se nombrarán las más relevantes:

*Selección de los procesos de tratamiento:* Procesos como la sedimentación, filtración y coagulación se operan y diseñan teniendo en cuenta el valor de la turbiedad debido a que es uno de los parámetros más importantes para determinar la calidad del agua.

*Filtración y cloración del agua:* La turbiedad incide en la eficiencia de la filtración del agua debido a que una turbiedad alta produce una filtración más difícil y costosa. Cuando la turbiedad es alta se requieren dosis mayores de cloro para desinfectar el agua porque debido a que los microorganismos se esconden en las partículas de turbiedad es mucho más difícil su eliminación.

*Estética:* La presencia de turbiedad en el agua potable trae rechazo por parte de los consumidores. En la industria como en la fabricación de textiles y alimentos se necesita de agua libre de turbiedad.

La turbiedad se mide en unidades nefelométricas de turbiedad<sup>27</sup>.

---

<sup>27</sup> *Ibíd.*

## 2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

La validación de un método es la confirmación por medio de evidencias de que éste cuenta con las capacidades fundamentales para las aplicaciones requeridas. Lo que se espera es corroborar que el método es el indicado para los fines previstos con ayuda del fundamento estadístico<sup>28</sup>. De una u otra manera está implícita la necesidad de analizar y evaluar el desempeño del método. Es de suma importancia estudiar la integridad del método, desde los equipos que se usan hasta los parámetros determinados que se utilizan para medir su desempeño<sup>29</sup>.

La validación según la norma NTC-ISO/IEC 17025:2005 es la confirmación a través del examen y aporte de evidencias objetivas de los requisitos generales en la realización de ensayos, calibraciones, muestreo entre otros<sup>30</sup>.

La validación es de gran importancia porque le asegura al cliente que los datos de cada análisis poseen resultados confiables. El alcance de la validación depende tanto de la naturaleza de los cambios realizados, la aplicación y las circunstancias en que los métodos se van a realizar.<sup>31</sup>

---

<sup>28</sup> DUFFAU, B., ROJAS, F., GUERRERO, I., ROA, L., RODRÍGUEZ, L., SOTO, M., AGUILERA, M. y SANDOVAL, S. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Instituto de salud pública de Chile, 2010

<sup>29</sup> GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Métodos y Temas Relacionados. A laboratory guide for the validation of methods and related topics. 200

<sup>30</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS, ICONTEC. Op. Cit.

<sup>31</sup> GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Op. Cit.

## 2.1 PRINCIPALES PARÁMETROS DE CALIDAD O FIGURAS DE MÉRITO

Hace referencia principalmente a los parámetros de calidad los cuales se derivan del proceso de validación y ayudan en la identificación del método. A continuación, se describen los parámetros más importantes<sup>32</sup>.

*Límite de Detección (LD):* Se conoce como la mínima cantidad de analito que se encuentra en la muestra la cual se puede detectar, aunque no necesariamente cuantificar bajo las condiciones experimentales establecidas.

*Límite de Cuantificación (LQ):* Se conoce como la mínima cantidad de analito que se encuentra en la muestra la cual se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales establecidas. Para los compuestos que se encuentran en baja concentración en la matriz de una muestra éste límite es una característica de sus valoraciones cuantitativas.

- *Exactitud:* Se conoce como el grado de proximidad entre un valor que es aceptado como verdadero o de referencia y el valor que se ha encontrado experimentalmente.
- *Precisión:* Se conoce como el grado de concordancia entre una serie de medidas que se efectúan repetitivamente a partir de una misma muestra homogénea bajo las condiciones establecidas<sup>33</sup>.
- *Carta de control:* Es una herramienta estadística que permite llevar un registro diario del procedimiento, con el objetivo de verificar que el método cumple con los requisitos establecidos<sup>34</sup>.

---

<sup>32</sup> ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FARMACÉUTICOS DE LA INDUSTRIA. Validación de Métodos Analíticos. –Monografía. Comisión de normas de buena fabricación y control de calidad. 2001

<sup>33</sup> *Ibíd.*

<sup>34</sup> ARDILA, J. Validación interna de los métodos analíticos para la cuantificación de hierro total, hierro no hemo e implementación del método para la determinación de hierro hemo en alimentos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009

## 2.2 INCERTIDUMBRE

Es un parámetro que está fuertemente ligado al resultado de una medida, el cual caracteriza la dispersión de los valores que podrían justamente ser atribuidos al mensurado. Cuando un método es validado se requiere tener en cuenta las posibles fuentes de incertidumbre de un resultado. Al conocer la incertidumbre se obtiene un aumento de la confiabilidad en la validez del resultado de una medición.

A continuación, se nombran algunas posibles fuentes o componentes de la incertidumbre:

- Muestreo
- Condiciones de almacenamiento
- Efectos instrumentales
- Pureza de reactivos
- Condiciones de medida

Efectos de la muestra (tipo de matriz, entre otras) <sup>35</sup>

---

<sup>35</sup> GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Op. Cit.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la estandarización, fueron suministrados por el Laboratorio de control de calidad de Aguas de Barrancabermeja.

- Soluciones Buffer para pH 4.00, 7.00 y 9.00
- Solución estándar de control Buffer pH 6.00
- Cromato de Potasio ( $K_2CrO_4$ )
- Nitrato de Plata ( $AgNO_3$ )
- Cloruro de Sodio ( $NaCl$ )
- Patrón de color Platino-Cobalto de 500 UPC
- Estándar de turbiedad de 800 NTU

#### 3.2 ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS

**3.2.1 pH.** Para la determinación del pH en muestras se aplicó el procedimiento técnico de ensayo del Laboratorio de Control de Calidad LCC-RT-PTE 17 Determinación del Valor de pH en Muestras de Agua basado en el Method 4500 H<sup>+</sup> B, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, Washington, DC, 22th. El intervalo de aplicación del procedimiento es el definido en el manual de operación del equipo (0 a 14 unidades de pH en matriz de agua). Los reactivos y materiales utilizados son los especificados en éste procedimiento. No se realizaron modificaciones.

Las especificaciones de los equipos utilizados son las siguientes:

**Medidor de pH marca HACH SENSION pH 31:** En la carpeta Hoja de Vida de Equipos se encuentra la ficha técnica del equipo junto con sus certificados de calibración y manual de operación.

**Figura 4. Medidor de pH**



Fuente: LATAM Medidores de Escritorio Sension. [en línea] Disponible en: <https://latam.hach.com>

#### **Descripción de las muestras utilizadas en la estandarización:**

❖ **Muestras Naturales M1, M2 y M3:** Las muestras naturales utilizadas durante la estandarización fueron las siguientes:

- **Muestra M1:** Sedimentada, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.
- **Muestra M2:** Tratada, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.
- **Muestra M3:** Sedimentada más Cal, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.

#### **Patrones suministrados por el Laboratorio**

- **Estándar E1:** Solución Buffer marca Mol-Labs, de pH = 4
- **Estándar E2:** Solución Buffer marca Mol-Labs, de pH = 7
- **Estándar E3:** Solución Buffer marca Mol-Labs, de pH = 9
- **Estándar E4:** Solución Buffer marca Mol-Labs, de pH = 6

Para la medición de las muestras se siguió el siguiente procedimiento:

- Lavar el electrodo con agua destilada.
- Calibrar el pH-metro con los patrones certificados.
- Introducir el pH-metro dentro de la muestra y tomar el valor registrado por el equipo.

Las muestras y estándares de trabajo se analizaron diariamente por un periodo de diez días, cada una se estudió con un número de réplicas igual a 2, para un total de 140 datos.

**3.2.2 Turbiedad.** Para la determinación de la turbiedad en muestras de agua se aplicó el procedimiento técnico de ensayo LCC-RT-PTE 13 Determinación de la Turbiedad en Muestras de Agua basado en el Method 2130 B, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, Washington, DC, 22th. El intervalo de aplicación del procedimiento es el definido en el manual de operación del equipo (0 a 4000 NTU) los reactivos y materiales utilizados son los especificados en éste procedimiento. No se realizaron modificaciones.

**Las especificaciones de los equipos utilizados son las siguientes:**

**Turbidimetro 2100N marca HACH:** En la carpeta Hoja de Vida de Equipos se encuentra la ficha técnica del equipo junto con sus certificados de calibración y manual de operación.

**Figura 5. Turbidímetro 2100N**



Fuente: LATAM Medidores de Escritorio Sension. [en línea] Disponible en: <https://latam.hach.com>

### **Descripción de las muestras utilizadas en la estandarización**

❖ **Muestras Naturales M1, M2 y M3:** Las muestras utilizadas durante la estandarización fueron las siguientes:

- **Muestra M1:** Tratada, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.
- **Muestra M2:** Tratada, con suficiente material en suspensión, volumen total de muestra 1000 ml.
- **Muestra M3:** Cruda 1, con suficiente material en suspensión, volumen total de muestra 1000 ml.

### ❖ **Patrones preparados por el Laboratorio**

- **Estándar E1:** Estándar de Formazina, de turbiedad 2 NTU, éste estándar fue realizado en el laboratorio a partir de un estándar de turbiedad de 800 NTU. En el anexo A está especificado su procedimiento.
- **Estándar E2:** Estándar de Formazina, de turbiedad 10 NTU, éste estándar fue realizado en el laboratorio a partir de un estándar de turbiedad de 800 NTU. En el anexo A está especificado su procedimiento.

- **Estándar E3:** Estándar de Formazina, de turbiedad 80 NTU, éste estándar fue realizado en el laboratorio a partir de un estándar de turbiedad de 800 NTU. En el anexo A está especificado su procedimiento.
- **Estándar E4:** Estándar de Formazina, de turbiedad 200 NTU, éste estándar fue realizado en el laboratorio a partir de un estándar de turbiedad de 800 NTU. En el anexo A está especificado su procedimiento.

Para la medición de las muestras se siguió el siguiente procedimiento:

- Calibrar el Turbidímetro.
- Introducir la muestra al Turbidímetro y tomar el valor registrado por el equipo.

Las muestras y estándares de trabajo se analizaron diariamente por un periodo de siete días, cada una se estudió con un número de réplicas igual a 2, para un total de 98 datos.

**3.2.3 Cloruros.** Para la determinación de cloruros en muestras de agua se aplicó el procedimiento técnico de ensayo del Laboratorio de Control de Calidad LCC-RT-PTE 07 Determinación de Cloruros en Muestras de Agua basado en el Method 4500 Cl<sup>-</sup> B del “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, Washington, DC, 22th, los reactivos y materiales utilizados son los especificados en éste procedimiento, no se realizaron modificaciones.

#### **Descripción de las muestras utilizadas en la estandarización**

- ❖ **Muestras naturales M1, M2 y M3:** Las muestras naturales utilizadas durante la estandarización fueron las siguientes:
  - **Muestra M1:** Tratada, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.
  - **Muestra M2:** Muestra especial preparada, en el anexo B esta su procedimiento de preparación, volumen de muestra, 1000 ml.

- **Muestra M3:** Muestra especial preparada, en el anexo B esta su procedimiento de preparación, volumen de muestra, 1000 ml.

❖ **Patrones Preparados por el Laboratorio**

- **Titulante:** Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en el anexo B esta su procedimiento de preparación.
- Patrón de NaCl en el anexo B esta su procedimiento de preparación.
- **Estándar E1:** Estándar de 20 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  preparado en el laboratorio a partir de un patrón de 500 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , en el anexo C está especificado su procedimiento de obtención.
- **Estándar E2:** Estándar de 100 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  preparado en el laboratorio a partir de un patrón de 500 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , en el anexo C está especificado su procedimiento de obtención.
- **Estándar E3:** Estándar de 300 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  preparado en el laboratorio a partir de un patrón de 500 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , en el anexo C está especificado su procedimiento de obtención.

❖ **Muestras adicionadas:**

La muestra adicionada fue preparada a partir de la muestra M1 y del patrón principal de 500 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  en el anexo D se especifica su procedimiento.

El procedimiento de las mediciones de este método se especifica en el anexo E. Las muestras y estándares de trabajo se analizaron diariamente por un periodo de seis días, cada una se estudió con un número de réplicas igual a 2, para un total de 84 datos.

**3.2.4 Color.** Para la determinación de color en muestras de agua se aplicó el procedimiento técnico de ensayo LCC-RT-PTE 05 Determinación de Color en Muestras de Agua basado en el Method 2120 A, "Standard Methods for the

Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, Washington, DC, 22th, el intervalo de aplicación del procedimiento es el definido en el manual de operación del equipo, los reactivos y materiales utilizados son los especificados en éste procedimiento, no se realizaron modificaciones.

Las especificaciones de los equipos utilizados son las siguientes:

**ESPECTROFOTÓMETRO DR 2800:** En la carpeta Hoja de Vida de Equipos se encuentra la ficha técnica del equipo junto con sus certificados de calibración y manual de operación.

**Figura 6. Espectrofotómetro**



Fuente: LATAM Medidores de Escritorio Sension. [en línea] Disponible en: <https://latam.hach.com>

### **Descripción de las muestras utilizadas en la estandarización**

- ❖ **Muestras naturales M1, M2 y M3:** Las muestras naturales utilizadas durante la estandarización fueron las siguientes:
  - **Muestra M1:** Tratada, volumen recolectado de muestra, 1000 ml.
  - **Muestra M2:** Sedimentada y cruda 1, volumen total de muestra, 1000 ml.
  - **Muestra M2:** Cruda 1 diluida, volumen total de muestra, 1000 ml.

#### ❖ **Patrones Preparados por el Laboratorio**

- **Estándar E1:** Patrón de color de 20 UPC preparado en el Laboratorio a partir de un patrón de referencia de 500 UPC, en el anexo G está especificado su procedimiento de obtención.
- **Estándar E2:** Patrón de color de 200 UPC preparado en el Laboratorio a partir de un patrón de referencia de 500 UPC, en el anexo G está especificado su procedimiento de obtención.
- **Estándar E3:** Patrón de referencia de 500 UPC, LOTE HC68239846, Marca MERCK.
- **Estándar E4:** Patrón de color de 150 UPC preparado en el Laboratorio a partir de un patrón de referencia de 500 UPC, en el anexo G está especificado su procedimiento de obtención.

Para la medición de las muestras se siguió el siguiente procedimiento:

- Calibrar el Espectrofotómetro.
- Introducir la muestra al Espectrofotómetro en el método de color y tomar el valor registrado por el equipo.

Las muestras y estándares de trabajo se analizaron diariamente por un periodo de siete días, cada una se estudió con un número de réplicas igual a 2, para un total de 98 datos.

**3.2.5 Tratamiento Estadístico.** En el momento en que se obtienen los datos, es necesario realizar un tratamiento estadístico que permita obtener información de cada método, por lo cual se deben tener en cuenta ciertos parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico. Este estudio estadístico permite al laboratorio ofrecer resultados analíticos de calidad y con un alto grado de confianza.

**3.2.5.1 Coeficiente de Variación.** El coeficiente de variación es una medida de la dispersión o variabilidad altamente utilizada, también conocida como la desviación estándar relativa (DER), definido por:

$$\text{Coeficiente de variación (CV)} = \text{Desviación estándar relativa (DER)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100^{36}$$

Dónde: s: Desviación estándar

$\bar{x}$ : Promedio

Las unidades del CV son porcentuales, y es un claro ejemplo de un error relativo, es decir una estimación del error dividido en una estimación del valor absoluto de la cantidad medida. Estos errores se utilizan con frecuencia al compararse las precisiones de los resultados que tienen diferentes unidades o magnitudes<sup>37</sup>.

**3.2.5.2 Límite de Detección y Límite de Cuantificación.** Cuando se realizan mediciones a concentraciones bajas, existen dos conceptos muy importantes que se deben tener en cuenta. Estos términos se definen a partir de la cantidad más pequeña detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite de aceptación.

- Límite de detección del método (LDM): Es la concentración de analito que al procesarse a través del método completo proporciona una señal en el instrumento con una probabilidad altamente significativa de ser diferente del blanco o ruido de fondo<sup>38</sup>.

Límite de detección (LDM):  $y_{bl} + 3 \cdot s_0$

Donde:  $y_{bl}$  = Concentración correspondiente a la señal del blanco.

---

<sup>36</sup> INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES IDEAM. Protocolo-estandarización de métodos analíticos

<sup>37</sup> *Ibíd.*

<sup>38</sup> GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Op. Cit.

$s_0$  =Desviación estándar de los blancos.

- Límite de cuantificación del método (LQD): Es la concentración mínima de analito que puede ser determinada con desempeño aceptable, la cual se puede cuantificar con precisión y exactitud de manera confiable y reproducible<sup>39</sup>.

Límite de cuantificación (LQD):  $y_{bl} + 10*s_0$

Donde:  $y_{bl}$ = Concentración correspondiente a la señal del blanco.

$s_0$  =Desviación estándar de los blancos.

**3.2.5.3 Precisión.** Indica qué tan cerca están los resultados entre sí, es el grado de concordancia entre los resultados para réplicas de una misma muestra, al aplicarse el mismo procedimiento experimental bajo condiciones específicas. Se puede expresar mediante parámetros estadísticos como la desviación estándar (o desviación estándar relativa) y el coeficiente de variación (CV) <sup>40</sup>.

**3.2.5.4 Exactitud.** Es el grado de cercanía o aproximación entre el valor experimental obtenido y el valor real o de referencia, normalmente en la validación de métodos se trata de analizar la exactitud de los resultados al evaluar tanto los efectos sistemáticos como aleatorios sobre cada uno de los resultados individualmente. La exactitud se puede estudiar mediante dos componentes la veracidad y la precisión. La veracidad es una medición que mide la proximidad de la media de un valor infinito de resultados producidos por el método a un valor de referencia, como es imposible realizar un infinito número de mediciones, la veracidad se expresa cuantitativamente en términos de sesgo. El sesgo se basa en la comparación de la media de los resultados con un valor de referencia<sup>41</sup>.

---

<sup>39</sup> Ibíd.

<sup>40</sup> Ibíd.

<sup>41</sup> Ibíd.

El sesgo se expresa en términos absolutos de la siguiente forma:

$$b = |\bar{x} - x_{ref}|$$

Donde:

$(\bar{x})$  = Valor promedio obtenido

$(x_{ref})$  = Valor teórico

También se puede expresar en términos de porcentaje de la siguiente forma:

$$b (\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100$$

De igual forma se puede expresar en términos de % Recuperación de la siguiente forma:

$$R (\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \times 100$$

**3.2.5.5 Cartas de Control.** Una carta de control se puede definir como un método gráfico para valorar si un proceso está o no en un estado de control estadístico. Este gráfico nos advierte si una medida se aparta rápidamente del valor esperado<sup>42</sup>.

La carta de control está conformada como muestra la Gráfica 1, una línea central (la cual hace referencia al promedio de los datos obtenidos) y cuatro líneas límites divididas de la siguiente manera; dos por encima y dos por debajo de la línea central, estos límites indican el funcionamiento satisfactorio o no de un proceso determinado. Un par de líneas se conocen como límite de control superior (L.C.S) y límite de control inferior (L.C.I) y el otro par, límite de aviso superior (L.A.S) y límite de aviso inferior (L.A.I), se calculan de la siguiente manera<sup>43</sup>:

---

<sup>42</sup> HARRIS, D.C, Análisis Químico Cuantitativo 2ª Edición. Ed. Reverté S.A, 2001, pp. 81-82

<sup>43</sup> Ibíd.

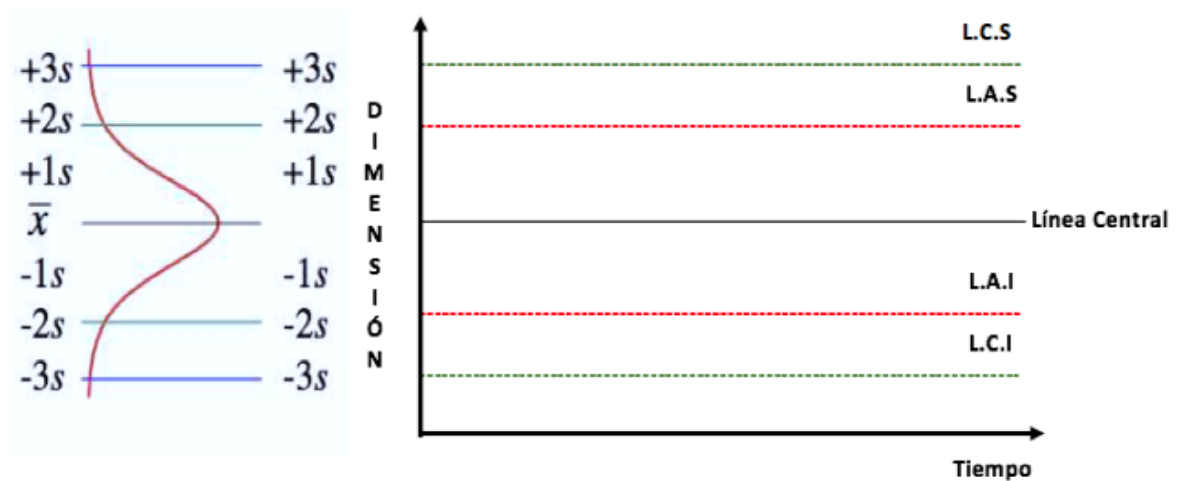
Límite de control superior (L.C.S) =  $X_{prom} + 3*s$ ; 99.7% confianza

Límite de control inferior (L.C.I) =  $X_{prom} - 3*s$ ; 99.7% confianza

Límite de aviso superior (L.A.S) =  $X_{prom} + 2*s$ ; 95% confianza

Límite de aviso inferior (L.A.I) =  $X_{prom} - 2*s$ ; 95% confianza

**Figura 7. Carta de control típica y su relación con la distribución de sus intervalos de confianza.**



**3.2.5.6 Incertidumbre.** La estimación de la incertidumbre de la medición se realiza a partir de la información obtenida durante el proceso de confirmación del método de ensayo en el laboratorio. La metodología se fundamenta en la estimación global del aporte de las fuentes aleatorias y de las fuentes sistemáticas a la incertidumbre total. La cuantificación de los aportes globales se realiza a través de la mejor estimación de toda la precisión entre ensayos (Estudio de precisión, que involucra las fuentes aleatorias) y de todo el sesgo del método (Estudio de veracidad y verificación de la trazabilidad, que involucra las fuentes sistemáticas). Una fuente de incertidumbre se considera de origen “sistemática” (error sistemático) si el error

es fijo en el contexto experimental y “aleatoria” en caso contrario, es decir el error no es fijo en el contexto experimental<sup>44</sup>.

El estudio de precisión se realiza analizando varias muestras rutinarias con diferente valor o concentración del analito y la contribución de las fuentes aleatorias se calcula a través de la siguiente fórmula (Desviación estándar relativa agrupada)<sup>45</sup>:

$$DER_T = \sqrt{\frac{((DER_1)^2 * (n_1 - 1)) + ((DER_2)^2 * (n_2 - 1)) + \dots + ((DER_i)^2 * (n_i - 1))}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_i - 1)}}$$

Donde:

DER<sub>i</sub> = Desviación estándar relativa de los resultados de la muestra i

n<sub>i</sub> = Número de resultados de la muestra i

DER = S / X<sub>p</sub>

S = Desviación estándar de los resultados de la muestra i

X<sub>p</sub> = Promedio de los resultados de la muestra i

El estudio de veracidad y verificación de la trazabilidad o estudio de sesgo se realiza utilizando los valores de recuperación calculados con los resultados de los ensayos realizados sobre materiales de referencia certificados, materiales de referencia o matrices fortificadas. La contribución de las fuentes sistemáticas se calcula a través de las siguientes acciones<sup>46</sup>:

---

<sup>44</sup> EURACHEM/CITAC Guide, Third Edition. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Pp. 26

<sup>45</sup> Ibíd.

<sup>46</sup> EUROPEAN FEDERATION OF NATIONAL Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories - Eurolab Technical Report No. 1/2007 March 2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, numerals, 1.1.2, 1.1.4 B

a) Si se utilizan matrices fortificadas:

- Calcular el valor promedio de las recuperaciones  $R_p$  sin ser expresadas como porcentaje y la desviación estándar  $S_{R_p}$  de estos valores.
- Calcular la incertidumbre estándar en la recuperación promedio  $U(R_p)$  así (Error estándar de la media):

$U(R_p) = S_{R_p} / (n)^{1/2}$  en donde  $n$  es el número de análisis de recuperación realizados

- Determinar si la recuperación  $R_p$  es o no significativamente diferente de 1. Para esto se compara el  $t$  de student ( $t_{crit}$ ) para  $n-1$  grados de libertad ( $n$  es el número de mediciones realizadas) y un nivel de confianza aproximado del 95% con el valor del  $t_{exp}$  calculado de la siguiente manera<sup>47</sup>:  
 $t_{exp} = |1 - R_p| / U(R_p)$ .

Si  $t_{exp}$  es menor que  $t_{crit}$ ,  $R$  involucra la incertidumbre  $U(R_p)$  y no es significativamente diferente de 1, por lo tanto no se aplican factores de corrección.

Si  $t_{exp}$  es mayor que  $t_{crit}$ , el recobro es significativamente diferente de 1 y la incertidumbre en la recuperación debe ser incrementada para considerar la cantidad del recuperado que no ha sido corregida. El incremento en la incertidumbre se calcula de la siguiente manera<sup>48</sup>:

$$U(R_p) = \sqrt{(U(R_p))^2 + (|1 - R_p|/t)^2}$$

Siendo  $t$ , el valor del “ $t$  de Student de tablas ( $t_{crit}$ )” utilizado en la prueba estadística de significancia empleada para determinar si el valor promedio de la recuperación  $R_p$  es o no significativamente diferente de 1 (Prueba de trazabilidad química).

---

<sup>47</sup> Ibíd.

<sup>48</sup> Ibíd.

b) Si se utilizan materiales de referencia:

- Calcular el valor promedio de las recuperaciones  $R_p$  sin ser expresadas como porcentaje:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}; \quad \text{donde } R_i = \frac{X_{i\text{ obs}}}{X_{\text{ref}}}$$

En donde:

$X_{i\text{ obs}}$  = i-ésimo resultado experimental obtenido para el material de referencia..

$X_{\text{ref}}$  = Concentración del material de referencia.

$n$  = Número de valores de recuperación utilizados.

- Calcular la desviación estándar  $S_{R_p}$  de los valores de recuperación  $R_i$ .
- Calcular la incertidumbre estándar en la recuperación promedio  $U(R_p)$  así:

$$U(R_p) = \frac{S_{R_p}}{\sqrt{n}}$$

En donde  $n$  es el número de valores de recuperación utilizados para calcular el valor de la desviación estándar de los valores de recuperación.

- Si el material de referencia utilizado es “certificado”, calcular la incertidumbre estándar relativa  $u(X_{\text{ref}})/X_{\text{ref}}$ , correspondiente a la incertidumbre del valor certificado del mensurando de interés<sup>49</sup>:

$$u(X_{\text{ref}})/X_{\text{ref}} = \frac{u_{\text{ref}}/K}{X_{\text{ref}}}$$

---

<sup>49</sup> EURACHEM/CITAC Op. Cit.

Donde:

$U_{ref}$  = Incertidumbre del valor certificado del mensurando de interés.

$K$  = Factor de cobertura utilizado para calcular la incertidumbre del valor certificado del mensurando de interés. Cuando no se indique el valor del factor de cobertura, pero se indique un nivel de confianza del 95%, utilizar 1,96 como el valor de  $K$ .

$X_{ref}$  = Valor certificado del mensurando de interés.

- Determinar si el valor de la recuperación promedio  $Rp$  es o no significativamente diferente de 1. Para esto se compara el  $t$  de Student de tablas ( $t_{crit}$ ) para  $n-1$  grados de libertad ( $n$  es el número de mediciones realizadas) y un nivel de confianza aproximado del 95% con el valor del  $t_{exp}$  calculado de la siguiente manera<sup>50</sup>:

$$t_{exp} = \frac{|1 - Rp|}{U(Rp)}$$

Si  $t_{exp}$  es menor que  $t_{crit}$ ,  $Rp$  involucra la incertidumbre  $U(Rp)$  y no es significativamente diferente de 1, por lo tanto no se aplican factores de corrección.

Si  $t_{exp}$  es mayor que  $t_{crit}$ , el valor de la recuperación promedio  $Rp$  es significativamente diferente de 1 y la incertidumbre en la recuperación debe ser incrementada para considerar la cantidad del recuperado que no ha sido corregida. El incremento en la incertidumbre se calcula de la siguiente manera:

$$U(Rp)_{corr} = \sqrt{(U(Rp))^2 + \left(\frac{|1 - Rp|}{t}\right)^2}$$

---

<sup>50</sup> Ibíd.

Siendo  $t$ , el valor del “ $t$  de Student de tablas ( $t_{crit}$ )” utilizado en la prueba estadística de significancia empleada para determinar si el valor promedio de la recuperación  $R_p$  es o no significativamente diferente de 1 (Prueba de trazabilidad química).

Nota 1: En esta metodología no se estima el aporte de la “homogeneidad de la muestra” como fuente global adicional de incertidumbre, porque los efectos de esta fuente ya se encuentran incluidos en el estudio de precisión, ya que dicho estudio se realizó con muestras reales analizadas durante un periodo de tiempo dentro de la confirmación, antes de cada ensayo se homogenizó la muestra para tratar de asegurar la representatividad de la alícuota tomada.

Nota 2: Los estudios de precisión y sesgo tienen en cuenta la influencia de la calibración de los equipos involucrados, por lo tanto, esta fuente de incertidumbre ya se encuentra cubierta y evaluada. Los estudios de precisión se realizaron en el laboratorio, por lo tanto, cubren la influencia de la temperatura ambiente y la temperatura de las muestras sobre los resultados.

Nota 3: Cuando se utilizan materiales de referencia certificados en el estudio de sesgo, se debe involucrar también el cálculo de la incertidumbre estándar relativa correspondiente a la incertidumbre en la concentración de los materiales de referencia certificados<sup>51</sup>.

La incertidumbre estándar combinada se calcula combinando cuadráticamente los valores de incertidumbre estándar relativa correspondientes al estudio de precisión (Fuentes aleatorias) y al estudio de veracidad o sesgo (Fuentes sistemáticas), cuando el modelo matemático correspondiente a la función utilizada para calcular el mensurando involucre multiplicaciones y divisiones; en el caso de que el modelo matemático involucre solo sumas o restas, la incertidumbre combinada se calcula

---

<sup>51</sup> EUROPEAN FEDERATION OF NATIONAL Op. Cit.

combinando cuadráticamente las incertidumbres estándar correspondientes al estudio de precisión (Fuentes aleatorias) y al estudio de veracidad o sesgo (Fuentes sistemáticas). El cálculo de la incertidumbre combinada se realiza a través de las siguientes acciones<sup>52</sup>:

- Si se utiliza la recuperación de materiales de referencia certificados:

$$U_{C_{total}} = \sqrt{(DER_T)^2 + \left(\frac{U(Rp)}{Rp}\right)^2 + \left(\frac{u_{ref}/K}{X_{ref}}\right)^2}$$

$DER_T$  = Incertidumbre estándar relativa agrupada, obtenida en la estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.

$u_{ref}$  = Incertidumbre del valor certificado del mensurando de interés.

$K$  = Factor de cobertura utilizado para calcular la incertidumbre del valor certificado del mensurando de interés. Cuando no se indique el valor del factor de cobertura, pero se indique un nivel de confianza del 95%, utilizar 1,96 como el valor de  $K$ .

$X_{ref}$  = Valor certificado del mensurando de interés.

$U(Rp)$  = Incertidumbre estándar en la recuperación promedio.

$Rp$  = Valor de la recuperación promedio hallado experimentalmente.

- Si se utiliza la recuperación de un material de referencia o en matriz fortificada:

$$U_{C_{total}} = \sqrt{(DER_T)^2 + \left(\frac{U(Rp)}{Rp}\right)^2}$$

---

<sup>52</sup> EURACHEM/CITAC Op. Cit.

$DER_T$  = Incertidumbre estándar relativa agrupada, obtenida en la estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.

$U(Rp)$  = Incertidumbre estándar en la recuperación promedio.

$Rp$  = Valor de la recuperación promedio hallado experimentalmente.

La incertidumbre expandida del método se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura  $K = 2$ , para un nivel de confianza de aproximadamente 95%. La incertidumbre expandida se requiere para expresar el intervalo en el cual se espera encontrar una gran fracción de la distribución de valores que razonablemente se podrían atribuir al mensurando y corresponde al método de ensayo porque no se ha aplicado sobre la medición. El cálculo de la incertidumbre expandida se realiza a través de la siguiente fórmula<sup>53</sup>:

$$U_{\text{método}} = \pm K * U_{C_{\text{total}}} = \pm 2 * U_{C_{\text{total}}}$$

Teniendo en cuenta que la precisión frecuentemente varía significativamente con el valor del mensurando medido y la matriz de la muestra, el valor estimado de la incertidumbre debe ser ajustado para permitir que la precisión sea aplicable a un resultado en particular, por esta razón en la metodología usada, se estima un valor para la incertidumbre combinada del método y este se multiplica por el valor del mensurando medido y por el factor de cobertura, para obtener una estimación de la incertidumbre expandida en la medición. El cálculo de la incertidumbre expandida en la medición se realiza a través de la siguiente fórmula<sup>54</sup>:

$$U = \pm C * K * U_{C_{\text{total}}} = \pm C * 2 * U_{C_{\text{total}}}$$

Donde  $C$  corresponde al valor del mensurando determinado experimentalmente.

---

<sup>53</sup> *Ibíd.*

<sup>54</sup> DERRÉGIBUS, M.- FUENTES, J. Acerca de la incertidumbre de medición en los ensayos químico analíticos. Facultades de Ingeniería y Química. Universidad de la República de Uruguay. [dregibus@fing.edu.uy](mailto:dregibus@fing.edu.uy), [jfuentes@bilbo.edu.uy](mailto:jfuentes@bilbo.edu.uy). Pp 18

El resultado se reporta así:  $C \pm U$  (unidades), el valor de incertidumbre fue calculado con un factor de cobertura  $K= 2$  y un nivel de confianza de aproximadamente 95%. Donde  $C$  es corresponde al valor del mensurando determinado experimentalmente (Resultado del ensayo).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE pH

**4.1.1 Demostración de la capacidad inicial del método.** Para esta demostración se usaron los estándares E0 (pH 2.00) y E3 (pH 9.00).

**Tabla 2. Demostración de la capacidad inicial del método.**

Resultados experimentales de las muestras			Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	pH de referencia (Unidades de pH)	pH medido			Límite inferior (%)	Límite superior (%)
(E0)	2,00	1,98	0,65	99,0	96,0	104
	2,00	1,99		99,5		
	2,00	2,00		100,0		
	2,00	2,01		100,5		
(E3)	9,00	9,01	0,19	100,1	99,2	101
	9,00	9,02		100,2		
	9,00	9,03		100,3		
	9,00	9,05		100,6		

Se realizaron por lo menos cuatro ensayos de cada uno de los siguientes estándares:

1. E0 = Valor mínimo del rango operacional previsto para la confirmación del método pH=2,00.
2. E3 = Valor máximo del rango operacional previsto para la confirmación del método pH=9,00.

Con cada uno de los resultados experimentales obtenidos para cada estándar, se calcularon los siguientes estimadores estadísticos:

- Coeficiente de variación CV de cada grupo de resultados:

$$CV = \frac{S * 100}{X_{prom}}$$

Dónde:

S = Desviación estándar de los resultados

$X_{prom}$  = Valor promedio de los resultados

- Porcentaje de recuperación %R para cada resultado:

$$\%R_i = \left( \frac{x_i}{x_{ref}} \right) * 100$$

$x_i$  = Resultado individual

$x_{ref}$  = Valor de referencia

Límites de control iniciales para el porcentaje de recuperación %R de cada estándar:

- Límite de control inferior:

$$LCI = X_{prom} - 5,84 * S$$

- Límite de control superior:

$$LCS = X_{prom} + 5,84 * S$$

Donde:

$S$  = Desviación estándar de los valores de porcentaje de recuperación

$X_{prom}$  = Valor promedio de los valores de porcentaje de recuperación

Según el Standard Methods Ed 22 sección 1020B se dan los criterios de aceptación para la precisión por medio del coeficiente de variación y el % de recuperación. Los cuales son  $CV \leq 20\%$  y  $\%R = 70\%$  a  $130\%$ .

Por medio de los estándares E0 y E3 quedo demostrada la capacidad inicial para ejecutar el método. Capacidad que demuestra la competencia para obtener resultados aceptables para cada analito.

#### 4.1.2 Resultados

**Tabla 3. Resultados de las mediciones de pH en muestras y estándares.**

MUESTRA	VALOR pH DE REFERENCIA	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	LOTE 7	LOTE 8	LOTE 9	LOTE 10
		pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
M1		4,51	4,51	4,52	4,53	4,52	4,5	4,53	4,49	4,51	4,52
		4,49	4,5	4,52	4,5	4,5	4,52	4,52	4,51	4,52	4,53
M2		6,95	6,94	6,91	6,91	6,93	6,93	6,94	6,92	6,92	6,94
		6,93	6,93	6,93	6,92	6,91	6,94	6,92	6,93	6,94	6,93
M3		8,52	8,55	8,54	8,53	8,53	8,53	8,55	8,51	8,55	8,54
		8,51	8,54	8,55	8,52	8,53	8,53	8,53	8,52	8,54	8,52
(E1)	4.00	3,97	3,98	3,98	3,97	3,98	3,99	3,98	3,99	3,98	3,97
	4.00	3,97	3,99	3,99	3,98	3,99	3,97	3,98	3,98	3,99	3,97
(E2)	7.00	7,03	7,03	7,03	7,03	7,05	7,04	7,04	7,03	7,03	7,04
	7.00	7,03	7,05	7,04	7,03	7,04	7,03	7,04	7,05	7,03	7,05
(E3)	9.00	9,02	9,03	9,03	9,02	9,05	9,03	9,03	9,05	9,02	9,02
	9.00	9,04	9,05	9,05	9,03	9,05	9,05	9,01	9,03	9,03	9,01
(E4)	6.00	6,01	6,01	6,02	6,02	6,03	6,02	6,01	6,03	6,03	6,01
	6.00	6,02	6,03	6,03	6,01	6,03	6,01	6,02	6,02	6,02	6,01

Se realizó el análisis de pH a las muestras y estándares de trabajo durante 10 días, tomando 2 datos por cada uno obteniéndose los siguientes resultados.

**Tabla 4. Análisis de muestras y patrones de pH**

Muestra	No. De datos	Desv. Estandar	Promedio	Vlr mínimo	Vlr máximo	Tbajo	Talto	Tcrit (99%)
M1	20	0,013	4,51	4,49	4,53	1,798	1,399	2,8838
M2	20	0,011	6,93	6,91	6,95	1,628	1,891	2,8838
M3	20	0,013	8,53	8,51	8,55	1,717	1,405	2,8838
(E1)	20	0,008	3,98	3,97	3,99	1,258	1,258	2,8838
(E2)	20	0,008	7,04	7,03	7,05	0,874	1,622	2,8838
(E3)	20	0,014	9,03	9,01	9,05	1,64	1,276	2,8838
(E4)	20	0,008	6,02	6,01	6,03	1,151	1,272	2,8838

Las muestras y soluciones fueron analizadas de acuerdo a lo planteado en la metodología. Se realizó la prueba T para el rechazo de datos atípicos o muy dispersos de la siguiente forma:

- Organizar los datos de menor a mayor.
- Determinar el valor más bajo  $X_{bajo}$  y el más alto  $X_{alto}$ .
- Calcular el estadístico  $T_{bajo}$  así:

$$T_{bajo} = \frac{X_{prom} - X_{bajo}}{S}$$

- Calcular el estadístico  $T_{alto}$  así:

$$T_{bajo} = \frac{X_{alto} - X_{prom}}{S}$$

Donde:

S = Desviación estándar de los resultados.

$X_{prom}$  = Valor promedio de los resultados.

**Tabla 5. Valores críticos para prueba T**

<b>Grados de Libertad GL</b>	<b>95%</b>	<b>99%</b>
3	1,1531	1,1546
4	1,4625	1,4925
5	1,6714	1,7489
6	1,8221	1,9442
7	1,9381	2,0973
8	2,0317	2,2208
9	2,1096	2,3231
10	2,1761	2,4097
11	2,2339	2,4843
12	2,285	2,5494
13	2,3305	2,607
14	2,3717	2,6585
15	2,409	2,7049
16	2,4433	2,747
17	2,4748	2,7854
18	2,504	2,2808
19	2,5312	2,8535
20	2,5566	2,8838
25	2,6629	3,0086
30	2,7451	3,1029
40	2,8675	3,2395
50	2,957	3,3366
60	3,0269	3,4111
70	3,0839	3,471

Fuente: INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES IDEAM. Protocolo-estandarización de métodos analíticos

Como resultado de la prueba T no se rechazaron ninguno de los datos hallados, no se encontraron datos atípicos, porque tanto  $T_{bajo}$  y  $T_{alto}$  son menores que el valor de t para 20 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

**4.1.3 Precisión del método.** La precisión del método se estimó en términos de la desviación estándar  $S_I$  de la reproducibilidad intermedia, en la tabla 6 se muestran los resultados.

**Tabla 6. Resultados de Precisión del método**

<b>RESUMEN DE PRECISIÓN MÉTODO ANALÍTICO</b>				
$S_r$	Desviación estándar de la repetibilidad			
$S_I$	Desviación estándar de la reproducibilidad intermedia			
$CVS_I$	Coeficiente de variación de la reproducibilidad intermedia			
	<b>MUESTRA</b>	<b><math>S_r</math></b>	<b><math>S_I</math></b>	<b><math>CVS_I</math> (%)</b>
	M1 (Agua sedimentada)	0,012	0,013	0,28
	M2 (Agua tratada)	0,011	0,011	0,16
	M3 (Agua sedimentada + cal)	0,008	0,013	0,15
	(E1)	0,007	0,008	0,20
	(E2)	0,008	0,008	0,11
	(E3)	0,012	0,014	0,15
	(E4)	0,007	0,008	0,14
	Precisión del método, CV (%)			0,28

La evaluación de la precisión se hizo a través del análisis de varianza (ANOVA), es un método que se emplea para comparar resultados obtenidos por distintos métodos, laboratorios, analistas o por niveles de concentración, días, o diferentes factores, cuando el número de medias obtenidas es superior a dos. También permite separar las contribuciones de uno o más factores a la varianza global del sistema.

En el caso de realizar medidas replicadas variando uno de los factores, siempre existen dos fuentes de error, la primera, el error aleatorio de medida, la segunda los errores debidos al cambio del factor. Mediante el ANOVA se puede controlar el error introducido por esta segunda fuente, con lo que se habla de ANOVA de un factor<sup>55</sup>.

A continuación, se muestran las fórmulas utilizadas para el cálculo de la precisión mediante ANOVA.

<sup>55</sup> GUÍA EURACHEM RELACIONADOS Op. Cit.

**Tabla 7. Fórmulas utilizadas para el análisis de datos**

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza	$F_{cal}$
Entre lotes	$SSE = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2$	$K - 1$	$MSE = \frac{SSE}{K - 1}$	$F = \frac{MSE}{MSR}$
Dentro del lote	$SSR = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{n_k} (x_{kj} - \bar{x}_k)^2$	$N - K$	$MSR = \frac{SSR}{N - K}$	
Total	$SST = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{n_k} (x_{kj} - \bar{\bar{x}})^2$	$N - 1$	$MST = \frac{SST}{N - 1}$	

Fuente: GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Métodos y Temas Relacionados. A laboratory guide for the validation of methods and related topics. 2005

Donde:

K = Niveles del factor

x = Variable que se mide

n = Tamaño de la muestra por nivel del factor, repeticiones

N = Número total de resultados. Es igual a n\*K, cuando todos los lotes tienen el mismo número de resultados

MSE = Varianza del factor =  $S^2_{factor}$

MSR = Varianza de la repetibilidad o error puro =  $S^2_{PE}$

Se calcula la desviación estándar de la repetibilidad así:

$$S_r = \sqrt{MSR}$$

Se calcula la contribución a la variación total del factor agrupamiento o lotes (Desviación estándar total entre grupos) así:

$$S_E = \sqrt{\frac{MSE - MSR}{n}}$$

Se calcula la desviación estándar de la reproducibilidad intermedia así:

$$S_I = \sqrt{S_r^2 + S_E^2}$$

De acuerdo al Standard Methods Ed 22 sección Precisión and vías del método de pH se estipula el valor para la desviación estándar de la reproducibilidad intermedia, éste debe ser menor o igual a 0.13, al hacer el estudio de los datos de las muestras y los estándares se obtuvieron valores menores al valor de referencia por lo cual se comprueba que el método cumple con este parámetro.

**4.1.4 Exactitud del método.** La exactitud del método se determinó en términos del sesgo, en las siguientes tablas se observan los datos obtenidos para los estándares E1, E2 y E3.

Tabla 8. Resultados obtenidos para el estándar E1 pH = 4.00.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Valor pH de referencia Xref	Resultados experimentales	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{x}$	Sesgo del resultado experimental promedio por lote
E1	4,01	3,97	3,97	0,038
	4,01	3,97		
	4,01	3,98	3,99	0,024
	4,01	3,99		
	4,01	3,98	3,99	0,024
	4,01	3,99		
	4,01	3,97	3,98	0,034
	4,01	3,98		
	4,01	3,98	3,99	0,024
	4,01	3,99		
	4,01	3,99	3,98	0,029
	4,01	3,97		
	4,01	3,98	3,98	0,029
	4,01	3,98		
	4,01	3,99	3,99	0,024
	4,01	3,98		
4,01	3,98	3,99	0,024	
4,01	3,99			
4,01	3,97	3,97	0,039	
4,01	3,97			

Tabla 9. Resultados obtenidos para el estándar E2 pH = 7.00.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Valor pH de referencia Xref	Resultados experimentales	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	Sesgo del resultado experimental promedio por lote
E2	6,98	7,03	7,03	0,050
	6,98	7,03		
	6,98	7,03	7,04	0,060
	6,98	7,05		
	6,98	7,03	7,04	0,055
	6,98	7,04		
	6,98	7,03	7,03	0,050
	6,98	7,03		
	6,98	7,05	7,05	0,065
	6,98	7,04		
	6,98	7,04	7,04	0,055
	6,98	7,03		
	6,98	7,04	7,04	0,060
	6,98	7,04		
	6,98	7,03	7,04	0,060
	6,98	7,05		
	6,98	7,03	7,03	0,050
6,98	7,03			
6,98	7,04	7,05	0,065	
6,98	7,05			

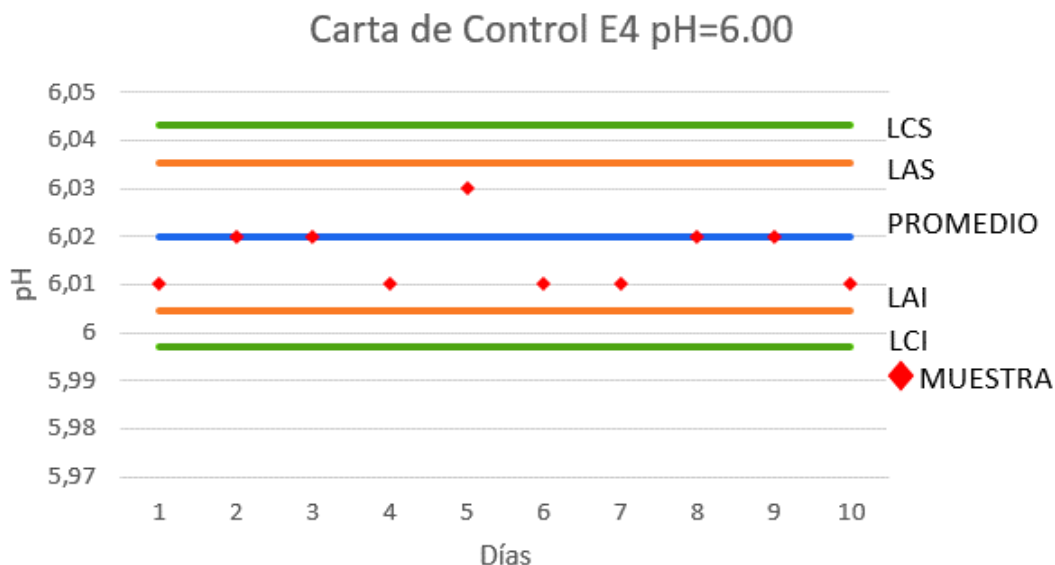
Tabla 10. Resultados obtenidos para el estándar E3 pH = 9.00.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Valor pH de referencia Xref	Resultados experimentales	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	Sesgo del resultado experimental promedio por lote
E3	8,96	9,02	9,03	0,070
	8,96	9,04		
	8,96	9,03	9,04	0,082
	8,96	9,05		
	8,96	9,03	9,04	0,082
	8,96	9,05		
	8,96	9,02	9,03	0,068
	8,96	9,03		
	8,96	9,05	9,05	0,092
	8,96	9,05		
	8,96	9,03	9,04	0,084
	8,96	9,05		
	8,96	9,03	9,02	0,064
	8,96	9,01		
	8,96	9,05	9,04	0,084
	8,96	9,03		
	8,96	9,02	9,03	0,069
8,96	9,03			
8,96	9,02	9,02	0,059	
8,96	9,01			

Los resultados obtenidos de cada uno de los estándares en términos de sesgo cumplen el criterio de aceptación de acuerdo al Standard Methods Ed 22 sección Precision and bias del método de pH en el cual se estipula el valor para sesgo de  $\pm 0,1$  unidad de pH, por lo cual se demuestra la exactitud del método.

**4.1.5 Carta de Control.** La carta de control se determinó utilizando el patrón de pH =6.00, la cual arrojó los siguientes resultados.

**Figura 8. Carta control para Patrón de pH=6.**



La carta de control muestra la distribución de los datos para el estándar E4. Al analizar los datos obtenidos se observó que ninguno de ellos sobrepasó los límites de aceptación y no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos. Por lo cual se determinó que el proceso está en un estado de control estadístico.

**4.1.6 Incertidumbre.** A continuación, se muestran los datos obtenidos para el cálculo de la incertidumbre del método, las formulas usadas para hallar este parámetro se especificaron en la parte de la metodología numeral 4.2.5.6

**Tabla 11. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.**

Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias				
Análisis de muestras				
Análisis No.	Resultados muestra M1	Resultados muestra M2	Resultados muestra M3	Unidades
1	4,51	6,95	8,52	unidades de pH
2	4,49	6,93	8,51	unidades de pH
3	4,51	6,94	8,55	unidades de pH
4	4,50	6,93	8,54	unidades de pH
5	4,52	6,91	8,54	unidades de pH
6	4,52	6,93	8,55	unidades de pH
7	4,53	6,91	8,53	unidades de pH
8	4,50	6,92	8,52	unidades de pH
9	4,52	6,93	8,53	unidades de pH
10	4,50	6,91	8,53	unidades de pH
11	4,50	6,93	8,53	unidades de pH
12	4,52	6,94	8,53	unidades de pH
13	4,53	6,94	8,55	unidades de pH
14	4,52	6,92	8,53	unidades de pH
15	4,49	6,92	8,51	unidades de pH
16	4,51	6,93	8,52	unidades de pH
17	4,51	6,92	8,55	unidades de pH
18	4,52	6,94	8,54	unidades de pH
19	4,52	6,94	8,54	unidades de pH
20	4,53	6,93	8,52	unidades de pH
Promedio, $\bar{X}_p$	4,513	6,929	8,532	
Desv estándar, s	0,013	0,011	0,013	
DER	0,003	0,002	0,002	
No. de datos, n	20	20	20	
DER <sup>2</sup> *(n-1)	0,0001	0,0001	0,0000	
(n-1)	19	19	19	
sumaDER <sup>2</sup> *(n-1)		0,0002		
suma(n-1)		57		
DERT		0,0021		

Tabla 12. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.

Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas			
Recuperación en el análisis de soluciones buffer adquiridas (Trazables a Nist)			
Análisis No.	Recuperación 1	Recuperación 2	Recuperación 3
1	0,990	1,007	1,007
2	0,990	1,007	1,009
3	0,993	1,007	1,008
4	0,995	1,010	1,010
5	0,993	1,007	1,008
6	0,995	1,009	1,010
7	0,990	1,007	1,007
8	0,993	1,007	1,008
9	0,993	1,010	1,010
10	0,995	1,009	1,010
11	0,995	1,009	1,008
12	0,990	1,007	1,010
13	0,993	1,009	1,008
14	0,993	1,009	1,006
15	0,995	1,007	1,010
16	0,993	1,010	1,008
17	0,993	1,007	1,007
18	0,995	1,007	1,008
19	0,990	1,009	1,007
20	0,990	1,010	1,006
<b>Promedio Rp</b>			1,003
<b>Desv estándar SRp</b>			0,00753
<b>No. de rsultados n</b>			60
<b>Incertidumbre en la recuperación promedio U(Rp)</b>			0,00097

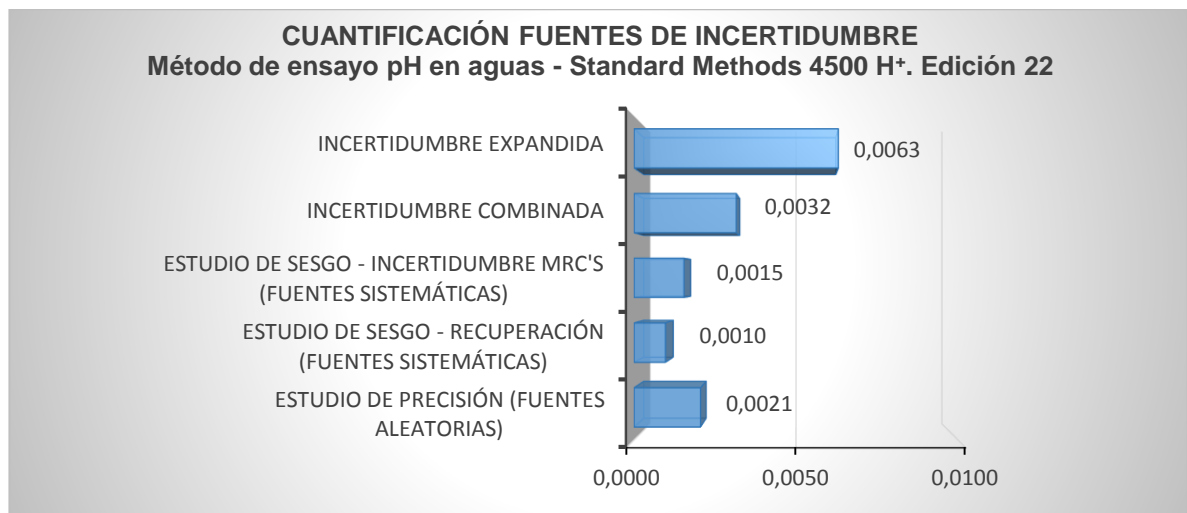
Tabla 13. Incertidumbre combinada de los Buffer certificados.

Soluciones buffer certificadas y trazables a Nist (MRC)		
<b>MRC 1</b>	Incertidumbre valor certificado, u	0,01
	Valor de referencia, Xref	4,00
	Factor de cobertura, K	2
<b>MRC 2</b>	Incertidumbre valor certificado, u	0,01
	Valor de referencia, Xref	7,00
	Factor de cobertura, K	2
<b>MRC 3</b>	Incertidumbre valor certificado, u	0,01
	Valor de referencia, Xref	9,01
	Factor de cobertura, K	2
	Incertidumbre estándar relativa MRC 1, $u(Xref)/Xref$	0,0013
	Incertidumbre estándar relativa MRC 2, $u(Xref)/Xref$	0,00071
	Incertidumbre estándar relativa MRC 3, $u(Xref)/Xref$	0,00055
	Incertidumbre combinada MRC's, U(MRC)	0,0015

**Tabla 14. Evaluación de la Trazabilidad**

Evaluación de la trazabilidad	
Factor de recobro significativamente diferente de 1?	
$\alpha$ (%)	0,05
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	59
texp (valor absoluto)	3,2111
tcrit (valor absoluto)	2,0010

**Figura 9. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.**



Los resultados obtenidos para la Incertidumbre del método son los siguientes:

Si  $t_{exp} > t_{crit}$ , entonces:

Estudio de precisión (Fuentes aleatorias): 0,0021

Estudio de sesgo - Recuperación (Fuentes sistemáticas): 0,0010

Estudio de sesgo - Incertidumbre MRC's (Fuentes sistemáticas): 0,0015

Incertidumbre combinada total ( $U_{total}$ ): 0,0032

Incertidumbre expandida del método ( $U_{exp \text{ mét}}$ ):  $U = \pm C \times 0,0063$

## 4.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE TURBIEDAD

**4.2.1 Demostración de la capacidad inicial del método.** Para esta demostración se usaron los estándares E1 (2.00 NTU) y E4 (200 NTU).

**Tabla 15. Demostración de la capacidad inicial del método.**

Resultados experimentales de las muestras			Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	Turbiedad de referencia (NTU)	Turbiedad medida (NTU)			Límite inferior (%)	Límite superior (%)
(E1)	2,00	2,09	0,55	104,5	101,6	108
	2,00	2,09		104,5		
	2,00	2,11		105,5		
	2,00	2,11		105,5		
(E4)	200	215	0,38	107,5	105,6	110
	200	216		108,0		
	200	216		108,0		
	200	217		108,5		

Según el Standard Methods Ed 22 sección 1020B se dan los criterios de aceptación para la precisión por medio del coeficiente de variación y el % de recuperación. Los cuales son  $CV \leq 20\%$  y  $\%R = 70\%$  a  $130\%$ .

Por medio de los estándares E1 y E4 quedo demostrada la capacidad inicial para ejecutar el método. Capacidad que demuestra la competencia para obtener resultados aceptables para cada analito.

## 4.2.2 Resultados

**Tabla 16. Resultados de las mediciones de Turbiedad en muestras y estándares.**

MUESTRA	VALOR DE REFERENCIA	UNIDADES	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	LOTE 7
M1		NTU	0,56	0,68	0,63	0,67	0,62	0,56	0,68
		NTU	0,58	0,60	0,68	0,63	0,70	0,62	0,63
M2		NTU	49,9	49,8	49,9	49,9	49,8	49,9	49,8
		NTU	49,9	49,9	49,8	50,0	49,8	49,9	49,9
M3		NTU	168	166	166	168	167	166	168
		NTU	167	167	167	166	167	166	167
(E1)	2,0	NTU	2,09	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11
	2,0	NTU	2,09	2,11	2,11	2,09	2,11	2,11	2,11
(E2)	10,0	NTU	10,4	10,2	10,3	10,2	10,3	10,2	10,3
	10,0	NTU	10,3	10,3	10,3	10,4	10,3	10,2	10,3
(E3)	80	NTU	80,6	80,4	80,4	80,6	80,4	80,4	80,6
	80	NTU	80,6	80,4	80,3	80,5	80,4	80,4	80,5
(E4)	200	NTU	215	217	216	216	217	216	216
	200	NTU	217	217	216	216	217	216	216

Se realizó el análisis de Turbiedad a las muestras y estándares de trabajo durante 7 días, tomando 2 datos por cada uno obteniéndose los siguientes resultados.

**Tabla 17. Análisis de muestras y patrones**

Muestra	No. de datos	Desv. Estándar	Promedio	Vir mínimo	Vir máximo	Tbajo	Talto	Tcrit (99%)
M1	14	0,046	0,63	0,56	0,70	1,557	1,494	2,6585
M2	14	0,061	49,87	49,80	50,00	1,169	2,103	2,6585
M3	14	0,770	166,86	166,00	168,00	1,113	1,484	2,6585
E1	14	0,009	2,11	2,09	2,11	1,845	0,503	2,6585
E2	14	0,068	10,24	10,15	10,35	1,305	1,618	2,6585
E3	14	0,101	80,41	80,25	80,55	1,629	1,346	2,6585
E4	14	0,611	216,04	214,75	216,75	2,103	1,169	2,6585

Las muestras y soluciones fueron analizadas de acuerdo a lo planteado en la metodología. Se realizó la prueba T para el rechazo de datos atípicos o muy dispersos.

Como resultado de la prueba T no se rechazaron ninguno de los datos hallados, no se encontraron datos atípicos, porque tanto T<sub>bajo</sub> y T<sub>alto</sub> son menores que el valor de t para 14 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

**4.2.3 Precisión del método.** La precisión del método se estimó en términos del % CV, teniendo en cuenta que en el método de referencia no se establecen metas para la precisión de las mediciones que puedan ser utilizadas en la confirmación del método, se establece como valor de la meta de precisión, la mitad del valor del coeficiente de variación establecido para la demostración inicial de la capacidad CV=10%.

**Tabla 18. Resultados de precisión del método.**

<b>RESUMEN DE PRECISIÓN MÉTODO ANALÍTICO</b>				
<b>Sr</b>	<b>Desviación estándar de la repetibilidad</b>			
<b>S<sub>i</sub></b>	<b>Desviación estándar de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>CVS<sub>i</sub></b>	<b>Coefficiente de variación de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>Sr</b>	<b>S<sub>i</sub></b>	<b>CVS<sub>i</sub> (%)</b>	
M1	0,041	0,046	7,33	
M2	0,053	0,062	0,12	
M3	0,756	0,772	0,46	
E1	0,005	0,009	0,41	
E2	0,067	0,069	0,67	
E3	0,046	0,104	0,13	
E4	0,535	0,617	0,29	
	<b>Precisión del método, CV (%)</b>			<b>7,3</b>

Al hacer el estudio de los datos de las muestras y los estándares se obtuvieron valores menores del % CV al valor de la meta inicial trazada de precisión, por lo cual se comprueba que el método cumple con este parámetro.

**4.2.4 Exactitud del método.** La exactitud del método se determinó en términos del sesgo, en las siguientes tablas se observan los datos obtenidos para los estándares E1, E2, E3 y E4.

**Tabla 19. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 2,00 NTU**

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Valor Turbiedad de referencia Xref NTU</b>	<b>Resultados experimentales de Turbiedad NTU</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote <math>\bar{x}</math></b>	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
<b>E1</b>	2,00	2,09	2,09	104,500
	2,00	2,09		
	2,00	2,11	2,11	105,500
	2,00	2,11		
	2,00	2,11	2,11	105,500
	2,00	2,11		
	2,00	2,11	2,10	105,000
	2,00	2,09		
	2,00	2,11	2,11	105,500
	2,00	2,11		
	2,00	2,11	2,11	105,500
	2,00	2,11		
2,00	2,11	2,11	105,500	

**Tabla 20. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 10,00 NTU**

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Valor Turbiedad de referencia Xref NTU</b>	<b>Resultados experimentales de Turbiedad NTU</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote <math>\bar{x}</math></b>	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
<b>E2</b>	10,00	10,35	10,30	103,00
	10,00	10,25		
	10,00	10,15	10,20	102,00
	10,00	10,25		
	10,00	10,25	10,25	102,50
	10,00	10,25		
	10,00	10,15	10,25	102,50
	10,00	10,35		
	10,00	10,25	10,25	102,50
	10,00	10,25		
	10,00	10,15	10,15	101,50
	10,00	10,15		
	10,00	10,25	10,28	102,75
	10,00	10,30		

Tabla 21. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 80,00 NTU

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Valor Turbiedad de referencia Xref NTU</b>	<b>Resultados experimentales de Turbiedad NTU</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote <math>\bar{x}</math></b>	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
E3	80,00	80,55	80,55	100,69
	80,00	80,55		
	80,00	80,35	80,35	100,44
	80,00	80,35		
	80,00	80,35	80,30	100,38
	80,00	80,25		
	80,00	80,55	80,50	100,63
	80,00	80,45		
	80,00	80,35	80,35	100,44
	80,00	80,35		
	80,00	80,35	80,35	100,44
	80,00	80,35		
80,00	80,55	80,50	100,63	
80,00	80,45			

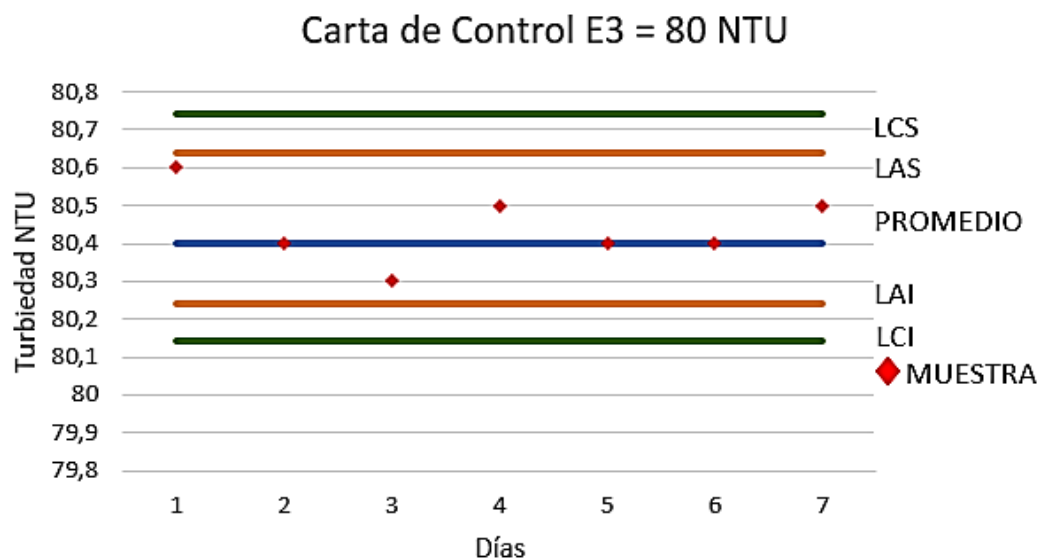
Tabla 22. Resultados para el estándar E1, Turbiedad 200,00 NTU

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Valor Turbiedad de referencia Xref NTU</b>	<b>Resultados experimentales de Turbiedad NTU</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote <math>\bar{x}</math></b>	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
E4	200,00	214,75	215,75	107,88
	200,00	216,75		
	200,00	216,75	216,75	108,38
	200,00	216,75		
	200,00	215,75	215,75	107,88
	200,00	215,75		
	200,00	215,75	215,75	107,88
	200,00	215,75		
	200,00	216,75	216,75	108,38
	200,00	216,75		
	200,00	215,75	215,75	107,88
	200,00	215,75		
	200,00	215,75	215,75	107,88
	200,00	215,75		
200,00	215,75	215,75	107,88	
200,00	215,75			

Considerando que no se dispone de información relacionada con una meta de exactitud para la confirmación del método, se determinó utilizar como meta, el valor correspondiente a la mitad del valor del porcentaje de recuperación (por encima de 100%) establecido para la demostración inicial de la capacidad ( $\% R \leq 115$ ). Los datos obtenidos de cada uno de los estándares en términos de % R cumplen la meta de este parámetro, todos los valores están por debajo del límite establecido.

**4.2.5 Carta de control.** La carta de control se determinó utilizando el estándar E3 de Turbiedad 80,00 NTU, la cual arrojó los siguientes resultados.

**Figura 10. Carta control del estándar E3 80 NTU.**



La carta de control muestra la distribución de los datos para el estándar E3. Al analizar los datos obtenidos se observó que ninguno de ellos sobrepasó los límites de aceptación y no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos. Por lo cual se determinó que el proceso está en un estado de control estadístico.

**4.2.6 Incertidumbre.** A continuación, se muestran los datos obtenidos para el cálculo de la incertidumbre del método, las formulas usadas para hallar este parámetro se especificaron en la parte de la metodología numeral 4.2.5.6.

**Tabla 23. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.**

Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias				
Análisis de muestras				
Análisis No.	Resultados muestra M1	Resultados muestra M2	Resultados muestra M3	Unidades
1	0,56	49,90	168,00	NTU
2	0,58	49,90	167,00	NTU
3	0,68	49,80	166,00	NTU
4	0,60	49,90	167,00	NTU
5	0,63	49,90	166,00	NTU
6	0,68	49,80	167,00	NTU
7	0,67	49,90	168,00	NTU
8	0,63	50,00	166,00	NTU
9	0,62	49,80	167,00	NTU
10	0,70	49,80	167,00	NTU
11	0,56	49,90	166,00	NTU
12	0,62	49,90	166,00	NTU
13	0,68	49,80	168,00	NTU
14	0,63	49,90	167,00	NTU
Promedio, $X_p$	0,631	49,871	166,857	
Desv estándar, $s$	0,046	0,061	0,770	
DER	0,073	0,001	0,005	
No. de datos, $n$	14	14	14	
DER <sup>2</sup> *( $n-1$ )	0,0687	0,0000	0,0003	
( $n-1$ )	13	13	13	
sumaDER <sup>2</sup> *( $n-1$ )		0,0689		
suma( $n-1$ )		39		
DERT		0,0420		

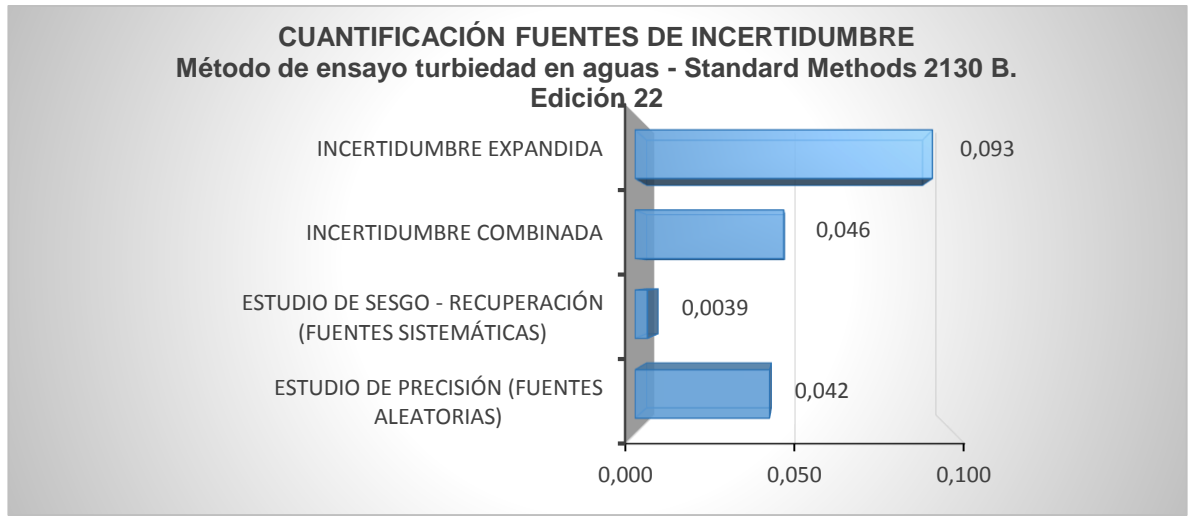
Tabla 24. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.

Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas			
Recuperación en el análisis de soluciones buffer adquiridas (Trazables a Nist)			
Análisis No.	Recuperación 1	Recuperación 2	Recuperación 3
1	1,045	1,035	1,007
2	1,045	1,025	1,007
3	1,055	1,015	1,004
4	1,055	1,025	1,004
5	1,055	1,025	1,004
6	1,055	1,025	1,003
7	1,055	1,015	1,007
8	1,045	1,035	1,006
9	1,055	1,025	1,004
10	1,055	1,025	1,004
11	1,055	1,015	1,004
12	1,055	1,015	1,004
13	1,055	1,025	1,007
14	1,055	1,030	1,006
Promedio Rp			1,041
Desv estándar SRp			0,02910
No. de resultados n			56
Incertidumbre en la recuperación promedio U(Rp)			0,00390

Tabla 25. Evaluación de la Trazabilidad.

Evaluación de la trazabilidad	
<b>Factor de recobro significativamente diferente de 1?</b>	
$\alpha$ (%)	0,05
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	55
texp (valor absoluto)	10,4351
tcrit (valor absoluto)	2,0040

**Figura 11. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.**



Los resultados obtenidos para la Incertidumbre del método son los siguientes:

Si  $t_{exp} > t_{crit}$ , entonces:

Estudio de precisión (Fuentes aleatorias): 0,0021

Estudio de sesgo - Recuperación (Fuentes sistemáticas): 0,0010

Incertidumbre combinada total ( $U_{total}$ ): 0,046

Incertidumbre expandida del método ( $U_{exp\ mét}$ ):  $U = \pm C \times 0,093$

### 4.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CLORUROS

**4.3.1 Demostración de la capacidad inicial del método.** Para esta demostración se utilizaron estándares de concentración baja: 2, 4 y 6 mg Cl<sup>-</sup>/L, para analizar sin dilución y establecer el límite de cuantificación, y un estándar de concentración máxima para analizar sin dilución: 240 mg Cl<sup>-</sup>/L. Los procedimientos de obtención de estos estándares se muestran en el Anexo 6.

**Tabla 26. Demostración de la capacidad inicial del método (1).**

Resultados experimentales de las muestras				Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	Concentración de referencia (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Concentración medida (mg Cl <sup>-</sup> /L)				Límite inferior (%)	Límite superior (%)
Estándar de 2 mg Cl <sup>-</sup> /L	2,00	1,95	5,6	97,5	68,8	136	
	2,00	1,95		97,5			
	2,00	2,15		107,5			
	2,00	2,15		107,5			
Estándar de 240 mg Cl <sup>-</sup> /L	240	232	0,50	96,7	94,3	100	
	240	232		96,7			
	240	234		97,5			
	240	234		97,5			

**Tabla 27. Demostración de la capacidad inicial del método (2).**

Resultados experimentales de las muestras				Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	Concentración de referencia (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Concentración medida (mg Cl <sup>-</sup> /L)				Límite inferior (%)	Límite superior (%)
Estándar de 4 mg Cl <sup>-</sup> /L	4,00	3,50	12,4	87,5	27,0	167	
	4,00	3,50		87,5			
	4,00	4,00		100,0			
	4,00	4,50		112,5			
Estándar de 240 mg Cl <sup>-</sup> /L	240	232	0,50	96,7	94,3	100	
	240	232		96,7			
	240	234		97,5			
	240	234		97,5			

**Tabla 28. Demostración de la capacidad inicial del método (3).**

Resultados experimentales de las muestras				Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	Concentración de referencia (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Concentración medida (mg Cl <sup>-</sup> /L)				Límite inferior (%)	Límite superior (%)
Estándar de 6 mg Cl <sup>-</sup> /L	6,00	6,00	4,3	100,0	78,0	130	
	6,00	6,00		100,0			
	6,00	6,46		107,7			
	6,00	6,46		107,7			
Estándar de 240 mg Cl <sup>-</sup> /L	240	232	0,50	96,7	94,3	100	
	240	232		96,7			
	240	234		97,5			
	240	234		97,5			

Según el Standard Methods Ed 22 sección 1020B se dan los criterios de aceptación para la precisión por medio del coeficiente de variación y el % de recuperación. Los cuales son  $CV \leq 20\%$  y  $\%R = 70\%$  a  $130\%$ .

Por medio de los estándares de 2 mg Cl<sup>-</sup>/L, 4 mg Cl<sup>-</sup>/L, 6 mg Cl<sup>-</sup>/L y 240 mg Cl<sup>-</sup>/L quedo demostrada la capacidad inicial para ejecutar el método. Capacidad que demuestra la competencia para obtener resultados aceptables para cada analito.

**4.3.2 Límite de Detección y Límite de Cuantificación del método.** Los límites de detección y cuantificación se analizaron a partir de una solución de 2,00 mg Cl<sup>-</sup>/L. En la tabla 26 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 29. Resultados obtenidos para estándar de 2,00 mg Cl<sup>-</sup>/L.**

Concentración a evaluar:	2
Medición No.	mg Cl <sup>-</sup> /L
1	1,95
2	2,15
3	2,15
4	1,95
5	1,95
6	1,95
7	1,95
8	1,95
9	1,95
10	2,15
Promedio	2,01
Desviación estándar, S	0,097
Coef. de Variación, CV (%)	4,81

Los límites de detección y cuantificación del método están dados por:

$$\text{LDM} = y + 3s = 2,3 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$\text{LQM} = y + 10s = 2,98 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

Según los datos anteriores se determina que el límite de detección para el método de cloruros es de 2,3 mg Cl<sup>-</sup>/L, esta es la mínima cantidad analítica detectada para este método, y el límite de cuantificación es de 2,98 mg Cl<sup>-</sup>/L, concentración a partir de la cual los resultados generados son aceptables, (precisos y reproducibles).

Según el Standard Methods Ed 22 sección 4020 A se da el valor de referencia, o criterio de aceptación para el coeficiente de variación el cual debe ser < 20%.

Se observa en los resultados de los límites que el coeficiente de variación es inferior al 20%, y la desviación estándar es muy baja. Por esto se cumple con la meta de precisión y se considera que los resultados son aceptables.

### 4.3.3 Resultados

**Tabla 30. Resultados de las concentraciones de cloruros en muestras y estándares.**

MUESTRA	VALOR DE REFERENCIA	UNIDADES	RESULTADOS EXPERIMENTALES					
			LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6
M1		mg Cl <sup>-</sup> /L	10,6	10,6	10,6	9,6	10,6	10,6
			10,6	10,6	10,6	9,6	10,6	10,6
M2		mg Cl <sup>-</sup> /L	257	257	252	252	252	252
			252	257	252	252	252	257
M3		mg Cl <sup>-</sup> /L	194	188	194	188	194	194
			194	194	194	188	194	194
M1 + A1		mg Cl <sup>-</sup> /L	20,7	20,7	20,7	18,1	20,7	20,7
			20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
E1	20	mg Cl <sup>-</sup> /L	19,1	20,2	19,1	20,2	20,2	20,2
	20		20,2	20,2	19,1	20,2	19,14	20,2
E2	100	mg Cl <sup>-</sup> /L	103	106	103	106	106	103
	100		103	106	103	106	103	103
E3	300	mg Cl <sup>-</sup> /L	305	300	305	305	316	316
	300		311	300	305	316	316	316

Se realizó el análisis de Cloruros a las muestras y estándares de trabajo durante 6 días, tomando 2 datos por cada uno obteniéndose los siguientes resultados.

**Tabla 31. Análisis de muestras y patrones.**

Muestra	No. de datos	Desv. Estándar	Promedio	Vir mínimo	Vir máximo	Tbajo	Talto	Tcrit (99%)
<b>M1</b>	12	0,413	10,45	9,57	10,63	2,141	0,428	2,5494
<b>M2</b>	12	2,534	253,75	252,00	257,36	0,691	1,424	2,5494
<b>M3</b>	12	2,468	192,25	188,00	194,00	1,721	0,710	2,5494
<b>M1+A1</b>	12	0,764	20,51	18,08	20,74	3,174	0,308	2,5494
<b>E1</b>	12	0,527	19,84	19,10	20,20	1,411	0,677	2,5494
<b>E2</b>	12	1,370	104,27	103,16	105,82	0,809	1,133	2,5494
<b>E3</b>	12	6,463	309,21	299,91	315,86	1,439	1,029	2,5494

Las muestras y soluciones fueron analizadas de acuerdo a lo planteado en la metodología. Se realizó la prueba T para el rechazo de datos atípicos o muy dispersos.

Como resultado de la prueba T se rechazó un dato que no cumplía con la meta, el cual corresponde a la Muestra M1 + A1, en los demás resultados no se encontraron datos atípicos porque tanto Tbajo y Talto son menores que el valor de t para 12 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

**4.3.4 Precisión del método.** La precisión del método se estimó en términos del % CV, teniendo en cuenta que en el método de referencia no se establecen metas para la precisión de las mediciones que puedan ser utilizadas en la confirmación del método, se establece como valor de la meta de precisión, la mitad del valor del coeficiente de variación establecido para la demostración inicial de la capacidad, como meta se estableció CV=10%.

Tabla 32. Resultados de precisión del método.

<b>RESUMEN DE PRECISIÓN MÉTODO ANALÍTICO</b>				
<b>Sr</b>	<b>Desviación estándar de la repetibilidad</b>			
<b>S<sub>i</sub></b>	<b>Desviación estándar de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>CVS<sub>i</sub></b>	<b>Coficiente de variación de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>Sr</b>	<b>S<sub>i</sub></b>	<b>CVS<sub>i</sub> (%)</b>	
M1	0,000	0,433	4,14	
M2	2,109	2,573	1,01	
M3	1,543	2,540	1,32	
M1 + A1	0,756	0,765	3,73	
E1	0,433	0,535	2,70	
E2	0,768	1,416	1,36	
E3	3,434	6,691	2,16	
	<b>Precisión del método, CV (%)</b>			<b>4,1</b>

Al hacer el estudio de los datos de las muestras y los estándares se obtuvieron valores menores del % CV al valor de la meta inicial trazada de precisión, por lo cual se comprueba que el método cumple con este parámetro.

#### 4.3.5 Evaluación de la Recuperación en la matriz fortificada.

Tabla 33. Resultados de la evaluación de la Recuperación en M1 +A1.

Muestra	Unidades	L1	L2	L3	L4	L5	L6
M1 (tratada)	mg Cl <sup>-</sup> /L	10,6	10,6	10,6	9,6	10,6	10,6
		10,6	10,6	10,6	9,6	10,6	10,6
	Promedio	10,5					
M1 + A1		20,7	20,7	20,7	18,1	20,7	20,7
		20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
[ ] Patrón adicionado		9,6					
% Recuperación ( R)		102,6	102,2	102,6	86,5	102,6	102,6
		102,6	102,2	102,6	112,5	102,2	102,6
% Recuperación promedio		102					

**Tabla 34. Desviación estándar S de los % recuperación promedio por lote.**

<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR S DE LOS % RECUPERACIÓN PROMEDIO POR LOTE</b>	
<b>LOTES</b>	<b>M1 + A1</b>
<b>LOTE 1</b>	102,62
<b>LOTE 2</b>	102,22
<b>LOTE 3</b>	102,62
<b>LOTE 4</b>	99,52
<b>LOTE 5</b>	102,42
<b>LOTE 6</b>	102,62
<b>Desviación estandar de % recuperación, S:</b>	1,23
<b>% Recuperación promedio, % Rm:</b>	102

Considerando que en el método de referencia no se dispone de información relacionada con una meta de porcentaje de recuperación del blanco fortificado de laboratorio para la confirmación del método de ensayo, se determinó utilizar como meta, el valor correspondiente a la mitad del valor de porcentaje de recuperación (Por encima de 100%) establecido para la demostración inicial de la capacidad  $R \leq 115$ .

Por lo tanto, se cumple la meta de la recuperación de la matriz fortificada obteniéndose un  $\% R = 102$ .

**4.3.6 Exactitud del método.** La exactitud del método se determinó en términos del sesgo, en las siguientes tablas se observan los datos obtenidos para los estándares E1, E2, y E3.

Tabla 35. Resultados para el estándar E1, concentración de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Concentración de referencia Xref (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	% Recuperación promedio por lote
E1	20,00	19,14	19,7	98,4
	20,00	20,20		
	20,00	20,20	20,2	101,0
	20,00	20,20		
	20,00	19,14	19,1	95,6
	20,00	19,10		
	20,00	20,20	20,2	101,0
	20,00	20,20		
	20,00	20,20	19,7	98,4
	20,00	19,14		
	20,00	20,20	20,2	101,0
	20,00	20,20		

Tabla 36. Resultados para el estándar E1, concentración de 100 mg Cl<sup>-</sup>/L.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Concentración de referencia Xref (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	% Recuperación promedio por lote
E2	100	103	103	103,2
	100	103		
	100	106	106	105,8
	100	106		
	100	103	103	103,2
	100	103		
	100	106	106	105,8
	100	106		
	100	106	104	104,5
	100	103		
	100	103	103	103,2
	100	103		

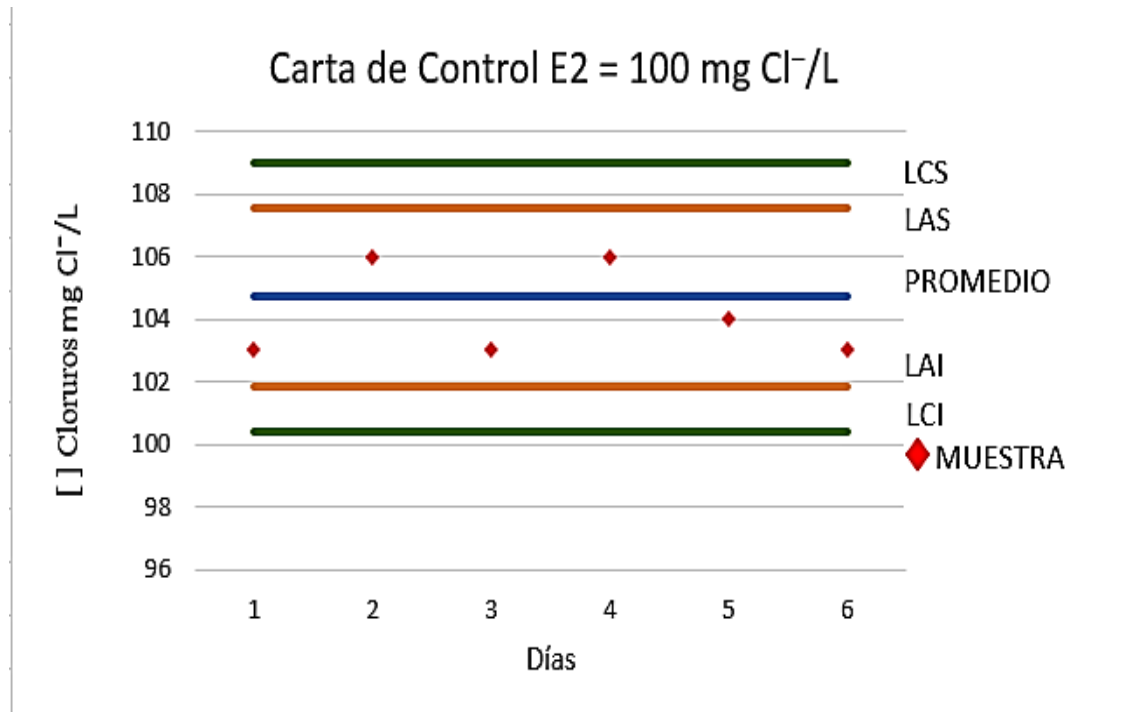
Tabla 37. Resultados para el estándar E1, concentración de 300 mg Cl<sup>-</sup>/L.

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Concentración de referencia Xref (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{x}$	% Recuperación promedio por lote
E3	300	305	308	102,6
	300	311		
	300	300	300	100,0
	300	300		
	300	305	305	101,7
	300	305		
	300	305	311	103,5
	300	316		
	300	316	316	105,3
	300	316		
	300	316	316	105,3
	300	316		

Considerando que no se dispone de información relacionada con una meta de exactitud para la confirmación del método, se determinó utilizar como meta, el valor correspondiente a la mitad del valor del porcentaje de recuperación (por encima de 100%) establecido para la demostración inicial de la capacidad (% R ≤ 115). Los datos obtenidos de cada uno de los estándares en términos de % R cumplen la meta de este parámetro, todos los valores están por debajo del límite establecido.

**4.3.7 Carta de control.** La carta de control se determinó utilizando el estándar E2 de concentración de 100 mg Cl<sup>-</sup>/L, la cual arrojó los siguientes resultados.

Figura 12. Carta control del estándar E2 de concentración 100 mg Cl<sup>-</sup>/L.



La carta de control muestra la distribución de los datos para el estándar E2. Al analizar los datos obtenidos se observó que ninguno de ellos sobrepasó los límites de aceptación y no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos. Por lo cual se determinó que el proceso está en un estado de control estadístico.

**4.3.8 Incertidumbre.** A continuación, se muestran los datos obtenidos para el cálculo de la incertidumbre del método, las formulas usadas para hallar este parámetro se especificaron en la parte de la metodología numeral 4.2.5.6.

**Tabla 38. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.**

Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias				
Análisis de muestras				
Análisis No.	Resultados muestra M1	Resultados muestra M2	Resultados muestra M3	Unidades
1	10,63	257	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
2	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
3	10,63	257	188	mg Cl <sup>-</sup> /L
4	10,63	257	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
5	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
6	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
7	9,57	252	188	mg Cl <sup>-</sup> /L
8	9,57	252	188	mg Cl <sup>-</sup> /L
9	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
10	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
11	10,63	252	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
12	10,63	257	194	mg Cl <sup>-</sup> /L
<b>Promedio, Xp</b>	253,752	10,453	192,247	
<b>Desv estándar, s</b>	2,534	0,413	2,468	
<b>DER</b>	0,010	0,039	0,013	
<b>No. de datos, n</b>	12	12	12	
<b>DER2*(n-1)</b>	0,0011	0,0171	0,0018	
<b>(n-1)</b>	11	11	11	
<b>sumaDER2*(n-1)</b>		0,0200		
<b>suma(n-1)</b>		33		
<b>DERT</b>		0,0250		

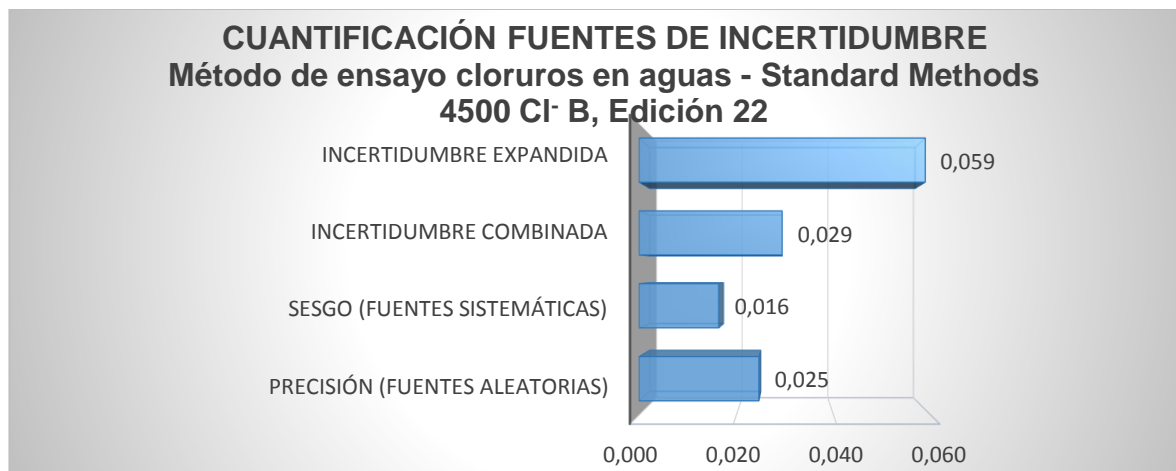
**Tabla 39. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.**

Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas	
Recuperación en Matriz fortificada de Laboratorio	
Análisis No.	Recuperación
1	1,026
2	1,026
3	1,022
4	1,022
5	1,026
6	1,026
7	0,865
8	1,125
9	1,026
10	1,022
11	1,026
12	1,026
<b>Promedio Rp</b>	1,02
<b>Desv estándar SRp</b>	0,057
<b>No. de resultados n</b>	12
<b>Incertidumbre en la recuperación promedio U(Rp)</b>	0,016

Tabla 40. Evaluación de la Trazabilidad.

Evaluación de la trazabilidad	
<b>Factor de recobro significativamente diferente de 1?</b>	
$\alpha$ (%)	5%
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	11
texp (valor absoluto)	1,2235
tcrit (valor absoluto)	2,2010

Figura 13. Cuantificación fuentes de Incertidumbre.



Los resultados obtenidos para la Incertidumbre del método son los siguientes:

Si  $t_{exp} < t_{crit}$ , entonces:

Estudio de precisión (Fuentes aleatorias): 0,0025

Estudio de sesgo - Recuperación (Fuentes sistemáticas): 0,0016

Incertidumbre combinada total ( $U_{total}$ ): 0,029

Incertidumbre expandida del método ( $U_{exp \text{ mét}}$ ):  $U = \pm C \times 0,059$

## 4.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE COLOR

**4.4.1 Demostración de la capacidad inicial del método.** Para esta demostración se utilizó un estándar de concentración baja de 2 UPC y el estándar E3 de 500 UPC, los procesos de obtención de estos estándares se muestran en el Anexo 8.

**Tabla 41. Demostración de la capacidad inicial del método.**

Resultados experimentales de las muestras			Coeficiente de variación CV (%)	Porcentaje de recuperación %R (%)	Límites de control iniciales	
Muestra	Color de referencia (UPC)	Color medido (UPC)			Límite inferior (%)	Límite superior (%)
Estándar de 2 (UPC)	2,00	2	0,0	100,0	100,0	100
	2,00	2		100,0		
	2,00	2		100,0		
	2,00	2		100,0		
E3	500	494	0,19	98,8	97,9	100
	500	495		99,0		
	500	496		99,2		
	500	496		99,2		

Según el Standard Methods Ed 22 sección 1020B se dan los criterios de aceptación para la precisión por medio del coeficiente de variación y el % de recuperación. Los cuales son  $CV \leq 20\%$  y  $\%R = 70\%$  a  $130\%$ .

Por medio de los estándares de 2 UPC y de 500 UPC quedo demostrada la capacidad inicial para ejecutar el método. Capacidad que demuestra la competencia para obtener resultados aceptables para cada analito.

**4.4.2 Límite de detección y límite de cuantificación del método.** Los límites de detección y cuantificación se analizaron a partir de una solución de 1 UPC. En la tabla 42 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 42. Resultados obtenidos para estándar de 1 UPC.**

Concentración a evaluar:	1
Medición No.	UPC
1	1
2	1
3	0
4	1
5	0
6	0
7	1
8	1
9	1
10	0
Promedio	0,6
Desviación estándar, S	0,516
Coef. de Variación, CV (%)	86,1

Los límites de detección y cuantificación del método están dados por:

$$\text{LDM} = y + 3s = 2,1 \text{ UPC}$$

$$\text{LQM} = y + 10s = 5,8 \text{ UPC}$$

Según los datos anteriores se determina que el límite de detección para el método de color es de 2,1 UPC, esta es la mínima cantidad analítica detectada para este método, y el límite de cuantificación es de 5,8 UPC, concentración a partir de la cual los resultados generados son aceptables, (precisos y reproducibles).

Teniendo en cuenta que en el método de referencia no se establecen metas para la precisión de las mediciones que puedan ser utilizadas en la confirmación del método, se establece como valor de la meta de precisión, la mitad del valor del

coeficiente de variación establecido para la demostración inicial de la capacidad, como meta se estableció CV=10%.

Se observa en los resultados de los límites que el coeficiente de variación no cumple con la meta de precisión, pero al dar una señal detectable se establece el límite de detección hallado con el estándar de 1 NTU.

#### 4.4.3 Resultados

**Tabla 43. Resultados de las mediciones de color en muestras y estándares.**

MUESTRA	VALOR DE REFERENCIA	UNIDADES	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	LOTE 7
M1		UPC	10	10	10	10	10	10	10
		UPC	10	10	10	10	10	10	10
M2		UPC	190	190	190	191	191	191	191
		UPC	190	190	190	190	190	190	191
M3		UPC	450	451	450	450	451	452	450
		UPC	450	451	450	450	451	450	450
(E1)	20	UPC	20	20	20	21	21	21	21
	20	UPC	20	20	20	21	20	21	20
(E2)	200	UPC	209	209	209	209	210	208	210
	200	UPC	209	208	208	210	209	209	209
(E3)	500	UPC	496	496	495	495	495	494	495
	500	UPC	496	495	495	495	495	494	495
(E4)	150	UPC	154	155	154	155	155	155	155
	150	UPC	153	154	155	155	155	155	155

Se realizó el análisis de Color a las muestras y estándares de trabajo durante 7 días, tomando 2 datos por cada uno obteniéndose los siguientes resultados.

**Tabla 44. Análisis de muestras y patrones.**

Muestra	No. de datos	Desv. Estándar	Promedio	Vlr mínimo	Vlr máximo	Tbajo	Talto	Tcrit (99%)
M1	14	0,000	10,00	10,00	10,00			2,6585
M2	14	0,497	190,36	190,00	191,00	0,718	1,293	2,6585
M3	14	0,646	450,43	450,00	452,00	0,663	2,432	2,6585
E1	14	0,514	20,43	20,00	21,00	0,835	1,113	2,6585
E2	14	0,679	209,00	208,00	210,00	1,472	1,472	2,6585
E3	14	0,616	495,07	494,00	496,00	1,740	1,508	2,6585
E4	14	0,633	154,64	153,00	155,00	2,594	0,564	2,6585

Las muestras y soluciones fueron analizadas de acuerdo a lo planteado en la metodología.

Se realizó la prueba T para el rechazo de datos atípicos o muy dispersos.

Como resultado de la prueba T no se rechazaron ninguno de los datos hallados, no se encontraron datos atípicos, porque tanto  $T_{bajo}$  y  $T_{alto}$  son menores que el valor de  $t$  para 14 grados de libertad y un nivel de confianza del 99%.

**4.4.4 Precisión del método.** La precisión del método se estimó en términos del % CV, teniendo en cuenta que en el método de referencia no se establecen metas para la precisión de las mediciones que puedan ser utilizadas en la confirmación del método, se establece como valor de la meta de precisión, la mitad del valor del coeficiente de variación establecido para la demostración inicial de la capacidad, como meta se estableció  $CV=10\%$ .

**Tabla 45. Resultados de precisión del método.**

<b>RESUMEN DE PRECISIÓN MÉTODO ANALÍTICO</b>				
<b>Sr</b>	<b>Desviación estándar de la repetibilidad</b>			
<b>S<sub>i</sub></b>	<b>Desviación estándar de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>CVS<sub>i</sub></b>	<b>Coefficiente de variación de la reproducibilidad intermedia</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>Sr</b>	<b>S<sub>i</sub></b>	<b>CVS<sub>i</sub> (%)</b>	
M1	0,000	0,000	0,00	
M2	0,463	0,500	0,26	
M3	0,535	0,655	0,15	
E1	0,378	0,523	2,56	
E2	0,655	0,681	0,33	
E3	0,267	0,636	0,13	
E4	0,463	0,645	0,42	
	<b>Precisión del método, CV (%)</b>			<b>2,6</b>

Al hacer el estudio de los datos de las muestras y los estándares se obtuvieron valores menores del % CV al valor de la meta inicial trazada de precisión, por lo cual se comprueba que el método cumple con este parámetro.

**4.4.5 Exactitud del método.** La exactitud del método se determinó en términos del sesgo, en las siguientes tablas se observan los datos obtenidos para los estándares E1, E2, E3 y E4.

**Tabla 46. Resultados para el estándar de color E1 = 20UPC**

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Color de referencia Xref (UPC)</b>	<b>Resultados experimentales (UPC)</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote</b> $\bar{X}$	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
E1	20	20	20	100,0
	20	20	20	100,0
	20	20	20	100,0
	20	20	20	100,0
	20	20	20	100,0
	20	21	21	105,0
	20	21	21	102,5
	20	20	21	105,0
	20	21	21	105,0
	20	21	21	105,0
	20	21	21	102,5
	20	20	21	102,5

**Tabla 47. Resultados para el estándar de color E2 = 200UPC**

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	<b>Color de referencia Xref (UPC)</b>	<b>Resultados experimentales (UPC)</b>	<b>Resultados experimentales promedio por lote</b> $\bar{X}$	<b>% Recuperación promedio por lote</b>
E2	200	209	209	104,5
	200	209	209	104,3
	200	209	209	104,3
	200	208	209	104,3
	200	209	209	104,3
	200	208	210	104,8
	200	210	210	104,8
	200	209	210	104,8
	200	208	209	104,3
	200	209	209	104,3
	200	210	210	104,8
	200	209	210	104,8

Tabla 48. Resultados para el estándar de color E3 = 500UPC

<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Color de referencia Xref (UPC)	Resultados experimentales (UPC)	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	% Recuperación promedio por lote
E3	500	496	496	99,2
	500	496		
	500	496	496	99,1
	500	495		
	500	495	495	99,0
	500	495		
	500	495	495	99,0
	500	495		
	500	495	495	99,0
	500	495		
	500	494	494	98,8
	500	494		
	500	495	495	99,0
	500	495		

Tabla 49. Resultados para el estándar de color E4 = 150UPC

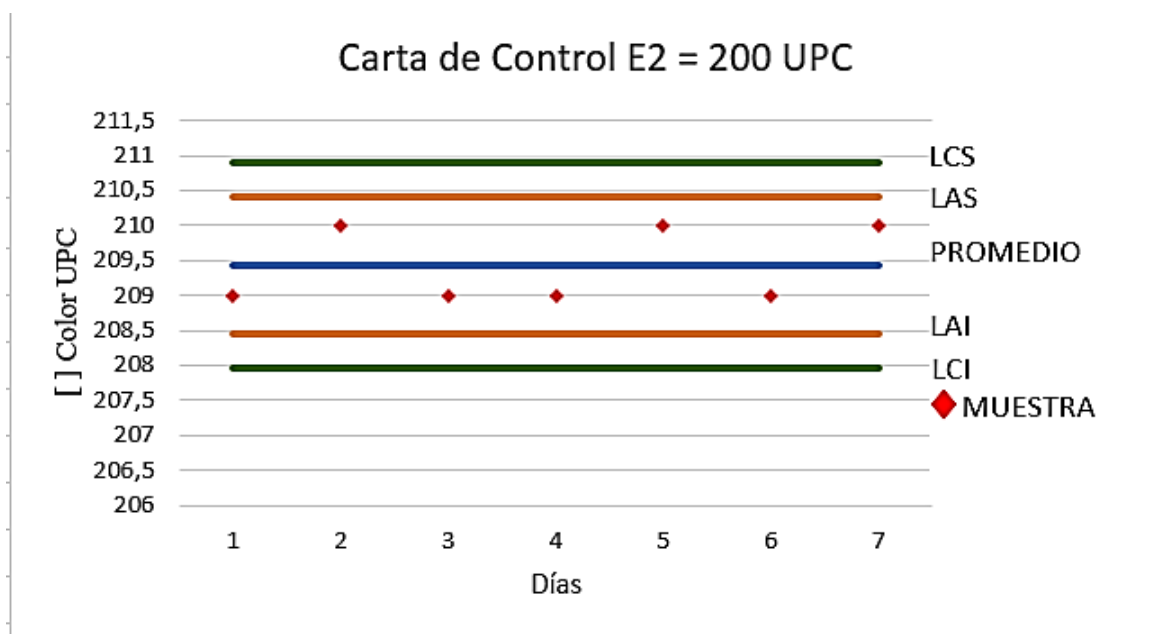
<b>ESTUDIOS DE EXACTITUD</b>				
<b>EVALUACIÓN CON RESULTADOS INDIVIDUALES</b>				
	Color de referencia Xref (UPC)	Resultados experimentales (UPC)	Resultados experimentales promedio por lote $\bar{X}$	% Recuperación promedio por lote
E4	150	154	154	102,3
	150	153		
	150	155	155	103,0
	150	154		
	150	154	155	103,0
	150	155		
	150	155	155	103,3
	150	155		
	150	155	155	103,3
	150	155		
	150	155	155	103,3
	150	155		
	150	155	155	103,3
	150	155		

Considerando que no se dispone de información relacionada con una meta de exactitud para la confirmación del método, se determinó utilizar como meta, el valor

correspondiente a la mitad del valor del porcentaje de recuperación (por encima de 100%) establecido para la demostración inicial de la capacidad ( $\% R \leq 115$ ). Los datos obtenidos de cada uno de los estándares en términos de  $\% R$  cumplen la meta de este parámetro, todos los valores están por debajo del límite establecido.

**4.4.6 Carta de control.** La carta de control se determinó utilizando el estándar de color E2 = 200 UPC la cual arrojó los siguientes resultados.

**Figura 14. Carta control del estándar de color E2 = 200 UPC.**



La carta de control muestra la distribución de los datos para el estándar E2. Al analizar los datos obtenidos se observó que ninguno de ellos sobrepasó los límites de aceptación y no se presentan tendencias en los análisis realizados, lo que indica que la metodología no se encuentra sujeta a errores sistemáticos. Por lo cual se determinó que el proceso está en un estado de control estadístico.

**4.4.7 Incertidumbre.** A continuación, se muestran los datos obtenidos para el cálculo de la incertidumbre del método, las formulas usadas para hallar este parámetro se especificaron en la parte de la metodología numeral 4.2.5.6.

**Tabla 50. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias.**

Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias				
Análisis de muestras				
Análisis No.	Resultados muestra M1	Resultados muestra M2	Resultados muestra M3	Unidades
1	10	190	450	UPC
2	10	190	450	UPC
3	10	190	451	UPC
4	10	190	451	UPC
5	10	190	450	UPC
6	10	190	450	UPC
7	10	191	450	UPC
8	10	190	450	UPC
9	10	191	451	UPC
10	10	190	451	UPC
11	10	191	452	UPC
12	10	190	450	UPC
13	10	191	450	UPC
14	10	191	450	UPC
Promedio, Xp	10,000	190,357	450,429	
Desv estándar, s	0,000	0,497	0,646	
DER	0,000	0,003	0,001	
No. de datos, n	14	14	14	
DER2*(n-1)	0,0000	0,0001	0,0000	
(n-1)	13	13	13	
sumaDER2*(n-1)		0,0001		
suma(n-1)		39		
DERT		0,0017		

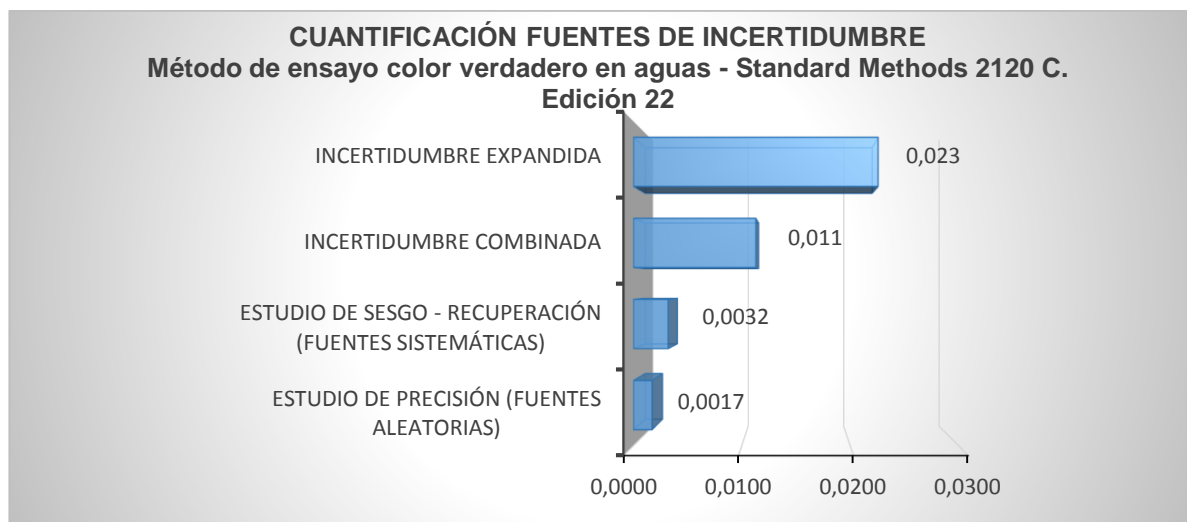
**Tabla 51. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas.**

Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas				
Recuperación en el análisis de blancos fortificados				
Análisis No.	Recuperación 1	Recuperación 2	Recuperación 3	Recuperación 4
1	1,000	1,045	0,992	1,027
2	1,000	1,045	0,992	1,020
3	1,000	1,045	0,992	1,033
4	1,000	1,040	0,990	1,027
5	1,000	1,045	0,990	1,027
6	1,000	1,040	0,990	1,033
7	1,050	1,045	0,990	1,033
8	1,050	1,050	0,990	1,033
9	1,050	1,050	0,990	1,033
10	1,000	1,045	0,990	1,033
11	1,050	1,040	0,988	1,033
12	1,050	1,045	0,988	1,033
13	1,050	1,050	0,990	1,033
14	1,000	1,045	0,990	1,033
Promedio Rp			1,022	
Desv estándar SRp			0,0240	
No. de resultados n			56	
Incertidumbre en la recuperación promedio U(Rp)			0,0032	

Tabla 52. Evaluación de la Trazabilidad.

Evaluación de la trazabilidad	
Factor de recobro significativamente diferente de 1?	
$\alpha$ (%)	0,05
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	55
$t_{exp}$ (valor absoluto)	6,8190
$t_{crit}$ (valor absoluto)	2,0040

Figura 15. Cuantificación fuentes de Incertidumbre



Los resultados obtenidos para la Incertidumbre del método son los siguientes:

Si  $t_{exp} > t_{crit}$ , entonces:

Estudio de precisión (Fuentes aleatorias): 0,0017

Estudio de sesgo - Recuperación (Fuentes sistemáticas): 0,0032

Incertidumbre combinada total ( $U_{total}$ ): 0,011

Incertidumbre expandida del método ( $U_{exp \text{ mét}}$ ):  $U = \pm C \times 0,023$

## 5. CONCLUSIONES

- La validación de los métodos de análisis de pH, Turbiedad, Cloruros y Color, posibilitó la evaluación y cuantificación de las diferentes figuras de mérito como, precisión, exactitud, límite de detección, incertidumbre y cartas de control, estas últimas utilizadas para la observación de la calidad de los resultados.
- La precisión de los métodos evaluada en términos del porcentaje de coeficiente de variación (%CV), fue menor del 10%, cumpliendo la meta de calidad establecida en el laboratorio.
- La demostración de la capacidad inicial de cada método, cumplió con los criterios de aceptación por medio del porcentaje de coeficiente de variación < 20% y el porcentaje de recuperación %R = 80% - 120%.
- La exactitud de los métodos se evaluó en términos del sesgo mediante el % de recuperación. Tanto para los patrones y las muestras se obtuvieron porcentajes entre 80 – 100% cumpliendo así con las metas de exactitud implementadas en el laboratorio.
- Las cartas de control realizadas con patrones de cada método, permitieron determinar que cada uno de los procesos estaban bajo un estado de control estadístico.
- La incertidumbre de los métodos muestra que en la mayoría de ellos la mayor fuente de incertidumbre es la asociada a la precisión entre ensayos que involucra las fuentes aleatorias.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en la validación de los métodos, se puede concluir que, el método de pH 4500 H<sup>+</sup> B, Turbiedad 2130 B, Cloruros 4500 Cl<sup>-</sup> B, y Color 2120 A, pueden ser aplicados por el Laboratorio de Control de Calidad de la Empresa Aguas de Barrancabermeja S.A. E.S.P.

## **6. RECOMENDACIONES**

- Se aconseja que, para próximas validaciones con el propósito de acreditación del Laboratorio de control de calidad de la Empresa Aguas de Barrancabermeja S.A. E.S.P., se cuente con los patrones certificados necesarios para la validación de cada uno de los métodos y con una revisión de los equipos antes de su uso, con el fin de garantizar un procedimiento en óptimas condiciones.

## BIBLIOGRAFÍA

ARDILA, J. Validación interna de los métodos analíticos para la cuantificación de hierro total, hierro no hemo e implementación del método para la determinación de hierro hemo en alimentos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FARMACÉUTICOS DE LA INDUSTRIA. Validación de Métodos Analíticos. –Monografía. Comisión de normas de buena fabricación y control de calidad. 2001.

DERRÉGIBUS, M.- FUENTES, J. Acerca de la incertidumbre de medición en los ensayos químico analíticos. Facultades de Ingeniería y Química. Universidad de la República de Uruguay. [dregibus@fing.edu.uy](mailto:dregibus@fing.edu.uy), [jfuentes@bilbo.edu.uy](mailto:jfuentes@bilbo.edu.uy). Pp 18.

DEVLIN, T. Bioquímica libro de texto con aplicaciones clínicas. Cuarta edición, Ed. Reverté, 2004, pp. 4-10.

DOMÉNECH, X. Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos. Tercera edición. Ed. Miraguano, 1997, pp. 30-40.

DOMÉNECH, X., PERAL, J. Química ambiental de sistemas terrestres. Ed. Reverté, 2012.

DUFFAU, B., ROJAS, F., GUERRERO, I., ROA, L., RODRÍGUEZ, L., SOTO, M., AGUILERA, M. y SANDOVAL, S. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Instituto de salud pública de Chile, 2010.

EMPRESA AGUAS DE BARRANCABERMEJA S.A. E.S.P. [en línea] [Consultado el 20 de Mayo de 2016] Disponible en: <http://www.aguasdebarrancabermeja.gov.co>.

EURACHEM/CITAC Guide, Third Edition. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Pp. 26.

EUROPEAN FEDERATION OF NATIONAL Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories - Eurolab Technical Report No. 1/2007 March 2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, numerals, 1.1.2, 1.1.4 B.

GALVÍN, R. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: tratamiento y control de calidad de aguas. Ed. Ediciones Díaz de Santos, 2006.

GUÍA EURACHEM RELACIONADOS, T. Métodos y Temas Relacionados. A laboratory guide for the validation of methods and related topics. 2005

HARRIS, D.C, Análisis Químico Cuantitativo 2ª Edición. Ed. Reverté S.A, 2001, pp. 81-82.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS, ICONTEC. NTC ISO/IEC 17025: 2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Segunda edición, 2005.

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES IDEAM. Protocolo-estandarización de métodos analíticos.

LATAM Medidores de Escritorio Sension. [en línea] Disponible en: <https://latam.hach.com>

MEQ La revista Química Útil, 2007. [en línea] Disponible en: [Consultado el 18 de Mayo de 2016] <http://utilidades.gatovolador.net>

MILIARIUM, Ingeniería civil y medio ambiente. Contaminación de las aguas. [en línea] [Consultado el 1 de Junio de 2016] Disponible en: <http://www.miliarium.com/>

MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 2115. Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, 22 de Junio de 2007.

MOLINA GUEVERA, SILVIA JULIANA. Estandarización de Métodos de Análisis para la Determinación de Nitratos, Nitritos, Compuesto Fenólicos y Aceites y Grasas utilizados como Indicadores de Contaminación en Aguas Naturales y Residuales Industriales. Bucaramanga, 2010. Trabajo de Grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

RAMÍREZ, C., Calidad del agua: evaluación y diagnóstico. Ed. Ediciones de la U, 2011.

RICE, E.W, BAIRD, R.B, EATON, A.D, CLESCERI, L.S, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012, pp. 1496.

VOET, D., VOET, C., PRATT, W. Fundamentals of biochemistry. Segunda edición, Ed. Medica Panamericana S.A., 2006, pp. 22-35.

VOET, D., VOET, J., BIOCHEMISTRY. Segunda edición, Ed. Médica Panamericana S.A., 2006, pp. 22-35.

WATER FACTS AND TRENDS, [en línea] [Consultada el 18 de Mayo de 2016]  
Disponible en: <http://www.wbcsd.org/home.aspx>

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Drinking-Water. Disponible en:  
<http://www.who.int> Consultado el 20 de Mayo de 2016.

## ANEXOS

### Anexo A. Cálculos para realizar los patrones de Turbiedad de concentraciones 2 NTU, 10 NTU, 80 NTU y 200 NTU

Estos patrones se realizaron a partir de un estándar de Formazina de 800 NTU a continuación se muestran los cálculos para su preparación.

#### Estándar 200 NTU

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 800 \text{ NTU} = 100\text{ml} * 200 \text{ NTU}$$

$$V_1 = 25 \text{ ml}$$

Se tomaron 25 ml del patrón de 800 NTU y se introdujeron en un balón aforado de 100 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

#### Estándar 80 NTU

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 200 \text{ NTU} = 50\text{ml} * 80 \text{ NTU}$$

$$V_1 = 20 \text{ ml}$$

Se tomaron 20 ml del patrón de 200 NTU y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 10 NTU**

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_1 * 200 \text{ NTU} = 100\text{ml} * 10 \text{ NTU}$$

$$V_1 = 5 \text{ ml}$$

Se tomaron 5 ml del patrón de 200 NTU y se introdujeron en un balón aforado de 100 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 2 NTU**

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_1 * 10 \text{ NTU} = 50\text{ml} * 2 \text{ NTU}$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Se tomaron 10 ml del patrón de 10 NTU y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

**Anexo B. Cálculos para realizar los reactivos de titulante de Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>), solución patrón de Cloruro de sodio (NaCl) y procedimiento para realizar la muestra M2 y M3.**

**Titulante de Nitrato de plata.**

Cálculos realizados para preparar una solución de 1000 ml.

Molaridad= 0,0141

Peso Molecular del AgNO<sub>3</sub>= 169.87g

$$\text{Molaridad} = \frac{0,0141 \text{ moles de AgNO}_3}{1L \text{ sln}}$$

$$? \text{ Mol AgNO}_3 = 1L \text{ sln} \times \left( \frac{0,0141 \text{ mol AgNO}_3}{1L \text{ sln}} \right) = 0,0141 \text{ mol AgNO}_3$$

$$? \text{ g AgNO}_3 = 0,0141 \text{ mol AgNO}_3 \times \left( \frac{169.87 \text{ g AgNO}_3}{1 \text{ mol de AgNO}_3} \right) = 2,395 \text{ g de AgNO}_3$$

Se tomó 2,395 g de AgNO<sub>3</sub>, los cuales se introdujeron en un balón de 1000 ml y se llevó al aforo con agua destilada.

**Solución patrón de Cloruro de sodio**

Cálculos realizados para preparar una solución de 1000 ml.

Molaridad= 0,0141

Peso Molecular del NaCl= 58.45g

$$\text{Molaridad} = \frac{0,0141 \text{ moles de NaCl}}{1L \text{ sln}}$$

$$? \text{ Mol NaCl} = 1L \text{ sln} \times \left( \frac{0,0141 \text{ mol NaCl}}{1L \text{ sln}} \right) = 0,0141 \text{ mol NaCl}$$

$$? \text{ g NaCl} = 0,0141 \text{ mol NaCl} \times \left( \frac{58.45 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol de NaCl}} \right) = 0,824 \text{ g de NaCl}$$

$$0,824 \text{ g} = 824.0 \text{ mg de NaCl}$$

Se tomó 824.0 mg de NaCl, los cuales se introdujeron en un balón de 1000 ml y se llevó al aforo con agua destilada.

Ahora:

$$58.45 \text{ g NaCl} \rightarrow 35.45 \text{ g Cl}^-$$

$$824.000 \text{ g NaCl} \rightarrow X$$

$$X = 500 \text{ mg Cl}^-/L$$

De este patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, se realizaron los demás patrones utilizados en el método.

**Muestra M2:** Se tomaron 4 ml de agua de mar y se introdujeron en un balón de 1000 ml y con agua destilada se llevó al aforo.

**Muestra M3:** Se tomaron 3 ml de agua de mar y se introdujeron en un balón de 1000 ml y con agua destilada se llevó al aforo.

**Anexo C. Cálculos para realizar los patrones de Cloruros de concentraciones de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L, 100 mg Cl<sup>-</sup>/L y 300 mg Cl<sup>-</sup>/L.**

Este estándar se realizó a partir del patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L a continuación se muestra los cálculos para su preparación.

**Estándar 300 mg Cl<sup>-</sup>/L**

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_1 * 500 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 250\text{ml} * 300 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 150 \text{ ml}$$

Se tomaron 150 ml del patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 250 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

**Estándar 100 mg Cl<sup>-</sup>/L**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 200 mg Cl<sup>-</sup>/L a partir del patrón principal de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_1 * 200 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 100\text{ml} * 100 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 50 \text{ ml}$$

Se tomaron 50 ml del patrón de 200 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 100 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 20 mg Cl<sup>-</sup>/L**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 200 mg Cl<sup>-</sup>/L a partir del patrón principal de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 200 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 250\text{ml} * 20 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 25 \text{ ml}$$

Se tomaron 25 ml del patrón de 200 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 250 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

## **Anexo D. Metodología para preparar la matriz fortificada (Muestra adicionada) y cálculos para hallar su porcentaje de recuperación.**

### **Preparación**

En términos generales la preparación de la matriz fortificada consiste en adicionar  $v$  mL de una solución de concentración conocida (Solución madre SM) a un volumen  $V$  mL de la muestra de una concentración  $M$ , de manera que la concentración del mensurando de interés en dicha muestra se incremente a un valor prefijado. El volumen  $v$  no debe ser mayor de  $0,05 \cdot V$ .

Se realizaron las siguientes actividades:

Se seleccionó la concentración a adicionar igual a 9,6 mg Cl-/L, de tal manera que después de adicionada la muestra su concentración sea aproximadamente el doble de la concentración conocida o inicial.

Se valoró si la solución madre a utilizar tiene una concentración que debe ser 50 o 100 veces más grande que la concentración del nivel de fortificación seleccionado.

Se determinó el volumen de la solución madre a adicionar a la muestra original, con base en la siguiente fórmula:

$$v = \frac{C_A \cdot V}{SM}$$

Donde:

$v$  = Volumen de solución madre a adicionar

$C_A$  = Concentración a adicionar deseada

$V$  = Volumen de muestra original que va ser adicionada

$SM$  = Concentración de la solución madre

Se calculó el volumen a adicionar de la solución madre y dio como resultado:

Teniendo en cuenta que:

$C_A = 9,6 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$

$V = 9,74 \text{ ml}$

$SM = 500 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$

$$v = 20\text{ml}$$

Adicionar el volumen  $v$  calculado de solución madre al volumen  $V$  seleccionado de muestra.

Calcular el porcentaje de recuperación así:

$$\%R = \frac{[(M_A * f - M) * V] * 100}{v * SM}$$

$$f = \frac{(v + V)}{V}$$

Donde:

$M_A$  = Concentración de la muestra fortificada (Adicionada)

$M$  = Concentración de la muestra original

$v$  = Volumen adicionado de la solución madre, en ml

$V$  = Volumen de muestra original que va a ser adicionada, en ml

$SM$  = Concentración conocida de la solución madre

$f$  = Factor de dilución de la muestra

## **Anexo E. Procedimiento a seguir para realizar los ensayos en el método de cloruros.**

Antes de empezar las mediciones se halló el blanco de la siguiente manera:

Se tomaron 50 ml de agua destilada, luego se le agrego aproximadamente 1 ml de la solución indicadora de cromato de potasio ( $K_2CrO_4$  solución ya preparada por el Laboratorio) dando un color amarillo, seguidamente se empezó a gotear el titulante nitrato de plata ( $AgNO_3$ ), al virar el color de amarillo a amarillo rosa se tomó el valor de los mililitros gastados de titulante el cual es el valor del blanco para una muestra tomada de 50 ml, es decir:

$$50 \text{ ml (alícuota) Blanco} = 0,3 \text{ ml}$$

Seguidamente antes de tomar las medidas de cada muestra y estándar, siempre se estandarizó el titulante Nitrato de plata ( $N=0.0141$ ), siguiendo este procedimiento:

Se tomaron 5 ml de la solución patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, se le agrego aproximadamente 1 ml de la solución indicadora, se empezó a gotear el titulante de nitrato de plata, y se anotó los ml gastados de titulante, este procedimiento se hacía tres veces cada día antes de tomar las muestras, los cálculos se hacían con la siguiente ecuación, y se sacaba el promedio de las medidas que correspondía a la normalidad del nitrato de plata.

$$N_{\text{Titulante}} = \frac{V_m \times N_{\text{teórica}}}{V_t}$$

Donde:

$V_m$  = Volumen de la alícuota tomada.

$N_{teórica}$  = Normalidad propia del titulante.

$V_t$  = Volumen gastado en la titulación.

Para la titulación de las muestras y estándares, se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Se tomaron diferente alícuotas en cada muestra, se hallaba el blanco dependiendo de cada alícuota tomada, seguidamente se agregaba aproximadamente 1 ml de solución indicadora de cromato de potasio dando un color amarillo a la solución, se dejaba gotear titulante nitrato de plata hasta que viraba el color de amarillo a amarillo-rosa y se anotaba los ml gastados del titulante, para hallar las concentraciones de cada una de las muestras y estándares se usaba la siguiente ecuación.

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A-B) \times N \times 35450}{V_m}$$

Donde:

A = ml gastados para la valoración de la muestra.

B = ml valoración para el blanco.

N = Normalidad del  $\text{AgNO}_3$ .

$V_m$  = Alícuota tomada de muestra.

**Anexo F. Cálculos para realizar los patrones de Cloruros de concentraciones de 2 mg Cl<sup>-</sup>/L, 4 mg Cl<sup>-</sup>/L, 6 mg Cl<sup>-</sup>/L y 240 mg Cl<sup>-</sup>/L.**

Este estándar se realizó a partir del patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L a continuación se muestra los cálculos para su preparación.

**Estándar 240 mg Cl<sup>-</sup>/L**

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 500 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 100\text{ml} * 240 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 48 \text{ ml}$$

Se tomaron 48 ml del patrón de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 100 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

**Estándar 2 mg Cl<sup>-</sup>/L**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L a partir del patrón principal de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 20 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 50\text{ml} * 2 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 5 \text{ ml}$$

Se tomaron 5 ml del patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 4 mg Cl<sup>-</sup>/L**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L a partir del patrón principal de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 20 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 50\text{ml} * 4 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Se tomaron 10 ml del patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 6 mg Cl<sup>-</sup>/L**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L a partir del patrón principal de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 20 \text{ mg Cl}^-/\text{L} = 50\text{ml} * 6 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$$

$$V_1 = 15 \text{ ml}$$

Se tomaron 15 ml del patrón de 20 mg Cl<sup>-</sup>/L y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

## **Anexo G. Cálculos para realizar los patrones de Color de concentraciones 20 UPC, 200 UPC y 150 UPC**

Estos patrones se realizaron a partir de un estándar de Color de Platino-Cobalto de 500 UPC a continuación se muestran los cálculos para su preparación.

### **Estándar 20 UPC**

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 500 \text{ UPC} = 50\text{ml} * 20 \text{ UPC}$$

$$V_1 = 2 \text{ ml}$$

Se tomaron 2 ml del patrón de 500 UPC y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 200 UPC**

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 500 \text{ UPC} = 50\text{ml} * 200 \text{ UPC}$$

$$V_1 = 20 \text{ ml}$$

Se tomaron 20 ml del patrón de 500 UPC y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 150 UPC**

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 500 \text{ UPC} = 50\text{ml} * 150 \text{ UPC}$$

$$V_1 = 15 \text{ ml}$$

Se tomaron 15 ml del patrón de 500 UPC y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

## **Anexo H. Cálculos para realizar los patrones Color de concentraciones 10 UPC, 1 UPC y 2 UPC**

Este patrón se realizó a partir de un estándar de Color de Platino-Cobalto de 500 UPC a continuación se muestran los cálculos para su preparación.

### **Estándar 10 UPC**

$$\begin{aligned}V_1 C_1 &= V_2 C_2 \\V_1 * 500 \text{ UPC} &= 50\text{ml} * 10 \text{ UPC} \\V_1 &= 1 \text{ ml}\end{aligned}$$

Se tomó 1 ml del patrón de 500 ppm y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 2 UPC**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 10 UPC a partir del patrón principal de 500 UPC, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$\begin{aligned}V_1 C_1 &= V_2 C_2 \\V_1 * 10 \text{ UPC} &= 50\text{ml} * 1 \text{ UPC} \\V_1 &= 5 \text{ ml}\end{aligned}$$

Se tomaron 5 ml del patrón de 10 UPC y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.

### **Estándar 1 ppm**

Para realizar este estándar primero se hizo un patrón de 10 UPC a partir del patrón principal de 500 ppm, siguiendo el mismo procedimiento descrito en este anexo.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$V_1 * 10 \text{ UPC} = 50\text{ml} * 2 \text{ UPC}$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Se tomaron 10 ml del patrón de 10 UPC y se introdujeron en un balón aforado de 50 ml, y con agua destilada se llevó al aforo.