

**ESTANDARIZACIÓN DE CUATRO MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD TOTAL, DUREZA TOTAL, DUREZA
CÁLCICA Y CLORUROS UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN
EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES**

JULY PAOLA GÓMEZ PEREIRA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

**ESTANDARIZACIÓN DE CUATRO MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD TOTAL, DUREZA TOTAL, DUREZA
CÁLCICA Y CLORUROS UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN
EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES**

TESIS DE PROYECTO DE GRADO

MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN

JULY PAOLA GÓMEZ PEREIRA

**Tesis de grado presentado como requisito para obtener el título de
QUÍMICA**

Directora:

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ, Química, Ph.D.

Co-directora:

YANETH QUINTERO LÓPEZ, Química, Especialista en Química Ambiental

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

AGRADECIMIENTOS

A Omar, mi padre, a Luddy, mi madre, a Diana, mi hermana, a Daniel, mi hermano por el apoyo y la incondicionalidad brindada en cada uno de los proyectos que me he propuesto a lo largo de mi vida.

A la Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez por la orientación y dirección de ésta investigación.

A la Especialista en Química Ambiental, Yaneth Quintero y a la Química, Patricia Pico por ser mi guía constante durante la realización de éste proyecto.

Al Laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) por la financiación de ésta investigación.

A todos; los viejos y nuevos amigos. En especial, a Alejandra; mi Gran Amiga.

A Carlos, Cindy, Paola, Genny; mis compañeros por el apoyo y ánimos brindados durante la realización de ésta investigación.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
ICONTEC	Instituto de Normas Técnicas y Certificación
CEIAM	Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales
MO	Materia orgánica
EDTA	Ácido etilendiaminotetracético
MCR	Materiales de referencia certificados
a	Término independiente o intercepto en una recta de regresión
b	Término dependiente o pendiente en una recta de regresión
x	Concentración
y	Respuesta del instrumento
r	Coefficiente de correlación
r^2	Coefficiente de determinación
$S_{y,x}^2$	Varianza residual
e_i	Residual en la recta de regresión
S_b^2	Varianza de la pendiente
S_a^2	Varianza del intercepto
ANOVA	Análisis de varianza
s	Desviación estándar
s^2	Varianza
SC_{reg}	Suma de cuadrados de la recta de regresión
SC_{error}	Suma de cuadrados del error
SC_{total}	Suma de cuadrados total
MC_{reg}	Cuadrados medios de la recta de regresión
MC_{error}	Cuadrados medios del error

MC_{total}	Cuadrados medios total
F	Valor de la distribución de Snedecor-Fisher
G	Estadístico de varianza de Cochran
t	Valor estadístico de t de Student
f	Factor de respuesta
CV	Coeficiente de variación
%R	Porcentaje de recuperación
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	26
1. MARCO TEÓRICO	28
1.1. El agua	28
1.1.1. Calidad del agua	28
1.1.2. Contaminación del recurso hídrico:	29
1.1.2.1. Alcalinidad total.....	30
1.1.2.2. Dureza total	32
1.1.2.3. Dureza cálcica	33
1.1.2.4. Cloruros	34
1.1.3. Análisis del recurso hídrico	34
1.1.4. Aseguramiento de la calidad analítica de datos ambientales	35
1.2. Método de titulación para la determinación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables	36
1.2.1. Principio	36
1.2.2. Puntos finales	36
1.2.3. Limitaciones e interferencias.....	36
1.2.4. Cálculos.....	37
1.2.4.1. Titulación potenciométrica a pH de punto final.....	37
1.2.4.2. Titulación potenciométrica de alcalinidad baja	37
1.2.4.3. Cálculo de relaciones de alcalinidad	37
1.3. Método de titulación para la determinación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables	38
1.3.1. Principio	38
1.3.2. Interferencia.....	38
1.3.3. Cálculos.....	39
1.4. Método de titulación para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables	39
1.4.1. Principio.....	39
1.4.2. Interferencia.....	39
1.4.3. Cálculos.....	40
1.5. Método de titulación para la determinación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables.....	41

1.5.1. Principio.....	41
1.5.2. Interferencia.....	41
1.5.3. Cálculos.....	41
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	42
2.1. Equipos, materiales y reactivos.....	42
2.1.1. Equipos y material de laboratorio.....	42
2.1.2. Verificación de equipos.....	44
2.1.3. Material de vidrio volumétrico.....	44
2.1.4. Reactivos.....	45
2.1.4.1. Alcalinidad total.....	45
2.1.4.2. Dureza cálcica.....	45
2.1.4.3. Dureza total.....	45
2.1.4.4. Cloruros.....	45
2.1.4.5. Soluciones preparadas en el laboratorio.....	46
2.2. Muestreo y preservación de muestras.....	46
2.3. Verificación de los procedimientos utilizados para los diferentes procesos de estandarización.....	46
2.3.1. Alcalinidad total por el método titulométrico, Standard Methods 2320 B.....	47
2.3.2. Dureza cálcica por el método titulométrico de EDTA, Standard Methods 3500 B.....	48
2.3.2.1. Pre-tratamiento de muestras de aguas contaminadas y residuales (Digestión Ácido Nítrico).....	48
2.3.2.2. Titulación de muestras.....	49
2.3.3. Dureza total por el método titulométrico de EDTA, Standard Methods 2340 C.....	50
2.3.3.1. Pre-tratamiento de muestras de aguas contaminadas y residuales (Digestión Ácido Nítrico-Ácido Sulfúrico).....	50
2.3.3.2. Titulación de muestras.....	51
2.3.4. Cloruros por el método argentométrico, Standard Methods 4500 B.....	52
2.3.4.1. Preparación de la muestra.....	52
2.3.4.2. Titulación de la muestra.....	53

2.4. Implementación y estandarización de las metodologías titulométricas para la determinación de la alcalinidad total, dureza cálcica, dureza total y cloruros en aguas naturales, residuales, y potables.....	54
2.4.1. Análisis instrumental	55
2.4.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito	55
2.4.2.1. Intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos.....	55
2.4.2.2. Precisión	55
2.4.2.2.1. Precisión del sistema instrumental	55
2.4.2.2.2. Precisión del método.....	55
2.4.2.3. Exactitud de los métodos titulométricos	56
2.4.2.4. Determinación de los límites de detección y cuantificación de los métodos titulométricos.....	56
2.4.3. Evaluación del desempeño inter-laboratorios.....	56
2.4.4. Estimación de la incertidumbre en los métodos titulométricos.....	57
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES	58
3.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.....	58
3.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito.....	58
3.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	58
3.2.2. Evaluación de la precisión	61
3.2.3. Evaluación de la exactitud del método	63
3.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método.	64
3.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios	65
3.4. Estimación de la incertidumbre del método.....	65
3.4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre	65
3.4.2. Volumen de solución de CaCO_3 (<i>VP</i>)	66
3.4.3. Volumen de CaCO_3 usado para la estandarización del HCl (<i>VSP</i>)	68
3.4.4. Volumen de HCl usado para su estandarización (<i>VAV</i>).....	68
3.4.5. Punto final de la valoración (<i>PFE</i>)	69
3.4.6. Volumen de muestra analizada (<i>VM</i>)	70
3.4.7. Volumen de HCl usado para la titulación de la muestra (<i>VAM</i>).....	70
3.4.8. Punto final de la valoración de la muestra (<i>PFM</i>)	71

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE DUREZA CÁLCICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES	72
4.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.....	72
4.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito.....	72
4.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	72
4.2.2. Evaluación de la precisión	75
4.2.3. Evaluación de la exactitud del método	77
4.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método	78
4.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios.....	79
4.4. Estimación de la incertidumbre del método.....	79
4.4.1. Expresión matemática que relaciona la magnitud de interés y las variables que la afectan.....	79
4.4.2. Evaluación de las fuentes de incertidumbre	80
4.4.2.1. Masa del estándar primario CaCO_3 y MgO (<i>mcc</i>).....	80
4.4.2.2. Pureza del CaCO_3 (<i>PP</i>)	80
4.4.2.3. Pureza del MgO (<i>PP</i>).....	81
4.4.2.4. Peso fórmula del CaCO_3	81
4.4.2.5. Peso fórmula del MgO	82
4.4.2.6. Volumen de solución de CaCO_3 y MgO (<i>VP</i>)	83
4.4.2.7. Volumen de CaCO_3 usado para la estandarización del EDTA (<i>VSP</i>)	84
4.4.2.8. Volumen de EDTA usado para su estandarización (<i>VEV</i>)	85
4.4.2.9. Punto final de la valoración (<i>PFE</i>)	86
4.4.2.10. Volumen de muestra analizada (<i>VM</i>)	86
4.4.2.11. Volumen de EDTA usado para la titulación de la muestra (<i>VEM</i>)	87
4.4.2.12. Punto final de la valoración de la muestra (<i>PFM</i>)	87
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES	88
5.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.....	88
5.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito.....	88
5.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	88
5.2.2. Evaluación de la precisión	91
5.2.3. Evaluación de la exactitud del método	93
5.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método	94

5.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios	95
5.4. Estimación de la incertidumbre del método.....	95
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE CLORUROS EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES.....	96
6.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura.....	96
6.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito.....	96
6.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método	96
6.2.2. Evaluación de la precisión	99
6.2.3. Evaluación de la exactitud del método	101
6.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método.....	102
6.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios:	103
6.4. Estimación de la incertidumbre del método.....	103
6.4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre	103
6.4.1.1. Peso fórmula del NaCl	103
6.4.1.2. Volumen de solución de NaCl (<i>VP</i>)	104
6.4.1.3. Volumen de NaCl usado para la estandarización del AgNO_3 (<i>VSP</i>)	105
6.4.1.4. Volumen de AgNO_3 usado para su estandarización (<i>VAV</i>).....	106
6.4.1.5. Punto final de la valoración (<i>PFE</i>)	106
6.4.1.6. Volumen de muestra analizada (<i>VM</i>)	107
6.4.1.7. Volumen de AgNO_3 usado para la titulación de la muestra (<i>VAM</i>).....	107
6.4.1.8. Punto final de la valoración de la muestra (<i>PFM</i>)	108
7. CONCLUSIONES	109
8. RECOMENDACIONES.....	111
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
10. ANEXOS	115

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del agua	28
Tabla 2. Promedio de la composición química de las aguas naturales	29
Tabla 3. Principales fuentes causantes de alcalinidad y su asociación con una posible fuente de aguas	31
Tabla 4. Constantes de solubilidad de ciertos compuestos.....	32
Tabla 5. Clasificación de las aguas según su dureza	33
Tabla 6. pH finales para diferentes concentraciones.	36
Tabla 7. Relaciones de alcalinidad	38
Tabla 8. Concentraciones máximas de interferencia permitidas con diversos inhibidores.	40
Tabla 9. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de alcalinidad total. 58	
Tabla 10. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de la alcalinidad total. 59	
Tabla 11. Resultados del análisis de varianza de la alcalinidad total.	59
Tabla 12. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de la alcalinidad total.....	60
Tabla 13. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de la alcalinidad total.	60
Tabla 14. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de la alcalinidad total. 62	
Tabla 15. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de la alcalinidad total.....	62
Tabla 16. Resultados de la precisión del método de alcalinidad total.	63
Tabla 17. Resultados de la exactitud del método de alcalinidad total.	63
Tabla 18. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.	64
Tabla 19. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.	65
Tabla 20. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.	66
Tabla 21. Volumen de HCl gastado en la valoración del Na_2CO_3	69
Tabla 22. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de dureza cálcica. 72	
Tabla 23. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de dureza cálcica.	73
Tabla 24. Resultados del análisis de varianza de dureza cálcica.....	73
Tabla 25. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de dureza cálcica.	74
Tabla 26. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de dureza cálcica.....	74
Tabla 27. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de dureza cálcica.....	76
Tabla 28. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de dureza cálcica.	76
Tabla 29. Resultados de la precisión del método de dureza cálcica.	77
Tabla 30. Resultados de la exactitud del método de dureza cálcica.	77

Tabla 31. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de dureza cálcica	78
Tabla 32. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de dureza cálcica.	79
Tabla 33. Incertidumbre estándar debido a la pesada del CaCO_3 y del MgO	80
Tabla 34. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el CaCO_3	81
Tabla 35. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el MgO	82
Tabla 36. Volumen de EDTA gastado en la valoración del CaCO_3	86
Tabla 37. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de dureza total. ...	88
Tabla 38. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de dureza total.	89
Tabla 39. Resultados del análisis de varianza de dureza total.	89
Tabla 40. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de dureza total.	90
Tabla 41. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de la dureza total.	90
Tabla 42. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental dureza total.	92
Tabla 43. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de dureza total.	92
Tabla 44. Resultados de la precisión del método de dureza total.	93
Tabla 45. Resultados de la exactitud del método de dureza total.	93
Tabla 46. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de dureza total.	94
Tabla 47. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de dureza total.	95
Tabla 48. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de cloruros.	96
Tabla 49. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de cloruros.	97
Tabla 50. Resultados del análisis de varianza de cloruros.	97
Tabla 51. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de cloruros.	98
Tabla 52. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de cloruros.	98
Tabla 53. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de cloruros.	100
Tabla 54. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de cloruros.	100
Tabla 55. Resultados de la precisión del método de cloruros.	101
Tabla 56. Resultados de la exactitud del método de cloruros.	101
Tabla 57. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de cloruros.	102
Tabla 58. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de cloruros.	103
Tabla 59. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el Cl	103
Tabla 60. Volumen de NaCl gastado en la valoración del AgNO_3	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ruta de los contaminantes potenciales relacionada con el medio hídrico	30
Figura 2. Etapas del proceso de análisis de calidad de los recursos hídricos	34
Figura 3. Figuras analíticas de mérito en la estandarización de metodologías analíticas	35
Figura 4. Balanzas analíticas: a. Modelo 770 marca KERN. b. Marca KERN PBC.....	42
Figura 5. Horno	42
Figura 6. Plancha de agitación	43
Figura 7. pH-metro	43
Figura 8. Baño de ultrasonido	43
Figura 9. Cabina de extracción	44
Figura 10. Desecador.....	44
Figura 11. Diagrama general de la metodología empleada en la implementación y estandarización de las metodologías titulométricas de ésta investigación	54
Figura 12. Curva de calibración para el método de alcalinidad total.....	59
Figura 13. Curva de calibración para el método de dureza cálcica.....	73
Figura 14. Curva de calibración de dureza total	89
Figura 15. Curva de calibración para el método de cloruros.....	97

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Preparación de soluciones utilizadas en los diferentes procesos de estandarización.....	115
Anexo 2. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos.....	118
Anexo 3. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos.....	123
Anexo 4. Evaluación de la exactitud de los métodos titulométricos	126
Anexo 5. Evaluación de los límites de detección y cuantificación de los métodos titulométricos	128
Anexo 6. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico.....	129
Anexo 7. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico	130
Anexo 8. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico	131
Anexo 9. Resultados de la precisión del método en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico.....	132
Anexo 10. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la alcalinidad total por el método titulométrico	133
Anexo 11. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	135
Anexo 12. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	136
Anexo 13. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	138
Anexo 14. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	139
Anexo 15. Curva de calibración para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico ...	140
Anexo 16. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	141
Anexo 17. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	142

Anexo 18. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	143
Anexo 19. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	144
Anexo 20. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico	145
Anexo 21. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico	146
Anexo 22. Resultados de la precisión del método en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico.....	147
Anexo 23. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la dureza cálcica por el método titulométrico.....	148
Anexo 24. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	150
Anexo 25. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	151
Anexo 26. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	153
Anexo 27. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	154
Anexo 28. Curva de calibración para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico ...	155
Anexo 29. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	156
Anexo 30. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	157
Anexo 31. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	158
Anexo 32. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	159
Anexo 33. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza total por el método titulométrico	160
Anexo 34. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza total por el método titulométrico	161

Anexo 35. Resultados de la precisión del método en la determinación de dureza total por el método titulométrico.....	162
Anexo 36. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la dureza total por el método titulométrico.....	163
Anexo 37. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	165
Anexo 38. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	166
Anexo 39. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	168
Anexo 40. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	169
Anexo 41. Curva de calibración para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico ...	170
Anexo 42. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	171
Anexo 43. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	172
Anexo 44. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	173
Anexo 45. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico	174
Anexo 46. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de cloruros por el método titulométrico	176
Anexo 47. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de cloruros por el método titulométrico	177
Anexo 48. Resultados de la precisión del método en la determinación de cloruros por el método titulométrico.....	178
Anexo 49. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la cloruros por el método titulométrico.....	179
Anexo 50. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico.....	181
Anexo 51. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	182

Anexo 52. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	184
Anexo 53. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	185
Anexo 54. Curva de calibración para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	186
Anexo 55. Resultados del análisis de varianza para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	187
Anexo 56. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico	188
Anexo 57. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico.....	189

RESUMEN

TÍTULO: ESTANDARIZACIÓN DE CUATRO MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD TOTAL, DUREZA TOTAL, DUREZA CÁLCICA Y CLORUROS UTILIZADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES INDUSTRIALES *

Autor: July Paola Gómez Pereira. **

Palabras claves: Alcalinidad total, dureza total, dureza cálcica, cloruros, estandarización, contaminación.

En la evaluación de la calidad de agua, la cantidad de carbonatos, bicarbonatos y cloruros indica el grado de afectación del recurso hídrico. Su presencia modifica los procesos químicos y biológicos que normalmente ocurren en aguas naturales; éste tipos de efectos en algunos casos pueden afectar de manera negativa al ser humano, a la industria y/o medio ambiente. Por tal razón, el objetivo de ésta investigación fue la implementación y estandarización de cuatro técnicas de análisis de agua, entre las cuales encontramos: la alcalinidad total, la dureza cálcica, la dureza total y cloruros en aguas naturales, potables y residuales haciendo uso de métodos titulométricos.

En el laboratorio del CEIAM se dejó evidencia de la implementación y estandarización de éstas técnicas de análisis de aguas. Los procedimientos analíticos reportados fueron precisos y exactos; lo anterior es posible decirlo debido a que ésta investigación se realizó mediante la determinación estadística de figuras analíticas de mérito, como por ejemplo: intervalo de respuesta lineal, linealidad, sensibilidad, LC, LD, precisión (expresada como repetibilidad y precisión intermedia) y exactitud (representada como porcentaje de recuperación). También, se realizaron ensayos de intercalibración con entes externos, y se estimó la incertidumbre en las medidas y resultados obtenidos de forma experimental.

* Trabajo de grado.

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

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

ABSTRACT

TITLE: STANDARDIZATION OF FOUR METHODS OF ANALYSIS FOR DETERMINATION TOTAL ALKALINITY, TOTAL HARDNESS, CALCIUM HARDNESS Y CHLORIDES USED AS INDICATORS OF POLLUTION IN NATURAL AND INDUSTRIAL WASTE WATER *

Author: July Paola Gomez Pereira. **

Keywords: Total alkalinity, total hardness, calcic hardness, chlorides, standardization, pollution.

In the assessment of water quality, the carbonates, bicarbonates and chlorides indicate the degree of involvement of the liquid source. His presence changes the chemical and biological processes that normally occur in natural waters, this effects in some cases can affect in a negative way to the human been, the industry and the environment. For that reason, the objective of this research was the implementation and the standardization of four water analysis techniques, those are: total alkalinity, total hardness, calcium hardness and chlorides in natural and industrial waste water by titration methods.

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

* Work degree.

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

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

INTRODUCCIÓN

El principal componente de la biosfera, es el recurso hídrico. El agua es un compuesto con características únicas, de gran importancia para la vida, el más abundante en la naturaleza, y determinante en los procesos físicos, químicos y biológicos que gobiernan el medio natural. Por ejemplo, la mayoría de los procesos químicos que se dan en la naturaleza tienen lugar en sustancias disueltas en agua. El agua es un medio que facilita el transporte de nutrientes, ésta es una característica importante para la vida, ya que para algunos sistemas el agua sirve de contenedor de las sustancias vitales para su existencia. ^[1] Sin embargo, puede ser contaminado por las distintas actividades humanas y volverse no útil para muchos de sus propósitos, e incluso, volverse nociva para los seres vivos que necesitan de ella para su existencia. ^[2] La contaminación del agua es un problema ambiental que se da en cualquier parte del mundo. Día a día el hombre ha venido contaminando el agua al arrojar basura, desechos humanos e industriales a ríos, lagos, acuíferos y al mar. Dichos desechos, incluso en concentraciones mínimas, son extremadamente tóxicos para la vida marina; por ésta razón, se pueden presentar brotes de hepatitis, cólera y disentería en los seres humanos. Es éste tipo de actividades humanas las que han ocasionado que el color cristalino radiante del agua se haya ido perdiendo y haya venido tomando un color marrón en respuesta a la alteración de su calidad. ^[3]

Por otro lado, el agua es un tema que genera gran discusión a nivel mundial; los países que contienen gran cantidad, son perseguidos por aquellos, en donde se escasea rápidamente debido a la utilidad que se le da; utilidad como la energía y más importante aún la supervivencia. En general, hay muchos países que no han percatado su validez, y esto es debido, a la gran cantidad que todavía poseen. Un buen ejemplo de esto es Colombia; la ubicación geográfica, la variada topografía y el régimen climático que caracterizan el territorio colombiano han determinado que el mismo posea una de las mayores ofertas hídricas del planeta. La riqueza hídrica colombiana se manifiesta en una extensa red fluvial superficial que cubre el país, en unas favorables condiciones de almacenamiento de aguas subterráneas, en la existencia de cuerpos de agua lénticos, distribuidos en buena parte de la superficie total, y en la presencia de enormes extensiones de humedales. ^[1] Sin embargo, éste enorme potencial sufre cada vez más por las actividades humanas que se realizan constantemente, que por su afán de progreso y desarrollo, acaba con los bosques tropicales; siendo esto la causa de la disminución de la producción de oxígeno y la manutención de la estabilidad hidrológica. ^[4]

Para controlar éste impacto y asegurar el abastecimiento de agua, es necesario conocer las condiciones de calidad del recurso, y para esto se requiere evaluar la disponibilidad y el estado actual del recurso hídrico en el país, a lo largo de sus diferentes regiones y municipios. Así, luego de tener el resultado de los estudios de la fuente hídrica, es posible adoptar medidas que conduzcan al mejoramiento de la calidad y uso racional del agua. ^[1]

El uso de la investigación científica constituye una forma de conservar y emplear de manera racional éste recurso, puesto que ésta nos genera información sobre los tipos y niveles de contaminación. Además, con base en ella se puede realizar una evaluación integral de la calidad del agua donde se contemple la caracterización de sus componentes desde múltiples perspectivas, incluyendo los aspectos hidrológico, fisicoquímico y biológico. De igual forma, haciendo uso de la investigación se pueden implementar y estandarizar técnicas de análisis de aguas con el fin de implementar posibles soluciones para evitar el deterioro del mismo.

La implementación y estandarización de las técnicas de aguas está regulada por entidades gubernamentales; como por ejemplo, el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y el Instituto de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), que se encargan de acreditar a los laboratorios asegurando la realización confiable y de calidad de todos los estudios o análisis ambientales requeridos por las autoridades ambientales competentes. De esta forma, se garantiza la satisfacción de sus clientes a través de la prestación de servicios de alta calidad basados en procesos recomendados por organismos internacionales y nacionales debidamente validados y estandarizados por el personal de laboratorio. ^[5]

El laboratorio de Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) implementó su sistema de gestión de calidad bajo la Norma ISO/NTC 17025 “Requisitos generales de competencia de laboratorios de ensayo y calibración” ante la entidad encargada de la acreditación de los laboratorios en el sector ambiental, el IDEAM. Durante la implementación del sistema de gestión de calidad mencionado se contempló la estandarización de cuatro métodos de análisis de aguas que se realizan en el laboratorio.

La presente investigación tiene como propósito la implementación y estandarización de los métodos analíticos para la determinación de la Alcalinidad Total, Dureza Total, Dureza Cálcica y Cloruros en aguas naturales, potables y residuales. Estos métodos se desarrollaron con base en los métodos normalizados establecidos en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. El agua: ^[6]

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera, es una de las sustancias más importantes de la naturaleza y es clave para el sustento de la vida en nuestro planeta. La abundancia e importancia del agua se debe a sus particulares propiedades fisicoquímicas, que favorecen al desarrollo de gran variedad de procesos químicos y biológicos.

El agua es una solución formada de distintos compuestos, los cuales se adhieren a partir de los procesos del ciclo hidrológico; dichas sustancias son las responsables de darle un carácter diferente a las aguas naturales de acuerdo a la composición de los suelos, a su ubicación, y a los procesos físicos y químicos por los que atraviesan a lo largo del ciclo. Por tal razón, el agua posee unas características variables (**Tabla 1**) que la hacen diferente de acuerdo al sitio y al proceso de donde provengan. ^[7]

Tabla 1. Características del agua. ^[7]

PROPIEDADES	
Físicas	Turbiedad, color, olor, sabor, temperatura, sólidos, conductividad.
Químicas	pH, dureza total/cálcica, acidez/alcalinidad, fosfatos, sulfatos, Fe, Mn, cloruros, oxígeno disuelto, grasas y aceites, amoníaco, Hg, Ag, Pb, Zn, Cr, Cu, B, Cd, Ba, As, nitratos, pesticidas, etc.
Biológicas y microbiológicas	Protozoarios, Helmintos, coliformes fecales, coliformes totales.

Son éstas características las que permiten clasificar al agua en: agua potable, agua servida, agua residual industrial, aguas negras, etc. También, con base en esas características es posible determinar su aplicabilidad, es decir, si se utilizará para consumo, riego, refrigeración, producción de vapor, como disolvente, etc. ^[7]

1.1.1. Calidad del agua: ^[3]

Identificar cuáles son los compuestos ajenos al agua es una tarea sencilla puesto que la molécula de agua está compuesta por un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno (H₂O), tal y como se citó con anterioridad. Sin embargo, saber definir cuáles son los contaminantes presentes en ella sí es una tarea difícil. No es un secreto para nosotros que el agua rara

vez se encuentra en su forma pura porque casi siempre la encontramos junto con compuestos que tienen la posibilidad de disolverse en ella; básicamente sales minerales.

En términos generales, contaminante se define como el exceso de materia o energía que provoca daño o efecto negativo a los humanos, animales, plantas y vienes, o que perturbe negativamente las actividades que normalmente se desarrollen cerca o dentro del agua. Por tanto, es posible decir que determinar si un agua está o no contaminada es de cierta forma difícil; éste calificativo se atribuye en función del uso y el grado de avance de la ciencia y la tecnología para identificar los efectos y determinar cuantitativamente los contaminantes.

Dentro de los responsables de la contaminación del agua se pueden mencionar los desechos urbanos e industriales, los drenados para la agricultura de minas, la erosión, los derrames de sustancias tóxicas, los subproductos de los procesos industriales y la ruptura de drenajes, entre otros. Es un hecho que el agua no sólo disuelve, sino, además, arrastra un gran número de sustancias con las que entra en contacto a lo largo del ciclo hidrológico; modificando éstos la calidad de la misma.

El problema del agua es complejo puesto que su uso requiere que sea de alta calidad y esté presente en grandes cantidades durante un período y época del año determinados.

1.1.2. Contaminación del recurso hídrico: ^[8]

El agua superficial es una solución que está constituida de diversas sustancias disueltas o en suspensión; éstas sustancias son las que determinan la composición química del agua (**Tabla 2**); composición que puede variar con la naturaleza de la misma, localización geográfica y/o estación del año.

Tabla 2. Promedio de la composición química de las aguas naturales. ^[8]

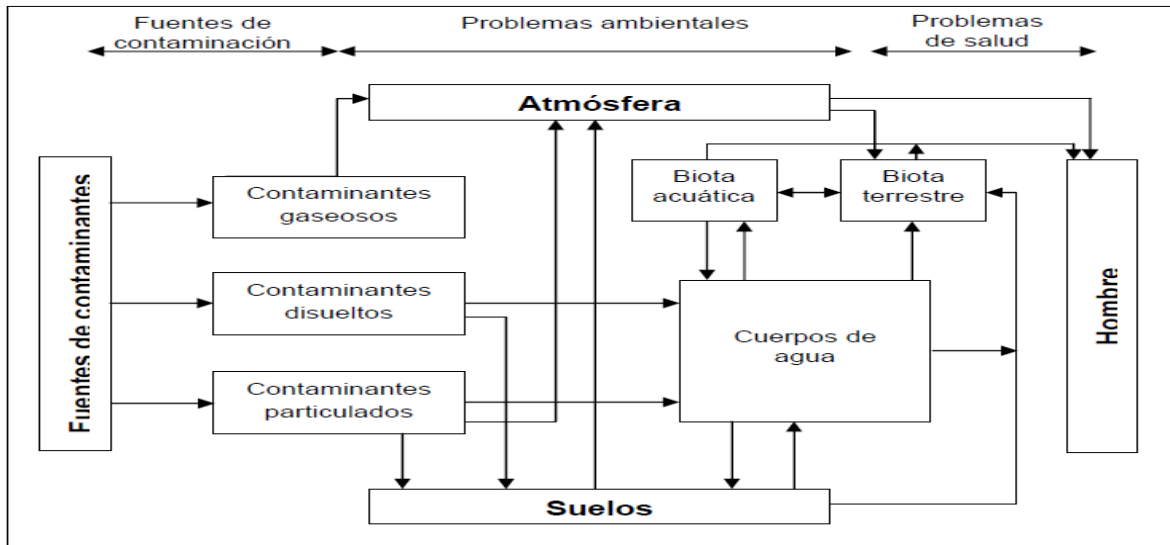
Aniones	Porcentaje (%)	Cationes	Porcentaje (%)	Otros	Porcentaje (%)
CO ₃ ⁻²	33,40	Ca ⁺²	19,36	(Fe, Al) ₂ O ₃	9,24
SO ₄ ⁻²	15,31	Mg ⁺²	4,87	SiO ₂	
NO ₃ ⁻	7,44	Na ⁺	7,46	H ₃ BO ₃	
PO ₄ ⁻³	1,15	K ⁺	1,77		
Cl ⁻	<0,10				

El deterioro de los recursos hídricos es uno de los problemas ambientales de mayor importancia en el mundo; éste hecho radica en su alto poder de disolución y transporte de grandes cantidades de desechos, los cuales llegan a los cuerpos de agua a través de diversas trayectorias; a manera de ejemplo se pueden citar: la atmósfera y el suelo (**Figura 1**).

Debido a lo anterior es que las aguas naturales se han convertido en el medio por excelencia en que se lleva a cabo el drenaje de productos generados por fuentes

naturales (por ejemplo, erosión, erupciones volcánicas y disolución de materiales de la corteza terrestre de degradación) o antropogénicas, es decir, productos provenientes de las diferentes actividades humanas (por ejemplo, minería, agricultura, transporte, vertimientos industriales, aguas domésticas, etc.). Los procesos antropogénicos alteran la composición química del medio hídrico, generando su degradación y contaminación.

Figura 1. Ruta de los contaminantes potenciales relacionada con el medio hídrico.^[8]



1.1.2.1. Alcalinidad total:^[9]

La alcalinidad de una muestra de agua se define como la capacidad para neutralizar los iones hidronio (H^+) hasta un pH igual o menor a 4,5. Éste parámetro depende principalmente del contenido de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos presentes en solución puesto que el dióxido de carbono y los bicarbonatos forman parte del metabolismo de los organismos vivos, aeróbicos o anaeróbicos, donde quiera que haya agua, materia orgánica (M.O.), y unas condiciones mínimas de supervivencia. Aunque en ciertos casos también puede contener boratos, fosfatos, silicatos y otras bases tal y como se registra en la **Tabla 3**. Por tal razón, es que en algunas ocasiones la alcalinidad también se define como la suma de todas las bases titulables en una muestra de agua superficial.

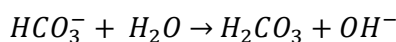
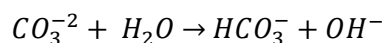
Tabla 3. Principales fuentes causantes de alcalinidad y su asociación con una posible fuente de aguas. [9]

Bases	Símbolo	Fuente de agua
Hidróxidos	OH^-	Aguas naturales, residuales e industriales
Bicarbonatos	HCO_3^-	Aguas naturales y residuales
Carbonatos	CO_3^{-2}	Aguas naturales y residuales
Dióxido de Carbono	CO_2	Aguas subterráneas, residuales y/o profundas
Silicatos	SiO_3^{-2}	Aguas subterráneas
Bi-Silicatos	$HSiO_3^-$	Aguas subterráneas
Boratos	BO_3^{-3}	Aguas subterráneas y residuales agrícolas
Monoboratos	HBO_3^{-2}	
Biboratos	$H_2BO_3^-$	
Fosfatos	PO_4^{-3}	Aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales
Monofosfatos	HPO_4^{-2}	
Bifosfatos	$H_2PO_4^-$	

En la mayoría de los cuerpos de aguas naturales, la alcalinidad se asocia al “*sistema carbonato*”, es decir, a la cantidad de carbonatos, bicarbonatos y ácido carbónico presentes en la muestra. Por tal razón, es posible decir que la alcalinidad es un indicativo de la concentración de estas sustancias. Sin embargo, esto no quiere decir que la alcalinidad se deba exclusivamente al sistema carbonato.

Las aguas subterráneas que discurren por estratos arenosos son una excepción; en este caso la alcalinidad está asociada a los silicatos disueltos.

Las reacciones de hidrolización son las siguientes: [10]



El “*ión bicarbonato*” presente en el agua es el encargado de impartirle su “capacidad buffer” debido a sus características anfóteras. Así que la concentración del sistema carbonato es la que determina su capacidad amortiguadora, mientras que la proporción entre los componentes de dicho sistema, CO_2 , HCO_3^- , y CO_3^{-2} , determinan su valor de pH.

El parámetro de alcalinidad se expresa como la cantidad de iones hidroxilo, en mg/L, o como la cantidad de $CaCO_3$, en mg/L.

La Universidad del estado de Michigan estudió el crecimiento en invernaderos y encontró que es extremadamente importante que se ajuste el pH antes de plantar. Un pH muy alto (mayor de 6,5) incrementa la probabilidad de deficiencias nutricionales. Un pH demasiado bajo (menos de 5,3) resulta en toxicidad de calcio, magnesio y/o manganeso. ^[11]

La universidad del estado de Ohio reporta que el agua alcalina afecta a la habilidad de la planta de obtener nutrientes del suelo y puede alterar a la larga el pH del suelo. ^[11]

Un estudio ecológico en los países bajos encontró que un influjo de agua alcalina llevaba a la muerte de una planta nativa llamada *Stratiotes aloides* L. ^[11]

Peces con exposición crónica de agua alcalina exhibían signos de estrés (alguna vez fatal), mientras que los peces en agua alcalina no experimentaban dichos efectos adversos, según un estudio de la Universidad de British Columbia. ^[11]

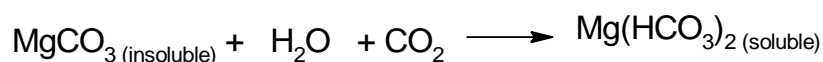
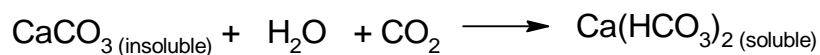
1.1.2.2. Dureza total:

Originalmente, la dureza total del agua se definió como una medida de precipitación del jabón; siendo los iones calcio y magnesio los encargados de originar dicha precipitación. Ahora, la dureza total es definida como la cantidad de iones calcio y magnesio presentes en la muestra de agua, ambos expresados en mg/L. ^[12]

En algunas ocasiones el parámetro de dureza total también se le atribuye al resultado de la disolución y lavado de los minerales que componen el suelo y las rocas. ^[13] En la corteza terrestre se puede encontrar carbonato de calcio y magnesio, aunque son poco solubles tal y como es de suponerse por sus constantes de solubilidad (**Tabla 4**). De hecho, en las aguas ácidas estos valores de solubilidad aumentan; y precisamente esto es lo que ocurre en las aguas subterráneas en las zonas de recarga, éstas se acidifican con CO₂, al paso por la zona radicular de los suelos. ^[13]

Tabla 4. Constantes de solubilidad de ciertos compuestos. ^[13]

Compuesto	K _{PS}
CaCO ₃	1 * 10 ^{-8,32}
MgCO ₃	1 * 10 ⁻⁵
CaSO ₄	1 * 10 ^{-5,92}
BaSO ₄	1 * 10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	1 * 10 ^{-8,29}
MgSO ₄	Muy soluble, K _{PS} muy grande



El aumento de solubilidad se atribuye al dióxido de carbono, básicamente sus características ácidas conllevan a que los carbonatos se transformen en bicarbonatos; siendo éstos últimos mucho más solubles. Aunque la dureza en el agua es una de las principales características de las aguas subterráneas (mayor grado de mineralización), también puede estar asociada a los vertimientos de aguas residuales.

En general, las aguas pueden clasificarse tal y como se expresa en la **Tabla 5:** ^[13]

Tabla 5. Clasificación de las aguas según su dureza. ^[13]

Clasificación	Dureza $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
Blandas	0-100
Moderadamente duras	100-200
Duras	200-300
Muy duras	>300

Es importante mencionar que si el valor de dureza total es mayor que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, a la cantidad de dureza total equivalente a la alcalinidad total se le denomina «dureza de carbonatos», y la cantidad que excede se le llama «dureza no carbonatada». Por el contrario, si el valor de dureza total es menor o igual que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, toda la dureza se le atribuye sólo al carbonato; el bicarbonato estaría ausente en este caso. ^[12]

Desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas. Sin embargo, un agua dura requiere demasiado jabón para la formación de espuma y crea problemas de lavado. El uso de un agua dura en el lavado de textiles genera inconvenientes puesto que los elementos alcalinotérricos presentes en ella forman sales insolubles con los ácidos carboxílicos presentes en los jabones; ocasionando así una precipitación y también una reducción de su acción limpiadora. Además deposita lodo e incrustaciones sobre las superficies con las cuales entra en contacto y en los recipientes calderas o calentadores en los cuales es calentada; éste tipo de incrustaciones puede conllevar a una explosión. El valor de la dureza determina ^{[12][13][10]}

1.1.2.3. Dureza cálcica:

La presencia del calcio en el agua proviene de su paso a través de depósitos de caliza, dolomita y yeso, etc. Su contenido varía entre cero y cientos de miligramos por litro, mg/L; dependiendo del origen y el tratamiento del agua. Pequeñas concentraciones de carbonato de calcio evitan la corrosión de las tuberías metálicas porque depositan una capa protectora. Por el contrario, cantidades apreciables de carbonato de calcio son precipitadas al someterlas a calentamiento formando incrustaciones adversas en calderas, tuberías y utensilios de cocina.

Una de las formas de disminuir la cantidad de calcio, y de ésta forma la dureza del agua es aplicando un tratamiento de ablandamiento químico, ósmosis inversa, electrodiálisis o intercambio iónico. [12]

1.1.2.4. Cloruros:

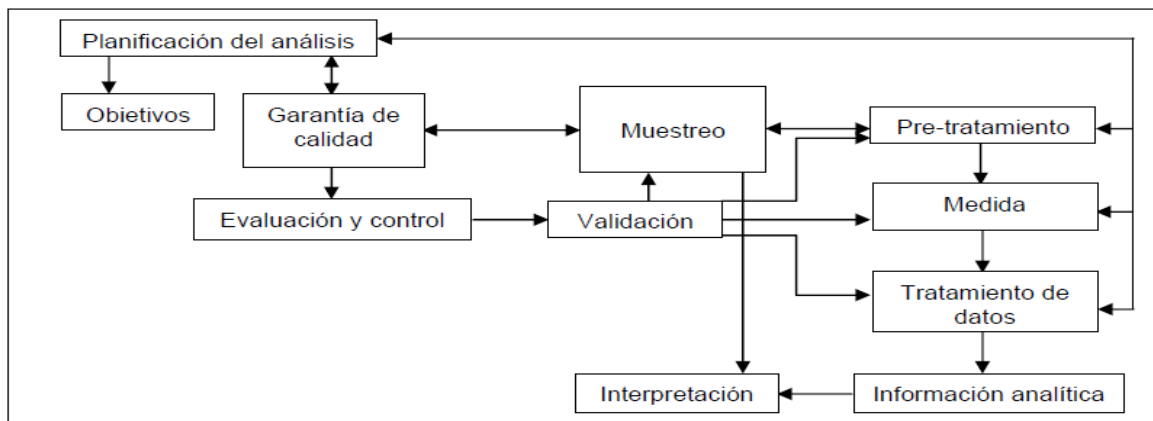
El cloruro, en su forma de ión (Cl^-), es uno de los principales aniones inorgánicos tanto en el agua natural como residual. El sabor salado del agua potable, producido por el cloruro, es variable y depende netamente de la composición química de la misma. A manera de ejemplo, algunas aguas que contienen 250 mg Cl^-/L presentan un sabor salado detectable si el catión es el calcio. En cambio, otras pueden contener 1000 mg Cl^-/L y no son saladas puesto que los cationes que predominan en éstas aguas son calcio y magnesio, respectivamente.

Por otro lado, el cloruro se encuentra presente en mayores cantidades en las aguas residuales que en las naturales, debido a que el cloruro de sodio (NaCl) es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. En la zona de la costa, el cloruro puede estar presente en concentraciones altas por el paso del agua del mar a los sistemas de alcantarillado, y puede aumentar aún más debido a los procesos industriales. Grandes cantidades de cloruros pueden dañar las conducciones y estructuras metálicas, como también perjudicar el crecimiento vegetal. [12]

1.1.3. Análisis del recurso hídrico:

El proceso de análisis de sustancias contaminantes en agua incluye las siguientes etapas: muestreo, pre-tratamiento de la muestra, medición (mediante ensayos químicos y/o técnicas instrumentales), y tratamiento estadístico de datos obtenidos como se muestra en la **Figura 2**.

Figura 2. Etapas del proceso de análisis de calidad de los recursos hídricos. [8].



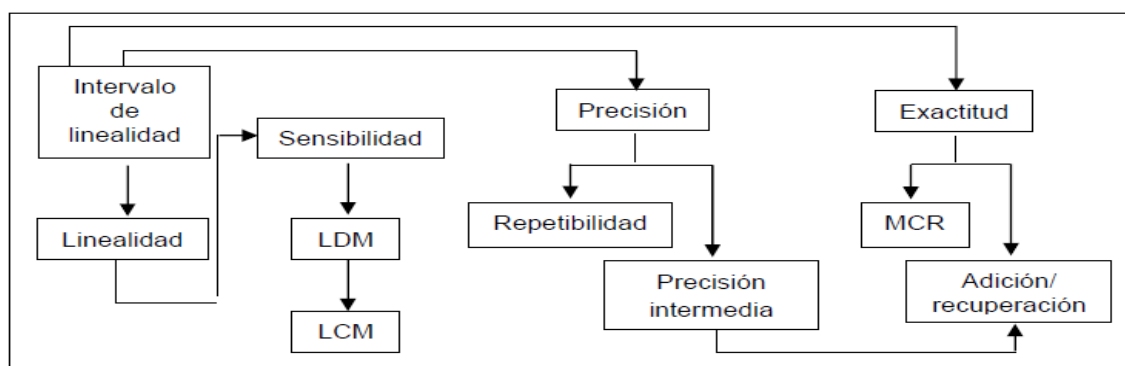
En la etapa de muestreo se recolecta una muestra representativa del cuerpo de agua que se quiere analizar; en ésta etapa es importante elegir correctamente cuáles son los equipos y contenedores que serán usados durante la realización del muestreo. Luego, se lleva a cabo el pre-tratamiento de la muestra con el fin de eliminar y/o minimizar posibles interferencias; algunos procesos para lograr esto son: filtración, pre-concentración, separación, reacción previa y formación de derivados, entre otros. Una vez adecuada la muestra, se procede a la determinación del analito, para esto es necesario seleccionar el método más idóneo en función de la sensibilidad y selectividad requerida en el problema de análisis. De esta forma, se obtendrán una serie de valores que posteriormente se transformarán a través de un tratamiento estadístico en resultados analíticos útiles. Finalmente, se le hará la respectiva interpretación de éstos resultados. Todo esto con el fin de poder establecer leyes y/o normas que mitiguen o controlen la contaminación, protegiendo así el medio ambiente. ^[8]

1.1.4. Aseguramiento de la calidad analítica de datos ambientales:

El aseguramiento de la calidad analítica es primordial en un laboratorio de análisis ambiental; sí se logra esto se demuestra a los clientes y a los organismos de control que las evaluaciones se hacen de manera transparente, objetiva, documentada; y también que los procedimientos de todos los estudios y/o análisis ambientales requeridos por las autoridades competentes son confiables y de alta calidad.

Sin embargo, garantizar una medida analítica confiable no es una tarea sencilla puesto que se requiere tal y como lo expresa la norma NTC-ISO-IEC 17025 cumplir con una serie de actividades sistemáticas y previamente planificadas, un ejemplo es la estandarización de metodologías analíticas. Por tal razón, los laboratorios deben estandarizar todos los métodos que utilicen a través de la demostración formal de las figuras analíticas de mérito que se muestran en la **Figura 3.** ^[8]

Figura 3. Figuras analíticas de mérito en la estandarización de metodologías analíticas. ^[8]



1.2. Método de titulación para la determinación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables: ^[12]

1.2.1. Principio:

Los iones hidroxilo, presentes en una muestra como resultado de la disociación de los solutos reaccionan con las adiciones sucesivas de base estándar. Así pues, la alcalinidad depende del pH o indicador final que se empleen.

1.2.2. Puntos finales:

El punto final de la titulación de la alcalinidad corresponde al punto de equivalencia estequiométrica para la neutralización de todas las bases presentes. El pH en el punto equivalente dependerá de la muestra, la elección entre múltiples puntos de inflexión y el uso previsto de los datos. Cuando la alcalinidad se debe enteramente al contenido de carbonato o bicarbonato, el pH en el punto de equivalencia de la titulación se determina en función de la concentración de dióxido de carbono (CO₂).

En la **Tabla 6** se registran los puntos de equivalencia de las concentraciones de alcalinidad. El término «Alcalinidad de fenolftaleína» que se menciona ahí es para referirse a la cantidad medida hasta titulación de un pH igual a 8,3, sin importar el indicador utilizado para la determinación.

Tabla 6. pH finales para diferentes concentraciones. ^[12]

	pH de punto final	
	Alcalinidad total	Alcalinidad de fenolftaleína
Alcalinidad mg CaCO ₃ /L		
30	4,9	8,3
150	4,6	8,3
500	4,3	8,3
Silicatos y fosfatos, conocidos o supuestos	4,5	8,3
Análisis habituales o automatizados	4,5	8,3
Residuos industriales o sistema complejo	4,5	8,3

1.2.3. Limitaciones e interferencias:

La toma, conservación o titulación de la muestra puede contribuir a la alcalinidad debido a que durante la realización de éstas actividades, se pueden perder o ganar gases disueltos como CO₂, sulfuro de hidrógeno o amoníaco. Estos efectos se deben disminuir titulando la

muestra hasta punto final inmediatamente después de abrir el recipiente que contiene la muestra, sin calentarlo, agitarlo, o mezclarlo. También, se debe proteger la muestra de la atmósfera durante la titulación.

En la titulación potenciométrica el electrodo de vidrio puede ser cubierto por sólidos suspendidos, precipitados o materiales de desecho; compuestos que generan una respuesta lenta. Por eso se recomienda parar luego de cada adición de base estándar con el fin de que el electrodo se equilibre; aunque en algunas ocasiones requiere de limpieza.

1.2.4. Cálculos:

1.2.4.1. Titulación potenciométrica a pH de punto final:

$$\text{Alcalinidad, } \frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{A \times N \times 50000}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde:

A = mL utilizados de ácido estándar.

N = Normalidad de ácido estándar.

V_{muestra} = Volumen de muestra en mililitros.

1.2.4.2. Titulación potenciométrica de alcalinidad baja:

$$\text{Alcalinidad, } \frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{(2B - C) \times N \times 50000}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde:

B = mL de ácido estándar para primer pH registrado.

C = mL totales para alcanzar un pH inferior en 0,3 unidades.

N = Normalidad de ácido estándar.

V_{muestra} = Volumen de muestra en mililitros.

1.2.4.3. Cálculo de relaciones de alcalinidad:

Los resultados obtenidos a partir de las determinaciones de fenolftaleína y alcalinidad total ofrecen un método de clasificación estequiométrica de las 3 formas principales de alcalinidad en muchas aguas. La clasificación adscribe la alcalinidad total a bicarbonato, carbonato e hidróxido. Debido a lo anterior se tiene:

- La alcalinidad de carbonato (CO_3^{2-}) se presenta cuando la de la de fenolftaleína no es 0, sino menor que la total.
- La alcalinidad de hidróxido (OH^-) se presenta si la de la de fenolftaleína es mayor que la total.
- La alcalinidad de bicarbonato (HCO_3^-) se presenta si la de fenolftaleína es menor que la mitad de la total.

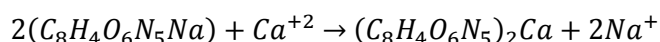
Tabla 7. Relaciones de alcalinidad. [12]

Resultado de la titulación	Alcalinidad de hidróxidos ($\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$)	Alcalinidad de carbonatos ($\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$)	Alcalinidad de bicarbonatos ($\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$)
P=0	0	0	T
P < ½ T	0	2P	T-2P
P = ½ T	0	2P	0
P > ½ T	2P-T	2(T-P)	0
P=T	T	0	0

1.3. Método de titulación para la determinación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables: [12]

1.3.1. Principio:

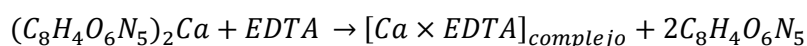
Al adicionar EDTA a un agua que contiene calcio y magnesio, éste se mezcla en primer lugar con el calcio. Cuando el pH es lo suficientemente alto, el magnesio precipita como hidróxido, y de ésta forma se puede determinar directamente el calcio presente en la muestra, utilizando un indicador que sólo se combine con el calcio. Existen varios indicadores que originan un cambio de color una vez que todo el calcio ha formado un complejo con el EDTA a un pH entre 12-13. De hecho, el purpurato de amonio o Murexida ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5(\text{NH}_4)$) constituye un ejemplo de esos indicadores. La reacción puede representarse en la forma siguiente para la sal sódica de Murexida: [10]



Color púrpura

Color rosado

Al añadir EDTA, este forma complejo primero con el calcio que estaba en la solución y luego con el que se había incorporado al indicador, haciéndolo volver a su color original e indicando el punto final de titulación. La reacción puede indicarse en la forma siguiente: [10]



Color rosado

Color púrpura

1.3.2. Interferencia:

Los siguientes valores de concentraciones de iones no interfieren cuando se determina la dureza por calcio: Cu^{2+} 2 mg/L, Fe^{2+} 20mg/L, Fe^{3+} 20mg/L, Mn^{2+} 10 mg/L, Zn^{2+} 5 mg/L, Pb^{2+} 5 mg/L, Al^{3+} 5 mg/L y Sn^{4+} 5 mg/L. El ortofosfato precipita el calcio al pH del ensayo. El estroncio y el bario dan interferencia positiva. Una alcalinidad por encima de 300 mg/L puede ser la causa de un punto final indistinguible en las aguas duras.

1.3.3. Cálculos:

$$\text{Dureza cálcica, } \frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{A \times N \times 50000}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde:

A = mL utilizados de EDTA.

N = Normalidad de EDTA.

V_{muestra} = Volumen de muestra en mililitros.

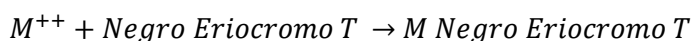
1.4. Método de titulación para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables: ^[12]

1.4.1. Principio:

Si a una solución acuosa que contiene iones calcio y magnesio a un pH de $10 \pm 0,1$, se le añade una pequeña cantidad de colorante, como: negro de eriocromo T o calmagita, la solución tomará un color rojo vino. Posteriormente, si se adiciona EDTA como titulante, los iones calcio y magnesio formarán un complejo de quelato, y, cuando todos estos iones se encuentren incluidos en dicho complejo, la solución cambiará del rojo vino al azul, indicando éste cambio de color el punto final de la titulación. La obtención de un punto final correcto debe asegurar la presencia de iones magnesio. Por lo tanto, se adiciona al tampón una pequeña cantidad de sal magnésica de EDTA, neutra desde el punto de vista complexométrico; y así se introduce una cantidad suficiente de magnesio y se evita la necesidad de una corrección de blanco.

La nitidez del punto final aumenta con los incrementos de pH. Sin embargo, el pH no puede aumentar indefinidamente debido a que el carbonato de calcio (CaCO_3) o hidróxido magnésico, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pueden precipitar y el cambio de color ya no sería el mismo. Un pH $10 \pm 0,1$ constituye una solución satisfactoria. La titulación se debe llevar a cabo durante los 5 minutos siguientes de haber agregado el indicador con el fin de reducir la posibilidad de precipitación de CaCO_3 .

Las reacciones serían las siguientes: ^[10]



Color azul

Complejo vino tinto



Complejo vino tinto

Color azul

1.4.2. Interferencia:

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o indiferenciados, o provocando un consumo estequiométrico de EDTA. Estos efectos se pueden disminuir añadiendo algunos inhibidores antes de la titulación. El Mg-EDTA secuestra selectivamente a los metales pesados, libera magnesio en la muestra, y puede utilizarse

como sustituto de inhibidores tóxicos o malolientes. Con metales pesados a concentraciones de polifosfato por debajo de las señaladas en la **Tabla 8**, es necesario utilizar el inhibidor I o II. Cuando existen concentraciones más altas de metales pesados, el calcio y magnesio se determinan por un método no EDTA, y la dureza se obtiene mediante cálculo. Las cifras de la tabla deben interpretarse como una orientación aproximada, y se basan en el empleo de muestras de 25 mL diluidas a 50 mL.

Tabla 8. Concentraciones máximas de interferencia permitidas con diversos inhibidores. ^[12]

Sustancia que interfiere	Concentración máxima de interferencia ($\frac{mg}{L}$)	
	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	-	-
Cadmio	-	20
Cobalto	>20	0,3
Cobre	>20	20
Hierro	>20	5
Plomo	-	20
Manganeso	-	1
Níquel	>20	0,3
Estroncio	-	-
Zinc	-	200
Polifosfato		10

Las materias orgánicas coloidales o en suspensión también pueden interferir en el punto final. Estas sustancias se pueden eliminar mediante evaporación de la muestra por secado en baño de vapor y calentamiento en horno de mufla a 550°C hasta que se produzca la oxidación completa de la materia orgánica. El residuo se debe diluir en 20 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1N; luego se neutraliza a pH 7 con hidróxido sódico (NaOH) 1N y se lleva a un volumen final de 50 mL con agua destilada; por último, se enfría a temperatura ambiente y continúa de acuerdo con el procedimiento general.

1.4.3. Cálculos:

$$Dureza\ total, \frac{mg\ CaCO_3}{L} = \frac{A \times N \times 50000}{V_{muestra}}$$

Donde:

A = mL utilizados de EDTA.

N = Normalidad de EDTA.

$V_{muestra}$ = Volumen de muestra en mililitros.

1.5. Método de titulación para la determinación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables: ^[12]

1.5.1. Principio:

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato de potasio indica el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. El cloruro de plata precipita cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.

1.5.2. Interferencia:

Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, aunque se pueden eliminar con un tratamiento de peróxido de hidrógeno. El ortofosfato por encima de 25 mg/L interfiere positivamente precipitando como fosfato de plata. El hierro por encima de 10 mg/L interfiere enmascarando el punto final.

1.5.3. Cálculos:

$$\text{Cloruros, } \frac{\text{mg Cl}}{\text{L}} = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde:

A = mL valoración para la muestra.

B = mL valoración para el blanco.

N = Normalidad de AgNO_3 .

V_{muestra} = Volumen de muestra en mililitros.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Equipos, materiales y reactivos:

2.1.1. Equipos y material de laboratorio:

Los materiales y equipos de laboratorio utilizados en la determinación de alcalinidad total, dureza cálcica, dureza total y cloruros fueron:

- ✓ Material de vidrio volumétrico y aforado clase A.
- ✓ Pipeteador marca BRAND.
- ✓ Balanza analítica modelo 770 marca KERN (**Figura 4a**).
- ✓ Balanza analítica marca KERN PBC (**Figura 4b**).
- ✓ Horno marca BINDER (**Figura 5**).
- ✓ Plancha de agitación marca Thermo Scientific (**Figura 6**).
- ✓ pH-metro modelo HI 8314 con electrodo HI 1230B marca HANNA (**Figura 7**).
- ✓ Baño ultrasónico modelo LC-60H marca Ultrasonic (**Figura 8**).
- ✓ Cabina de extracción (**Figura 9**).
- ✓ Desecador marca DURAN (**Figura 10**).



Figura 4. Balanzas analíticas: a. Modelo 770 marca KERN. b. Marca KERN PBC.



Figura 5. Horno.



Figura 6. Plancha de agitación.



Figura 7. pH-metro.



Figura 8. Baño de ultrasonido.



Figura 9. Cabina de extracción.



Figura 10. Desecador.

2.1.2. Verificación de equipos:

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

2.1.3. Material de vidrio volumétrico:

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

2.1.4. Reactivos:

En la etiqueta de los reactivos fue importante hacer constar:

- ✓ Origen.
- ✓ Identificación de la sustancia.
- ✓ Concentración.
- ✓ Condiciones de conservación.
- ✓ Fecha de preparación.
- ✓ Seguridad.
- ✓ Fecha de caducidad.
- ✓ Analista.

Los reactivos utilizados para:

2.1.4.1. Alcalinidad total:

- ✓ Carbonato de Sodio (CaCO_3).
- ✓ Ácido Clorhídrico (HCl).
- ✓ Soluciones de referencia para pH 4,00, 7,00 y 10,00.
- ✓ Solución patrón de CaCO_3 de concentración 0,05N.

2.1.4.2. Dureza cálcica:

- ✓ Hidróxido de Sodio (NaOH).
- ✓ Murexida.
- ✓ Cloruro de Sodio (NaCl).
- ✓ Sal disódica de Ácido de Etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA).
- ✓ Soluciones de referencia para pH 4,00, 7,00 y 10,00.
- ✓ Carbonato de Sodio (CaCO_3).

2.1.4.3. Dureza total:

- ✓ Cloruro de Amonio (NH_4Cl).
- ✓ Hidróxido de Amonio (NH_4OH).
- ✓ Sal disódica de Ácido de Etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA).
- ✓ Cloruro de Magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Sal sódica del Ácido 1-(1-Hidroxi-2-Naftilazo)-5-Nitro-2-Naftol-4-Sulfónico.
- ✓ Trietanolamina.
- ✓ Soluciones de referencia para pH 4,00, 7,00 y 10,00.
- ✓ Carbonato de Sodio (CaCO_3).

2.1.4.4. Cloruros:

- ✓ Cromato de Potasio (K_2CrO_4).
- ✓ Nitrato de Plata (AgNO_3).
- ✓ Cloruro de Sodio (NaCl).
- ✓ Solución patrón de NaCl de 1000 mg/L.

2.1.4.5. Soluciones preparadas en el laboratorio:

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

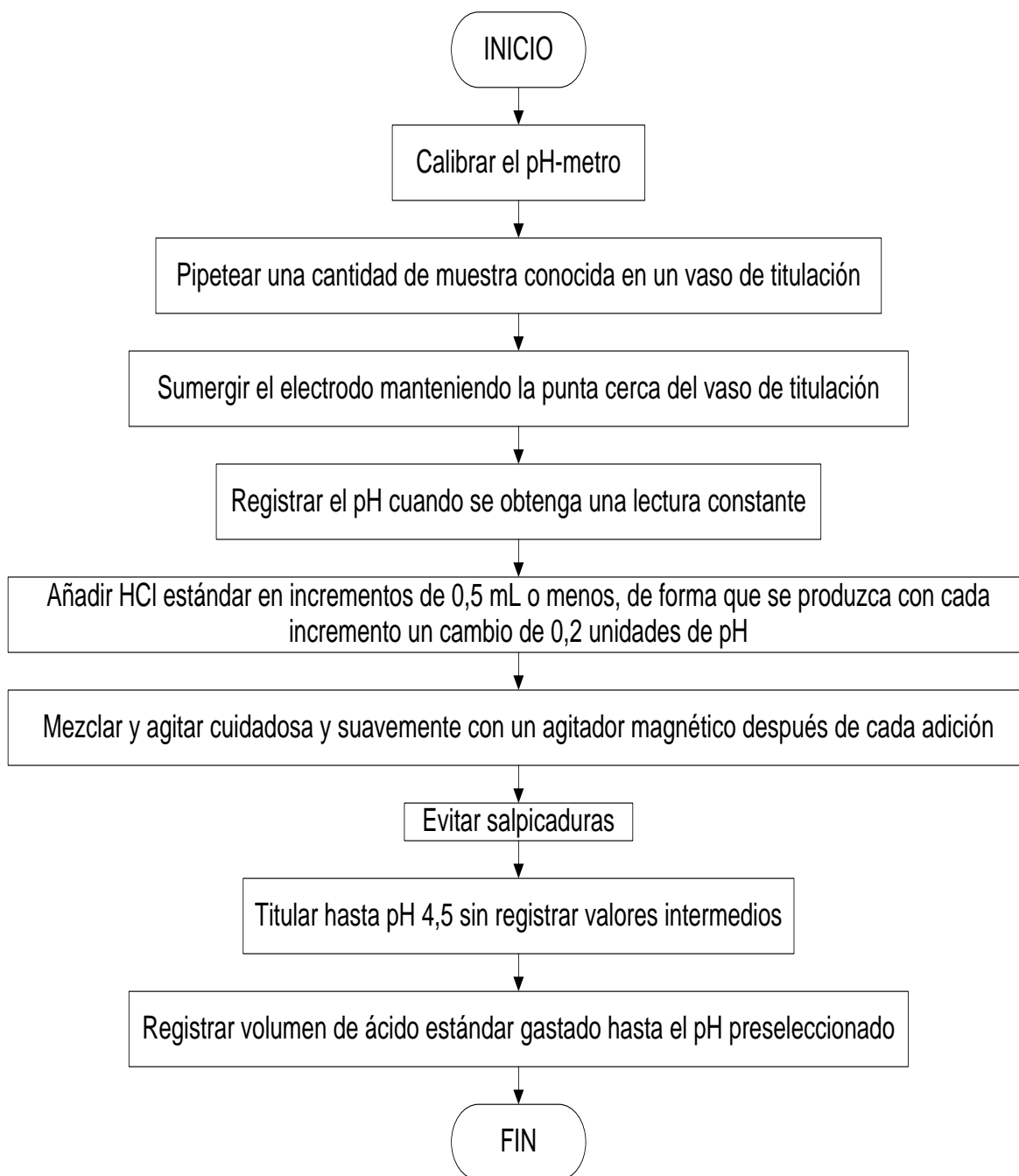
2.2. Muestreo y preservación de muestras:

El muestreo se realizó siguiendo los lineamientos establecidos por el IDEAM. Las muestras para alcalinidad total y cloruros se colectaron sin preservación alguna. En cambio, las muestras para dureza total y cálcica se acidularon a pH 2,00 con HNO₃. Todas las muestras fueron recolectadas en frascos de polietileno a 4°C y se almacenaron 4°C ± 2°C hasta los respectivos análisis. Los análisis para alcalinidad total y cloruros se realizaron durante los 14 y 28 días siguientes después de haber tomado las muestras, respectivamente. Los análisis de las durezas cálcica y total se llevaron a cabo durante los 6 meses siguientes.

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

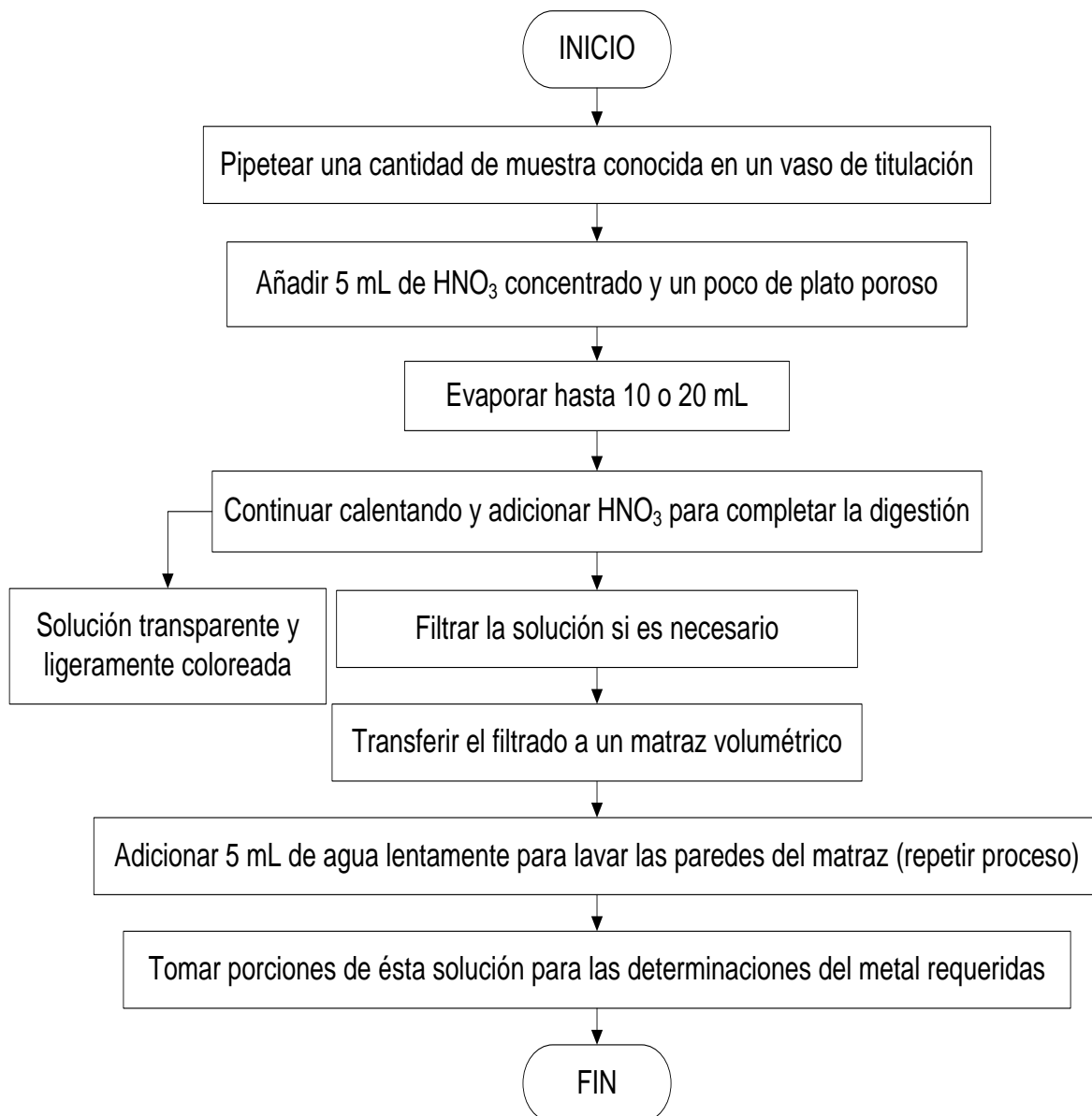
Los procedimientos de las diferentes técnicas a estandarizar como: alcalinidad total (método de titulación, Standard Methods 2320 B), dureza cálcica (método titulométrico de EDTA, Standard Methods 3500 B), dureza total (método titulométrico de EDTA, Standard Methods 2340 C) y cloruros (método argentométrico, Standard Methods 4500 B) tienen como referencia el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edición 21. U.S.A: American Public Health Association; 2005. Todas las muestras (un blanco de reactivo, un patrón, una muestra adicionada o una muestra real), se analizaron a partir de los procedimientos allí establecidos.

2.3.1. Alcalinidad total por el método titulométrico, Standard Methods 2320 B: ^[12]

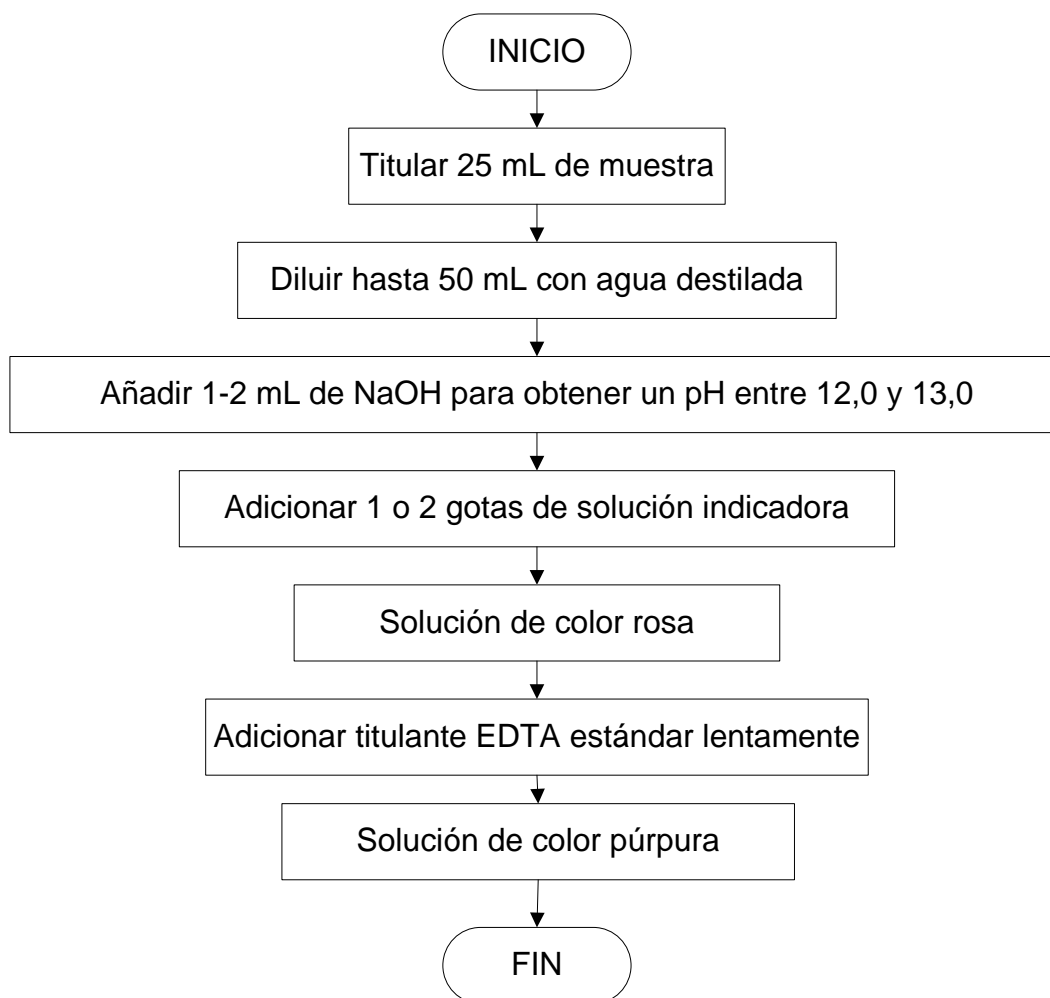


2.3.2. Dureza cálcica por el método titulométrico de EDTA, Standard Methods 3500 B: ^[12]

2.3.2.1. Pre-tratamiento de muestras de aguas contaminadas y residuales (Digestión Ácido Nítrico):

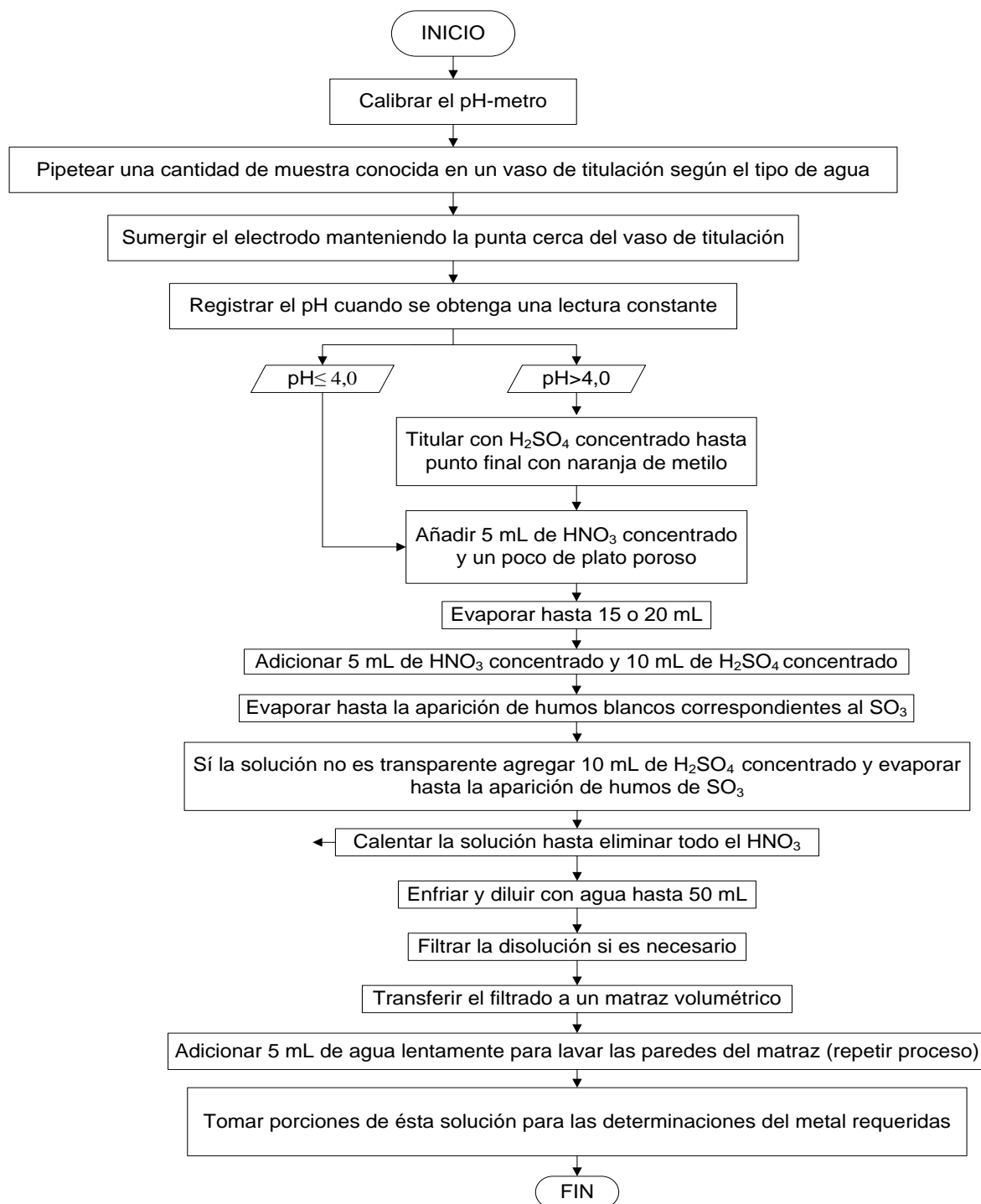


2.3.2.2. Titulación de muestras:

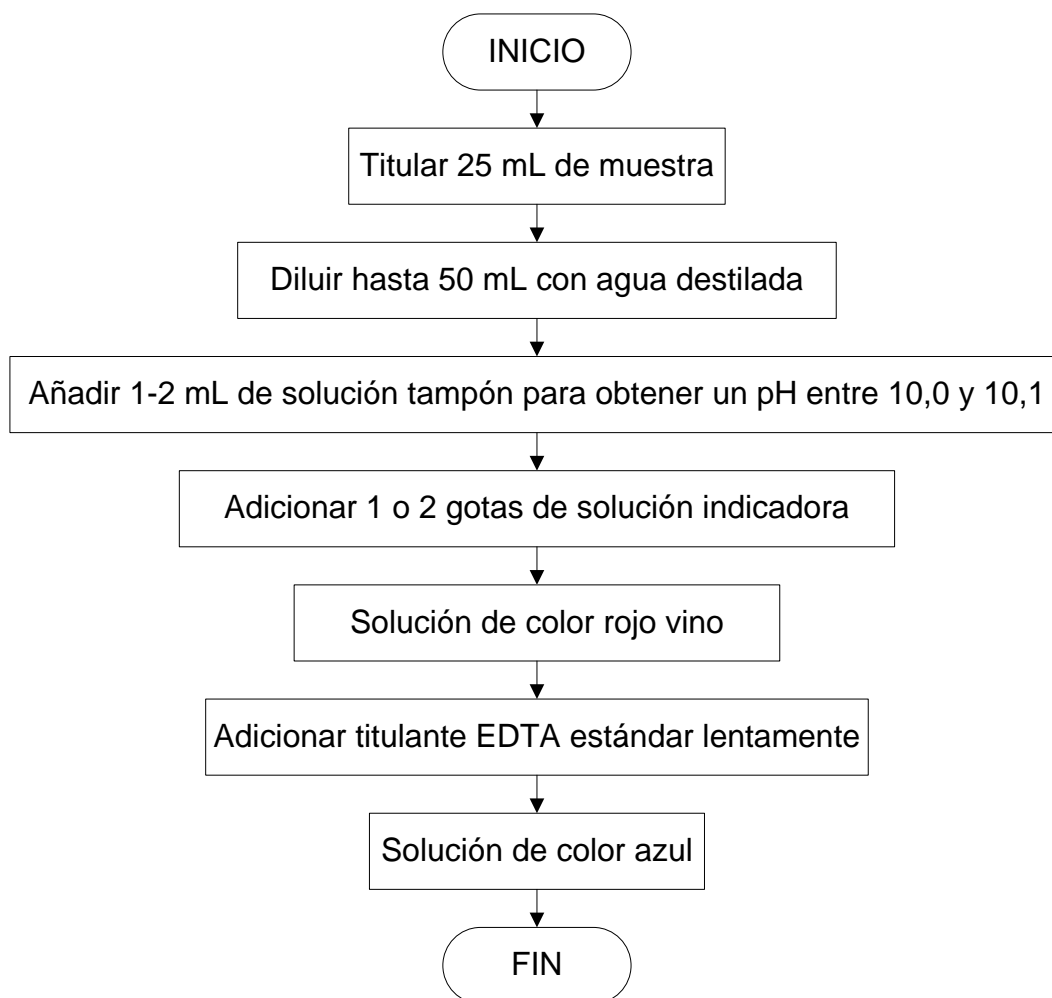


2.3.3. Dureza total por el método titulométrico de EDTA, Standard Methods 2340 C: ^[12]

2.3.3.1. Pre-tratamiento de muestras de aguas contaminadas y residuales (Digestión Ácido Nítrico-Ácido Sulfúrico):



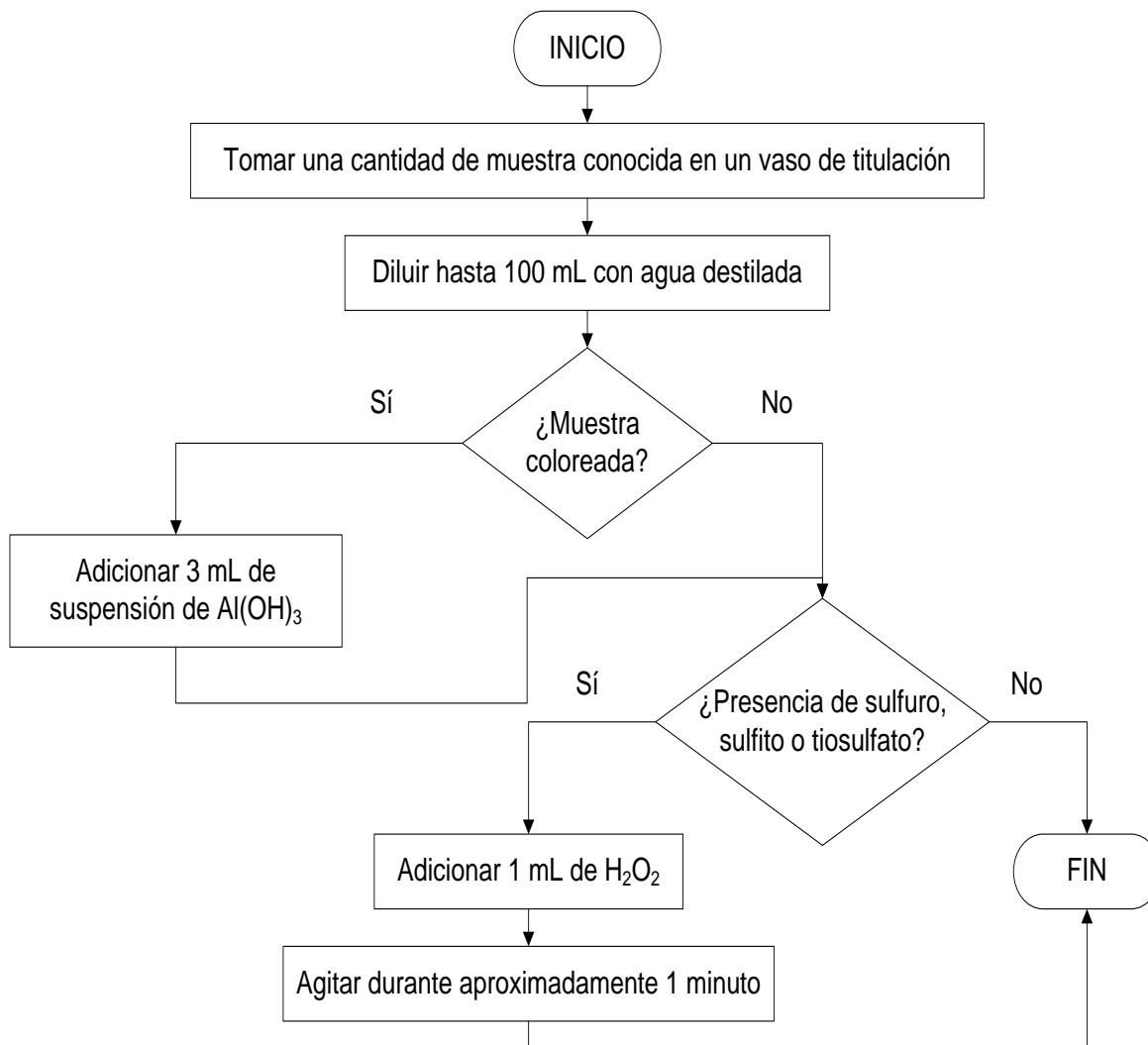
2.3.3.2. Titulación de muestras:



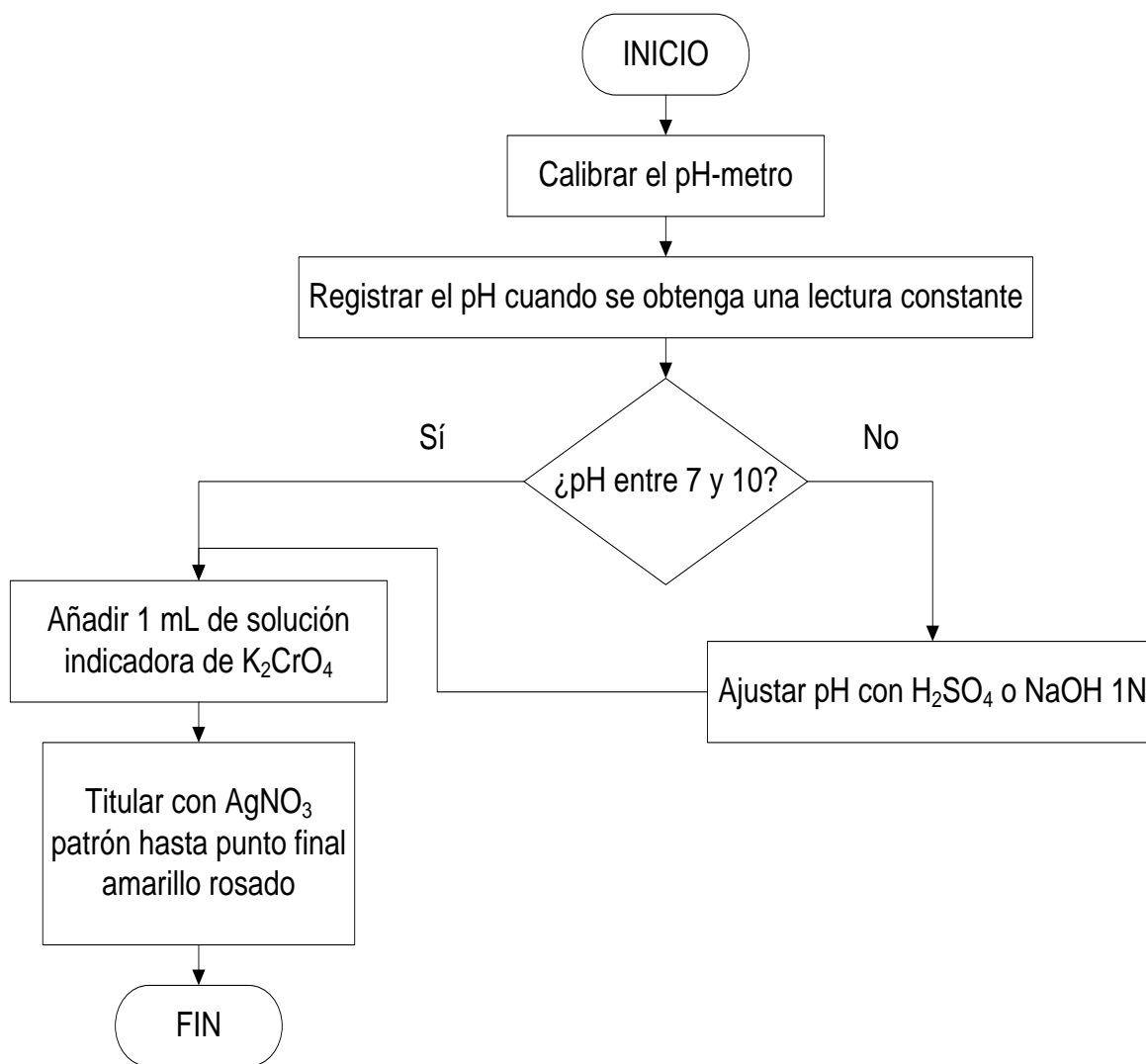
Nota: La ausencia de un cambio de color de punto final neto en la titulación suele significar la necesidad de añadir un inhibidor en este punto, o que el indicador se ha deteriorado.

2.3.4. Cloruros por el método argentométrico, Standard Methods 4500 B: [12]

2.3.4.1. Preparación de la muestra:



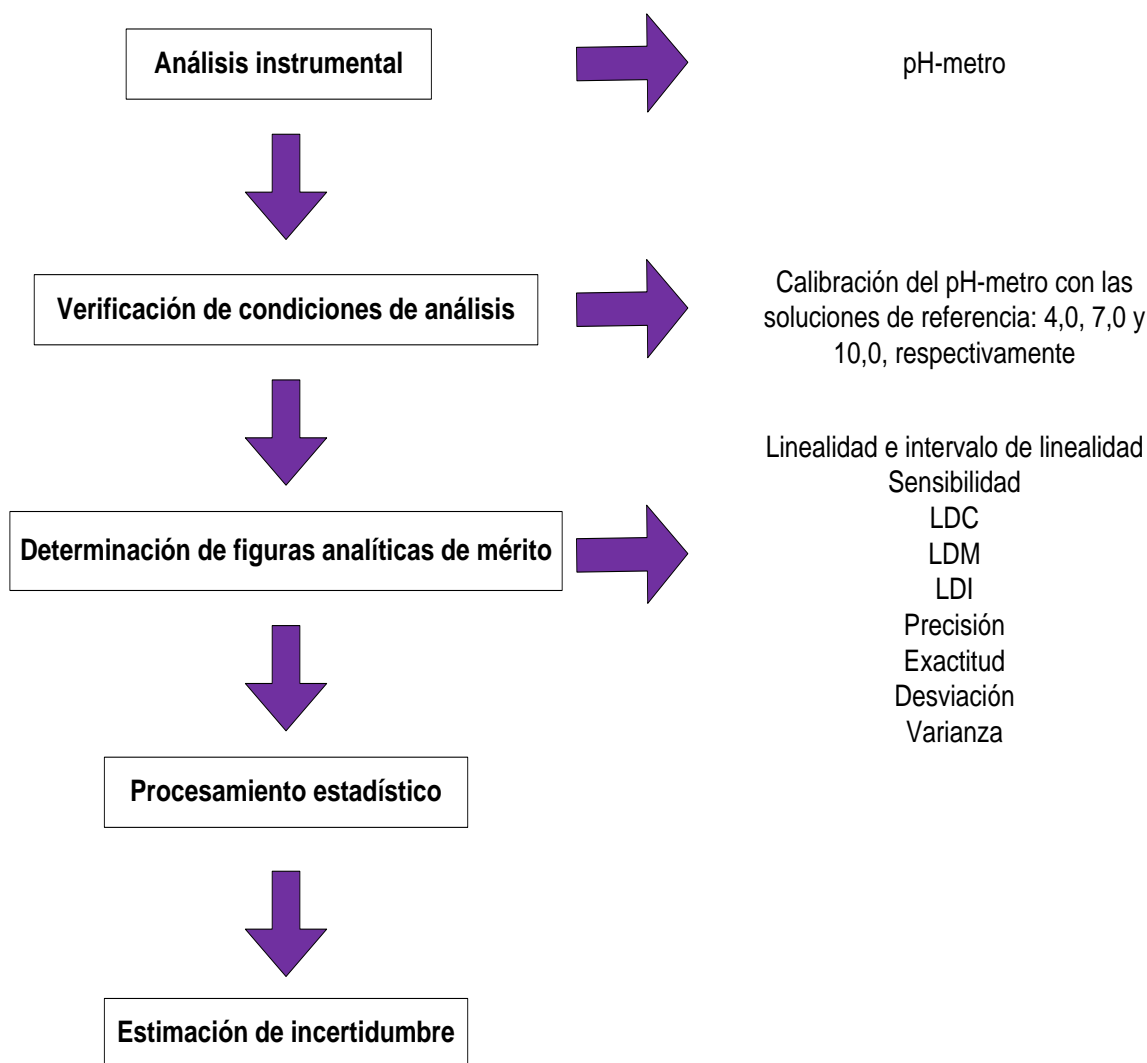
2.3.4.2. Titulación de la muestra:



2.4. Implementación y estandarización de las metodologías titulométricas para la determinación de la alcalinidad total, dureza cálcica, dureza total y cloruros en aguas naturales, residuales, y potables:

En la **Figura 11** se muestra la metodología que se empleó en el estudio de los métodos titulométricos durante la realización de ésta investigación. Todas las muestras (un blanco de reactivo, un patrón, una muestra adicionada o una muestra real), se prepararon mediante el patrón correspondiente a través de una dilución adecuada. Posteriormente, se analizaron a partir del procedimiento respectivo; cada muestra se preparó y se analizó por triplicado.

Figura 11. Diagrama general de la metodología empleada en la implementación y estandarización de las metodologías titulométricas de ésta investigación.



2.4.1. Análisis instrumental:

La implementación y estandarización de la alcalinidad total, dureza cálcica, dureza total y cloruros en aguas residuales, potables y naturales se llevó a cabo utilizando un pH-metro marca Hanna modelo HI 8314 con electrodo HI 1230B.

2.4.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito:

La demostración objetiva del cumplimiento de los requisitos exigidos para el desarrollo de cada uno de los métodos titulométricos, se realizó mediante la determinación estadística de figuras analíticas de mérito, como por ejemplo: intervalo de respuesta lineal, linealidad, sensibilidad, LC, LD, precisión (expresada como repetibilidad y precisión intermedia) y exactitud (representada como porcentaje de recuperación).

2.4.2.1. Intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos:

Se prepararon y analizaron una serie de patrones en un rango de concentración establecido para cada método titulométrico. La alcalinidad total se trabajó en el rango de 1 a 250 mg CaCO₃/L, la dureza cálcica y total en el rango de 2 a 500 mg CaCO₃/L, y la determinación de cloruros en el intervalo de 4 a 500 mg CaCO₃/L. Cada patrón se preparó, analizó y leyó por triplicado. El intervalo de respuesta lineal, la linealidad y la sensibilidad de los métodos se evaluaron de acuerdo con los procedimientos mostrados en el **Anexo 2**.

2.4.2.2. Precisión:

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

2.4.2.2.1. Precisión del sistema instrumental:

En la evaluación de la repetibilidad del sistema instrumental se preparó y analizó cada analito durante 12 veces consecutivas a una concentración específica, en este caso en particular, concentración de media; éste estudio se realizó bajo las mismas condiciones de ensayo, fue hecho por el mismo analista y el mismo día. En cambio, para la evaluación de la precisión intermedia del sistema instrumental se prepararon y analizaron para cada analito una serie de concentraciones altas, medias y bajas; éstas estuvieron dentro de los rangos de la linealidad de los métodos desarrollados experimentalmente, éste análisis se efectuó durante 12 días consecutivos para cada patrón por un mismo analista, las lecturas fueron tomadas del mismo equipo.

2.4.2.2.2. Precisión del método:

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

2.4.2.3. Exactitud de los métodos titulométricos:

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

2.4.2.4. Determinación de los límites de detección y cuantificación de los métodos titulométricos:

Para la determinación de los LD y LC de los métodos titulométricos de ésta investigación se prepararon y analizaron una serie de blancos de reactivos (n=12). También, se prepararon las curvas de calibración de cada uno de los analitos de interés. Se trabajó para la determinación de la alcalinidad total concentraciones de 1 a 250 mg CaCO₃/L; para dureza cálcica concentraciones de 2 a 500 mg CaCO₃/L; para dureza total concentraciones de 2 a 500 mg CaCO₃/L y para cloruros concentraciones de 4 a 500 mg Cl/L. Cada punto de la curva patrón se preparó, analizó y leyó por triplicado. Las curvas de calibración obtenidas para cada método, se sometieron a las pruebas de linealidad y proporcionalidad (**Anexo 2**) y la evaluación de los LD y LC se realizó con base en lo descrito en el **Anexo 5**.

2.4.3. Evaluación del desempeño inter-laboratorios:

Los programas de intercalibración están diseñados para determinar el grado de comparabilidad de los datos generados por los laboratorios participantes y contribuir a la estandarización de técnicas analíticas. De esta manera, la evaluación del desempeño del laboratorio CEIAM en la determinación de alcalinidad total, dureza cálcica, dureza total y cloruros se efectuó a partir del análisis por duplicado de dos materiales de referencia certificados (MCR), suministrados por el IDEAM para cada uno de los métodos anteriormente mencionados y se expresó como el parámetro “Z”. Los trabajos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de trabajo empleadas en el desarrollo de los procesos de estandarización y durante las pruebas de intercalibración presentadas ante el IDEAM en Marzo de 2012. Una vez obtenidos los resultados experimentales para cada analito, se procedió al cálculo e interpretación de la puntuación Z definido de la siguiente manera:

$$Z = \frac{C - C_v}{S_L}$$

Donde:

C = Concentración experimental promedio del analito (reportada).

C_v = Concentración del analito suministrada por el IDEAM (referencia).

S_L = Desviación estándar (estimación de reproducibilidad o varianza entre laboratorios).

La puntuación del parámetro Z es la siguiente:

- ✓ Satisfactorio: $|Z| \leq 2$
- ✓ Cuestionable: $2 < |Z| < 3$
- ✓ Aceptable: $|Z| \geq 3$

2.4.4. Estimación de la incertidumbre en los métodos titulométricos:

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

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

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

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales; se decidió verificar las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: estabilidad del pH-metro, normalidad del Ácido Clorhídrico utilizado como titulante, estado de reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas, probetas y demás material de vidrio, etc.

3.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito:

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

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

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 6** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de alcalinidad total.

Alcalinidad (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
250	12,83	0,01	0,08	0,05
200	10,16	0,05	0,49	0,05
100	5,16	0,00	0,00	0,05
75	3,99	0,01	0,25	0,05
50	2,66	0,02	0,75	0,05
25	1,39	0,01	0,72	0,06

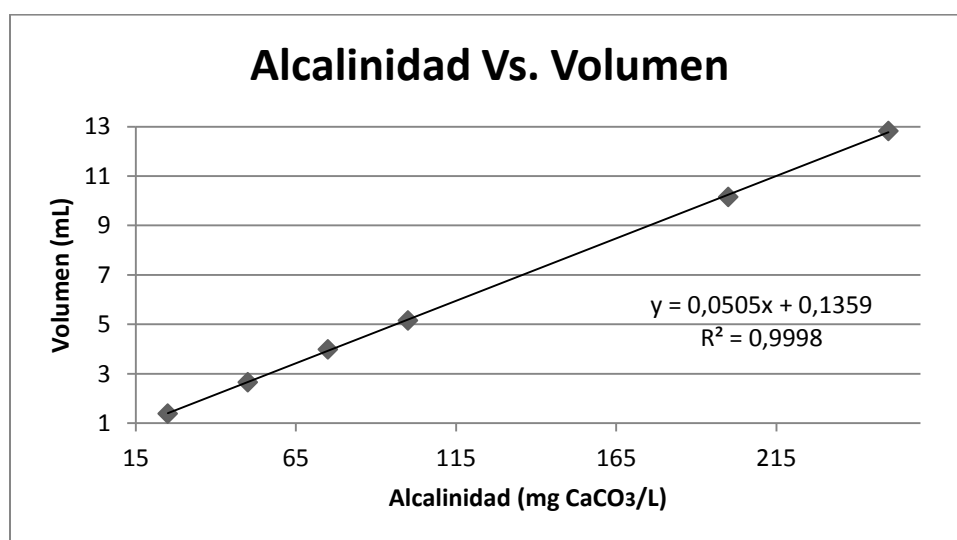
Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de la alcalinidad total.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,0505x + 0,1359$	$y = bx + a$
Pendiente	0,0505	-
Intercepto	0,1400	-
Coefficiente de correlación (r)	0,9999	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9998	$\geq 0,9900$

La curva de calibración que se obtiene es:

Figura 12. Curva de calibración para el método de alcalinidad total.



Los resultados del análisis de la varianza se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Resultados del análisis de varianza de la alcalinidad total.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	101,09	101,09	25978,29	7,71
Error	4	0,02	0,02		
Total	5	101,11			

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de la alcalinidad total

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,14	-
Desviación de la pendiente	$7,33 \times 10^{-4}$	-
Desviación relativa de la pendiente	1,45%	<2%
Prueba estadística de la pendiente	68,84	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,0505 \pm 1,28 \times 10^{-3}$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,05	-
Desviación de los factores de respuesta	$3,83 \times 10^{-3}$	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	7,66%	$\leq 5\%$

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de la alcalinidad total.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,14	-
Desviación del intercepto	0,10	-
Desviación relativa del intercepto	71,43%	<2%
Prueba estadística del intercepto	1,40	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,1400 \pm 0,18$	-

En la **Tabla 9** se puede observar que los valores obtenidos de desviación estándar, coeficiente de variación y factores de respuesta son pequeños.

En la **Tabla 10** se observa un coeficiente de correlación experimental igual a 0,9999, siendo éste mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado, el cual es $\geq 0,9950$ ^[13] según lo reporta la literatura. También, se registra el coeficiente de determinación experimental que es 0,9998 que resultó también ser mayor al coeficiente de determinación aceptado, que es $\geq 0,9900$ ^[15] como se encontró en la literatura.

En la **Tabla 10** también se puede observar que el método de alcalinidad total resultó ser poco sensible puesto que el valor de la pendiente fue igual a 0,0505. Esto es debido a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,05 como se tabuló en la **Tabla 9** es muy similar al valor de la pendiente de la recta de regresión.

Por otro lado, en la **Figura 12** se puede observar que el rango de concentraciones de trabajo seleccionado para la determinación de la alcalinidad total es lineal, por lo que se infiere que existe una relación directa entre la concentración y el volumen cumpliéndose con la Ley de Beer.

En la **Tabla 11** se observa que el valor del estadístico F experimental es igual a 25978,29 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 7,71 ^[16]. Por tanto, el F_{exp} es mayor que el F_{tablas} , lo que quiere decir que la pendiente es distinta de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

En la **Tabla 12** se observa que la desviación relativa de la pendiente es igual a 1,45%, es decir, es menor al 2%; por tanto se encuentra dentro del intervalo de aceptación. Asimismo se observa que la prueba estadística de la pendiente equivale a 68,84, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,13 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas ^[17] para 4 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de repuesta equivale a 7,66% tal y como se registra en la **Tabla 12**, valor que no se encuentra dentro del intervalo de aceptación que debe ser $\leq 5\%$.

Por otro lado en la **Tabla 13** se observa que la desviación relativa del intercepto es equivalente a 71,43% siendo éste valor muy superior al 2%; por tanto no se encuentra dentro del intervalo de aceptación. En ésta misma tabla se observa que la prueba estadística del intercepto equivale a 1,40, valor que cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es menor a 2,13 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

3.2.2. Evaluación de la precisión:

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

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de la alcalinidad total.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Alcalinidades	
	V _{muestra} = 25 mL	
	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
Promedio	107,60	
S	0,42	
%CV	0,39	
Intervalo de confianza	107,36 – 107,84	

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de la alcalinidad total.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Alcalinidades		
	V _{muestra} = 200 mL	V _{muestra} = 25mL	V _{muestra} = 25mL
	5 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	250 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
Promedio	5,30	107,87	270,93
S	0,22	0,89	0,79
%CV	4,15	0,83	0,29
Intervalo de confianza	5,17 - 5,43	107,35 - 108,39	270,47 - 271,39

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Resultados de la precisión del método de alcalinidad total.

Parámetros	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Alcalinidades		
	$V_{\text{muestra}}= 200 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$250 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$
Promedio	5,30	108,47	271,40
S	0,22	0,53	0,36
%CV	4,15	0,49	0,13
IC	5,17 - 5,43	108,17 – 108,77	271,19 – 271,61

Según la literatura para un nivel de concentración de 100 ppm el valor del coeficiente de aceptación aceptable es de 5,3% y para la concentración de 5 ppm se podría aceptar como límite un valor de 7,3%. [15] Por lo tanto, los resultados mostrados en las **Tablas 14, 15 y 16** cumplen las especificaciones establecidas. Además, todos los valores de coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

3.2.3. Evaluación de la exactitud del método:

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 10**.

Tabla 17. Resultados de la exactitud del método de alcalinidad total.

Parámetros	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Alcalinidades			
	$V_m= 200 \text{ mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$250 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	
Promedio	100,30	100,27	99,50	97 - 103
S	1,26	0,92	1,05	-
%CV	1,26	0,92	1,06	5 ppm \leq 7,3 100 ppm \leq 5,3
Test de t	0,82	1,02	1,63	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} (0,05; 11) = 1,796$

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

$$G_{exp} = \frac{s^2_{m\acute{a}xima}}{s^2_1 + s^2_2 + s^2_3} = \frac{1,26^2}{1,26^2 + 0,92^2 + 1,05^2} = 0,45$$

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

Siendo k el número de grupos y n el número de determinaciones por grupo.

Al ser $G_{exp} > G_{tablas}$ ^[18] significa que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas no son equivalentes, es decir, el factor de concentración influye en la variabilidad de los resultados.

Por otro lado, la recuperación promedio de las tres concentraciones es satisfactoria pues se encuentra dentro del intervalo aceptado que es 97 – 103%.

Sin embargo, para confirmar lo citado con anterioridad se aplica un test de t, tomando como ejemplo la concentración de 5 ppm tenemos:

$$t_{exp} = \frac{|100 - \bar{x}| \sqrt{n}}{CV} = \frac{|100 - 100,30| \sqrt{12}}{1,26} = 0,82$$

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

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

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

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexo 11-18**.

Tabla 18. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.

Parámetros	Resultados
Ecuación a bajas concentraciones	y= 0,3883x+ 0,5151
Promedio	0,11
S	0,01
LD	0,08
LC	0,26

3.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios:

Los resultados obtenidos del análisis estadístico se observan en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.

Concentración reportada ($\frac{mg CaCO_3}{L}$)	Concentración referencia ($\frac{mg CaCO_3}{L}$)	s	Z
16,00	14,20	0,47	3,83
160,00	156,00	4,71	0,85

En la **Tabla 19** se observa que el valor del parámetro Z obtenido en la prueba de alcalinidad de baja es mayor a 3; por tanto se considera un valor aceptable. En cambio, el valor de Z obtenido para la alcalinidad de alta es inferior a 2; el cual se considera un valor satisfactorio.

Por tanto, es posible decir que el laboratorio CEIAM en el desarrollo del método de alcalinidad total en el rango de alta demostró un alto desempeño puesto que la desviación estándar en éste fue baja.

3.4. Estimación de la incertidumbre del método: ^[20]

Para estimar la incertidumbre es necesario disponer de los certificados de calibración de los equipos utilizados, de las desviaciones estándar para los resultados obtenidos, de las verificaciones del material volumétrico y de los equipos empleados, y de los datos de validación del método de alcalinidad total.

3.4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre:

- Peso fórmula del CaCO₃:

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

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

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

En la **Tabla 20** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el CaCO_3 .

Tabla 20. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de alcalinidad total.

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida (u_{PA})	Incertidumbre estándar (u)
Ca	40,0780	1	40,0708	$\pm 0,004$	0,00230940107
C	12,0107	1	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046188021
O	15,9994	3	47,9982	$\pm 0,0003$	0,00017320508

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

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

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{PF} = \sqrt{(0,00230940107 * 1)^2 + (0,00046188021 * 1)^2 + (0,00017320508 * 3)^2}$$

$$u_{PF} = 0,00241177665$$

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

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF}$$

Reemplazando obtenemos,:

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,00241177665}{40,0708 + 12,0107 + 47,9982} = \frac{0,00241177665}{100,0797} = 0,00002409855$$

3.4.2. Volumen de solución de CaCO_3 (V_P):

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

- Tolerancia: (Incertidumbre tipo B) Indicado por el fabricantes como 1000 mL \pm 0,4 mL.

Teniendo en cuenta que no se expresa un nivel de confianza, se asume una distribución rectangular.

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,2309401077 \text{ mL}$$

- Repetibilidad: Es debida a la variación en el aforo; para esto se utilizó el método gravimétrico de verificación del material de vidrio en donde se realizaron 10 mediciones que corresponde a n , obteniendo una desviación estándar (s). Ésta incertidumbre es tipo A ya que surge del análisis estadístico de una serie de observaciones; por tanto, la incertidumbre estándar es:

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,0875595036}{\sqrt{10}} = 0,02768874622 \text{ mL}$$

- Temperatura: La calibración del material fue realizada a 20°C y la temperatura de la solución puede ser diferente puesto que la temperatura del laboratorio varía entre los $\pm 4^\circ\text{C}$, y teniendo en cuenta que el coeficiente de expansión térmica del agua es igual a $2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para un volumen (V), obteniéndose la siguiente expresión:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{1000 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,4618802154 \text{ mL}$$

La expresión para la incertidumbre estándar combinada para el volumen final de la solución de CaCO_3 se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{VP} = \sqrt{(0,2309401077^2 + 0,02768874622^2 + 0,4618802154^2)} = 0,5171395686 \text{ mL}$$

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

$$IER_{VP} = \frac{U_{VP}}{V} = \frac{0,5171395686 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0,00051713956$$

La incertidumbre estándar combinada en la preparación del CaCO_3 ($u_{preparación \text{ reactivo } \text{CaCO}_3}$) se determina mediante la siguiente expresión:

$$u_{preparación \text{ reactivo } \text{CaCO}_3} = \sqrt{((IER_{PF})^2 + (IER_{VP})^2)} * C_{reactivo}$$

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

Reemplazando obtenemos,

$$u_{\text{preparación reactivo CaCO}_3} = \sqrt{((0,00002409855)^2 + (0,00051713956)^2)} * C_{\text{reactivo}}$$

$$= 0,0005177074 * C_{\text{reactivo}}$$

Por otro lado, la incertidumbre estándar relativa en la preparación del CaCO_3 ($IER_{\text{preparación reactivo CaCO}_3}$) es:

$$IER_{\text{preparación reactivo CaCO}_3} = \frac{u_{\text{preparación reactivo CaCO}_3}}{C_{\text{reactivo}}} = \frac{0,0005177074 * C_{\text{reactivo}}}{C_{\text{reactivo}}}$$

$$= 0,0005177074$$

3.4.3. Volumen de CaCO_3 usado para la estandarización del HCl (V_{SP}):

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

- Tolerancia:

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

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,013494036 mL.

$$u_{(\text{repetibilidad})} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,013494036 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00426718885 \text{ mL}$$

- Temperatura:

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

La incertidumbre combinada (u_{SP}) es:

$$u_{SP} = \sqrt{(0,02309401077^2 + 0,00426718885^2 + 0,0092376043^2)} = 0,02523639371 \text{ mL}$$

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

$$IER_{SP} = \frac{u_{SP}}{V} = \frac{0,02523639371 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0,00126181968$$

3.4.4. Volumen de HCl usado para su estandarización (V_{AV}):

Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 10 mL clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de $\pm 0,03$ mL y tiene una resolución de 0,02 mL.

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,01732050808 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,0483869451 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0483869451 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01530129555 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,01154700538 \text{ mL}$$

- Resolución:

$$u_{(resolución)} = \frac{0,02 \text{ ml}}{2\sqrt{3}} = 0,00577350269 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada (u_{AV}) es:

$$u_{AV} = 0,02647255772 \text{ mL}$$

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

$$IER_{AV} = \frac{u_{AV}}{V} = \frac{0,02647255772 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,0010589023$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del HCl, estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Volumen de HCl gastado en la valoración del Na₂CO₃.

Valoración N°	Volumen (mL)	Valoración N°	Volumen (mL)
1	94,40	6	94,46
2	94,36	7	94,40
3	94,40	8	94,36
4	94,46	9	94,40
5	94,40	10	94,46
$s = 0,038005847$			

$$U_{PEF} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,038005847 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01201850409 \text{ mL}$$

3.4.6. Volumen de muestra analizada (V_M):

La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 25 mL clase A cuya tolerancia es de $\pm 0,04$ mL.

- Tolerancia:

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

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,018848887 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,018848887 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00596054142 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,01154700538 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada (u_{V_M}) es:

$$u_{V_M} = \sqrt{(0,02309401077^2 + 0,00596054142^2 + 0,01154700538^2)} = 0,02649895697 \text{ mL}$$

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

$$IER_{V_M} = \frac{U_{V_M}}{V} = \frac{0,02649895697 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,00105995827$$

3.4.7. Volumen de HCl usado para la titulación de la muestra (V_{AM}):

Se utilizó la bureta de 25 mL descrita anteriormente, por tanto, la información obtenida es igual:

La incertidumbre combinada (u_{AM}) es:

$$u_{AM} = 0,02649895697 \text{ mL}$$

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

$$IER_{AM} = 0,00105995827$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 12 titulaciones realizadas en la valoración de muestras de tres concentraciones distintas.

- Muestra de 5 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,21742292}{\sqrt{12}} = 0,06276459 \text{ mL}$$

- Muestra de 100 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,53484634}{\sqrt{12}} = 0,15439683 \text{ mL}$$

- Muestra de 250 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,36181361}{\sqrt{12}} = 0,10444659 \text{ mL}$$

De ésta manera se estableció que las muestras de aguas naturales, potables y residuales por el método de alcalinidad total proporcionan una incertidumbre en todo el intervalo de linealidad que va asociada al resultado final de la medición, que se distribuye de la siguiente manera:

Concentraciones ≤ 5 ppm: **0,06.**

Concentraciones > 5 ppm y ≥ 100 ppm: **0,15.**

Concentraciones > 250 ppm: **0,10.**

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE DUREZA CÁLCICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

4.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura:

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales; se decidió verificar las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: estabilidad del pH-metro, normalidad del EDTA utilizado como titulante, estado de reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas, probetas y demás material de vidrio, etc.

4.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito:

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

4.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método:

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 19** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de dureza cálcica.

Dureza cálcica (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	12,55	0,00	0,00	0,03
250	6,28	0,03	0,48	0,03
100	2,62	0,08	3,05	0,03
50	1,28	0,03	2,34	0,03
25	0,65	0,00	0,00	0,03
20	0,55	0,00	0,00	0,03
10	0,25	0,00	0,00	0,03

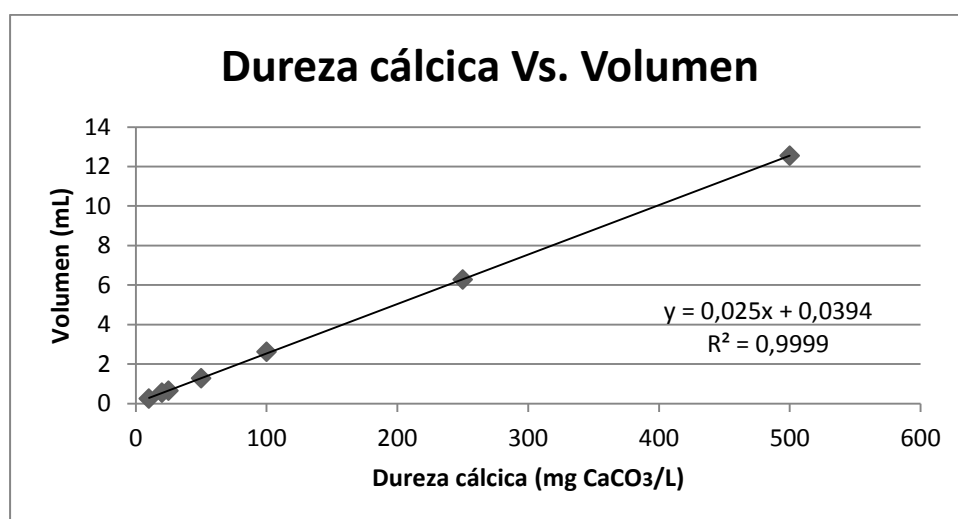
Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de dureza cálcica.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,025x + 0,0394$	$y=bx + a$
Pendiente	0,025	-
Intercepto	0,0394	-
Coefficiente de correlación (r)	0,9999	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9999	$\geq 0,9900$

La curva de calibración que se obtiene es:

Figura 13. Curva de calibración para el método de dureza cálcica



Los resultados del análisis de la varianza se muestran en la **Tabla 24**.

Tabla 24. Resultados del análisis de varianza de dureza cálcica.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	122,70	122,70	73463,10	0,004
Error	5	0,008	0,002		
Total	6	122,71			

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 25**.

Tabla 25. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de dureza cálcica.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,23	-
Desviación de la pendiente	$5,05 \times 10^{-4}$	-
Desviación relativa de la pendiente	2,02	<2%
Prueba estadística de la pendiente	49,50	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}} = 2,015$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,025 \pm 0,01$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,03	-
Desviación de los factores de respuesta	0,00	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	0,00	$\leq 5\%$

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de dureza cálcica.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,23	-
Desviación del intercepto	0,01	-
Desviación relativa del intercepto	25,38	<2%
Prueba estadística del intercepto	3,94	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,015$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,0394 \pm 0,02$	-

En la **Tabla 22** se puede observar que los valores obtenidos de desviación estándar, coeficiente de variación y factores de respuesta son pequeños.

En la **Tabla 23** se observa un coeficiente de correlación experimental igual a 0,9999, siendo éste mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado, el cual es $\geq 0,9950$ ^[13] según lo reporta la literatura. También, se registra el coeficiente de determinación experimental que es 0,9999 que resultó también ser mayor al coeficiente de determinación aceptado, que es $\geq 0,9900$ ^[15] como se encontró en la literatura.

En la **Tabla 24** también se puede observar que el método de dureza cálcica resultó ser poco sensible puesto que el valor de la pendiente fue igual a 0,025. Esto es debido a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,03 como se tabuló en la **Tabla 22** es muy similar al valor de la pendiente de la recta de regresión.

Por otro lado, en la **Figura 13** se puede observar que el rango de concentraciones de trabajo seleccionado para la determinación de la dureza cálcica es lineal, por lo que se infiere que existe una relación directa entre la concentración y el volumen cumpliéndose con la Ley de Beer.

En la **Tabla 24** se observa que el valor del estadístico F experimental es igual a 73463,10 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,004 ^[16]. Por tanto, el F_{exp} es mucho mayor que el F_{tablas} , lo que quiere decir que la pendiente es distinta de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

En la **Tabla 25** se observa que la desviación relativa de la pendiente es igual a 2,02%, es decir, se encuentra dentro del intervalo de aceptación. Asimismo se observa que la prueba estadística de la pendiente equivale a 49,50, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,015 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas ^[17] para 5 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de repuesta equivale fue nulo tal y como se registra en la **Tabla 25**, valor que no se encuentra dentro del intervalo de aceptación que debe ser $\leq 5\%$.

Por otro lado en la **Tabla 26** se observa que la desviación relativa del intercepto es equivalente a 25,38% siendo éste valor muy superior al 2%; por tanto no se encuentra dentro del intervalo de aceptación. En ésta misma tabla se observa que la prueba estadística del intercepto equivale a 3,94, valor que no cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es mayor a 2,015 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

4.2.2. Evaluación de la precisión:

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 20-22**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 27**.

Tabla 27. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de dureza cálcica.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Durezas cálcicas	
	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	
	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	
Promedio	103,17	
S	1,03	
%CV	1,00	
Intervalo de confianza	102,59 – 103,75	

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 28**.

Tabla 28. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de dureza cálcica.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Durezas cálcicas		
	$V_{\text{muestra}} = 250 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$
Promedio	5,28	103,67	501,67
S	0,13	2,23	3,28
%CV	2,46	2,15	0,65
Intervalo de confianza	5,21 – 5,35	102,42 – 104,92	499,83 – 503,51

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 29**.

Tabla 29. Resultados de la precisión del método de dureza cálcica.

Parámetros	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Durezas cálcicas		
	$V_{\text{muestra}}= 250 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$
Promedio	5,27	102,67	502,67
S	0,10	0,98	0,98
%CV	1,90	0,95	0,19
IC	5,21 – 5,33	102,12 – 103,22	502,12 – 503,22

Según la literatura para un nivel de concentración de 100 ppm el valor del coeficiente de aceptación aceptable es de 5,3% y para la concentración de 5 ppm se podría aceptar como límite un valor de 7,3%. Por lo tanto, los resultados mostrados en las **Tablas 27, 28 y 29** cumplen las especificaciones establecidas. Además, todos los valores de coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

4.2.3. Evaluación de la exactitud del método:

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 23**.

Tabla 30. Resultados de la exactitud del método de dureza cálcica.

Parámetros	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Durezas cálcicas			
	$V_m= 250 \text{ mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	
Promedio	98,94	100,51	99,38	97 - 103
S	2,26	1,13	1,20	-
%CV	2,28	1,12	1,21	5 ppm \leq 7,3 100 ppm \leq 5,3
Test de t	1,61	1,58	1,77	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} (0,05; 11) = 1,796$

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

$$G_{exp} = \frac{s^2_{m\acute{a}xima}}{s^2_1 + s^2_2 + s^2_3} = \frac{2,26^2}{2,26^2 + 1,13^2 + 1,20^2} = 0,65$$

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

Siendo k el número de grupos y n el número de determinaciones por grupo.

Al ser $G_{exp} > G_{tablas}$ ^[18] significa que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas no son equivalentes, es decir, el factor de concentración influye en la variabilidad de los resultados.

Por otro lado, la recuperación promedio de las tres concentraciones es satisfactoria pues se encuentra dentro del intervalo aceptado que es 97 – 103%.

Sin embargo, para confirmar lo citado con anterioridad se aplica un test de t, tomando como ejemplo la concentración de 5 ppm tenemos:

$$t_{exp} = \frac{|100 - \bar{x}| \sqrt{n}}{CV} = \frac{|100 - 98,94| \sqrt{12}}{2,28} = 1,61$$

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

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

4.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método:

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexo 24-31**.

Tabla 31. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de dureza cálcica

Parámetros	Resultados
Ecuación a bajas concentraciones	y=0,2535x + 0,017
Promedio	0,00
S	0,00
LD	0,00
LC	0,00

4.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios:

Los resultados obtenidos del análisis estadístico se observan en la **Tabla 32**.

Tabla 32. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de dureza cálcica.

Concentración reportada $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Concentración referencia $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	s	Z
41,00	38,20	1,75	1,60
245,00	254,00	9,80	0,92

En la **Tabla 32** se observa que los valores del parámetro Z obtenidos en la prueba de dureza cálcica de baja y alta son menores a 2; por tanto se consideran valores satisfactorios cada uno de ellos.

Por tanto, es posible decir que el laboratorio CEIAM en el desarrollo del método de alcalinidad total en el rango de alta y baja demostró un alto desempeño puesto que las desviaciones estándar en ambos rangos fueron bajas.

4.4. Estimación de la incertidumbre del método: ^[20]

4.4.1. Expresión matemática que relaciona la magnitud de interés y las variables que la afectan:

La concentración fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{mg\ CaCO_3}{L} = \frac{V_{EM} * m_{cc} * P_P * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_P * V_{EV}}$$

En donde,

V_{EV} = Volumen de EDTA utilizado para su estandarización.

V_{EV} = Volumen de EDTA con la muestra.

P_P = Pureza del reactivo ($CaCO_3$ y MgO).

m_{cc} = Masa del reactivo ($CaCO_3$ y MgO) para preparar el patrón.

V_P = Volumen de solución de $CaCO_3$ y MgO preparada.

V_{SP} = Volumen de solución de $CaCO_3$ usado para estandarizar el EDTA.

V_M = Volumen de muestra para el análisis.

4.4.2. Evaluación de las fuentes de incertidumbre:

4.4.2.1. Masa del estándar primario CaCO_3 y MgO (m_{cc}):

Se prepararon 1000 mL de una solución estándar de 500 mg CaCO_3/L ; para esto se pesaron 0,5018 g de CaCO_3 y 0,2078 g de MgO ; estas masas se aforaron en un balón volumétrico de 1000 mL. El certificado de calibración de la balanza establece que la incertidumbre expandida (U_e) en gramos con un factor de cobertura de $k = 2$ es igual a $\pm 0,0001374$ g.

En la **Tabla 33** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de las masas de CaCO_3 y MgO .

Tabla 33. Incertidumbre estándar debido a la pesada del CaCO_3 y del MgO .

Sustancia	Masa (g)	Incertidumbre expandida (U_e) (g)	Incertidumbre estándar (u_i) (g)
CaCO_3	0,5018	$\pm 1,3740 \times 10^{-4}$	$6,8700 \times 10^{-5}$
MgO	0,2078		

La incertidumbre combinada (U_{mcc}) es:

$$U_{mcc} = \sqrt{2 * (u_i)^2} = \sqrt{2 * (6,8700 \times 10^{-5})^2} = 9,7156 \times 10^{-5} \text{ g}$$

La incertidumbre estándar relativa (IER_{mcc}) es:

$$IER_{mcc \text{ CaCO}_3} = \frac{U_{mcc}}{m_{cc \text{ CaCO}_3}} = \frac{9,7156 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,5018 \text{ g}} = 1,9361 \times 10^{-4}$$

$$IER_{mcc \text{ MgO}} = \frac{U_{mcc}}{m_{cc \text{ MgO}}} = \frac{9,7156 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,2078 \text{ g}} = 4,6754 \times 10^{-4}$$

4.4.2.2. Pureza del CaCO_3 (P_p):

Esta incertidumbre es tipo B ya que no se obtuvo mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. La pureza del reactivo utilizado proporcionada por el fabricante es de $100,09 \pm 1,5\%$. La incertidumbre estándar se determina como una distribución rectangular, a partir de la siguiente expresión:

$$u_i = \frac{\text{especificación}}{\sqrt{3}}$$

Reemplazando se obtiene,

$$u_i (P_p \text{ CaCO}_3) = \frac{0,015}{\sqrt{3}} = 0,00866025403$$

La incertidumbre estándar relativa para la pureza del reactivo está dada por,

$$IER_{P_P \text{ CaCO}_3} = \frac{u_i (P_P \text{ CaCO}_3)}{P_{\text{reactivo}}}$$

Siendo, P_{reactivo} la pureza del reactivo, cuyo valor se divide en 100 debido a que viene expresado en porcentaje en la etiqueta del producto. Reemplazando tenemos,

$$IER_{P_P \text{ CaCO}_3} = \frac{u_i (P_P \text{ CaCO}_3)}{P_{\text{reactivo}}} = \frac{0,00866025403}{0,985} = 0,00879213607$$

4.4.2.3. Pureza del MgO (P_P):

La pureza del reactivo utilizado proporcionada por el fabricante es de $40,3 \pm 2\%$. La incertidumbre estándar se determina como una distribución rectangular, haciendo uso de:

$$u_i(P_P \text{ MgO}) = \frac{\text{especificación}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,01154700538$$

La incertidumbre estándar relativa para la pureza del reactivo está dada por,

$$IER_{P_P \text{ MgO}} = \frac{u_i (P_P \text{ MgO})}{P_{\text{reactivo}}} = \frac{0,01154700538}{0,98} = 0,01178265855$$

4.4.2.4. Peso fórmula del CaCO_3 :

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

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

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

En la **Tabla 34** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el CaCO_3 .

Tabla 34. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el CaCO_3 .

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida (u_{PA})	Incertidumbre estándar (u)
Ca	40,0780	1	40,0708	$\pm 0,004$	0,00230940107
C	12,0107	1	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046188021
O	15,9994	3	47,9982	$\pm 0,0003$	0,00017320508

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

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

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{PF} = \sqrt{(0,00230940107 * 1)^2 + (0,00046188021 * 1)^2 + (0,00017320508 * 3)^2}$$

$$u_{PF} = 0,00241177665$$

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

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF}$$

Reemplazando obtenemos,

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,00241177665}{40,0708 + 12,0107 + 47,9982} = \frac{0,00241177665}{100,0797} = 0,00002409855$$

4.4.2.5. Peso fórmula del MgO:

En la **Tabla 35** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el MgO.

Tabla 35. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el MgO.

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida (u_{PA})	Incertidumbre estándar (u)
Mg	24,3050	1	24,3050	$\pm 0,0006$	0,00034641016
O	15,9994	1	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017320508

La incertidumbre combinada para el peso fórmula (u_{PF}) se determina así:

$$u_{PF} = \sqrt{(0,00034641016 * 1)^2 + (0,00017320508 * 1)^2} = 0,00038729833$$

La incertidumbre estándar relativa del peso fórmula (IER_{PF}) se determina como sigue:

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,00038729833}{24,3050 + 15,9994} = \frac{0,00038729833}{40,3044} = 0,00000960933$$

4.4.2.6. Volumen de solución de CaCO₃ y MgO (V_P):

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

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,2309401077 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0875595036}{\sqrt{10}} = 0,02768874622 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{1000 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,4618802154 \text{ mL}$$

La expresión para la incertidumbre estándar combinada para el volumen final de la solución de CaCO₃ y MgO se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{VP} = \sqrt{(0,2309401077^2 + 0,02768874622^2 + 0,4618802154^2)} = 0,5171395686 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{VP} = \frac{U_{VP}}{V} = \frac{0,5171395686 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0,00051713956$$

La incertidumbre estándar combinada en la preparación del CaCO₃ ($u_{preparación \text{ reactivo } CaCO_3}$) se determina mediante la siguiente expresión:

$$u_{preparación \text{ reactivo } CaCO_3} = \sqrt{((IER_{masa \text{ reactivo}})^2 + (IER_{P_P \text{ CaCO}_3})^2 + (IER_{P_F})^2 + (IER_{VP})^2)} * C_{reactivo}$$

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

Reemplazando obtenemos,

$$u_{preparación \text{ reactivo } CaCO_3} =$$

$$= \sqrt{((1,9361 \times 10^{-4})^2 + (0,00879213607)^2 + (0,00002409855)^2 + (0,00051713956)^2)}$$

$$* C_{\text{reactivo}} = 0,00880949235 * C_{\text{reactivo}}$$

Por otro lado, la incertidumbre estándar relativa en la preparación del CaCO_3 ($IER_{\text{preparación reactivo CaCO}_3}$) es igual a:

$$IER_{\text{preparación reactivo CaCO}_3} = \frac{u_{\text{preparación reactivo CaCO}_3}}{C_{\text{reactivo}}} = \frac{0,00880949235 * C_{\text{reactivo}}}{C_{\text{reactivo}}}$$

$$= 0,00880949235$$

En cambio, la incertidumbre estándar combinada en la preparación del MgO ($u_{\text{preparación reactivo MgO}}$) es:

$$u_{\text{preparación reactivo MgO}} =$$

$$= \sqrt{((4,6754 \times 10^{-4})^2 + (0,01178265855)^2 + (0,00000960933)^2 + (0,00051713956)^2)}$$

$$* C_{\text{reactivo}} = 0,01180326912 * C_{\text{reactivo}}$$

Y la incertidumbre estándar relativa en la preparación del MgO ($IER_{\text{preparación reactivo MgO}}$) utilizando (31) es igual a:

$$IER_{\text{preparación reactivo MgO}} = \frac{u_{\text{preparación reactivo MgO}}}{C_{\text{reactivo}}} = \frac{0,01180326912 * C_{\text{reactivo}}}{C_{\text{reactivo}}}$$

$$= 0,01180326912$$

4.4.2.7. Volumen de CaCO_3 usado para la estandarización del EDTA (V_{SP}):

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

- Tolerancia:

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

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,013494036 mL.

$$u_{(\text{repetibilidad})} = \frac{s_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,013494036 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00426718885 \text{ mL}$$

- Temperatura:

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

La incertidumbre combinada es:

$$u_{SP} = \sqrt{(0,02309401077^2 + 0,00426718885^2 + 0,0092376043^2)} = 0,02523639371 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{SP} = \frac{u_{SP}}{V} = \frac{0,02523639371 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0,00126181968$$

4.4.2.8. Volumen de EDTA usado para su estandarización (V_{EV}):

Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 25 mL clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de $\pm 0,03$ mL y tiene una resolución de 0,05 mL.

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,01732050808 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,0483869451 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0483869451 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01530129555 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,01154700538 \text{ mL}$$

- Resolución:

$$u_{(resolución)} = \frac{0,05 \text{ mL}}{2\sqrt{3}} = 0,01443375673 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u_{EV} = 0,02959385599 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{EV} = \frac{u_{EV}}{V} = \frac{0,02959385599 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,00118375424$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del EDTA, estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la **Tabla 36**.

Tabla 36. Volumen de EDTA gastado en la valoración del CaCO_3 .

Valoración N°	Volumen (mL)	Valoración N°	Volumen (mL)
1	19,70	6	19,70
2	19,75	7	19,65
3	19,70	8	19,70
4	19,65	9	19,65
5	19,70	10	19,75
$s=0,035$			

$$u_{P_{FE}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,035 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01106797181 \text{ mL}$$

4.4.2.10. Volumen de muestra analizada (V_M):

La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 25 mL clase A cuya tolerancia es de $\pm 0,04$ mL.

- Tolerancia:

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

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,018848887 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,018848887 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00596054142 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,01154700538 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u_{V_M} = \sqrt{(0,02309401077^2 + 0,00596054142^2 + 0,01154700538^2)} = 0,02649895697 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{VM} = \frac{U_{VM}}{V} = \frac{0,02649895697 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,00105995827$$

4.4.2.11. Volumen de EDTA usado para la titulación de la muestra (V_{EM}):

Se utilizó la bureta de 25 mL descrita anteriormente, por tanto, la información obtenida es igual:

La incertidumbre combinada es:

$$u_{EM} = 0,02649895697 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{EM} = 0,00105995827$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 12 titulaciones realizadas en la valoración de la muestra.

- Muestra de 5 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,09847319}{\sqrt{12}} = 0,02842676 \text{ mL}$$

- Muestra de 100 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,98473193}{\sqrt{12}} = 0,28426762 \text{ mL}$$

- Muestra de 250 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,98473193}{\sqrt{12}} = 0,28426762 \text{ mL}$$

De ésta manera se estableció que las muestras de aguas naturales, potables y residuales por el método de dureza cálcica proporcionan una incertidumbre en todo el intervalo de linealidad que va asociada al resultado final de la medición, que se distribuye de la siguiente manera:

Concentraciones ≤ 5 ppm: 0,03 .
Concentraciones > 5 ppm y ≥ 100 ppm: 0,28 .
Concentraciones > 250 ppm: 0,28 .

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

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

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, potables y residuales; se decidió verificar las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: estabilidad del pH-metro, normalidad del EDTA utilizado como titulante, estado de reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas, probetas y demás material de vidrio, etc.

5.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito:

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

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

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 32** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 37**.

Tabla 37. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de dureza total.

Dureza total (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	12,63	0,03	0,24	0,03
250	6,40	0,00	0,00	0,03
100	2,70	0,00	0,00	0,03
50	1,32	0,03	2,27	0,03
25	0,65	0,00	0,00	0,03
20	0,53	0,03	5,66	0,03
10	0,28	0,03	10,71	0,03

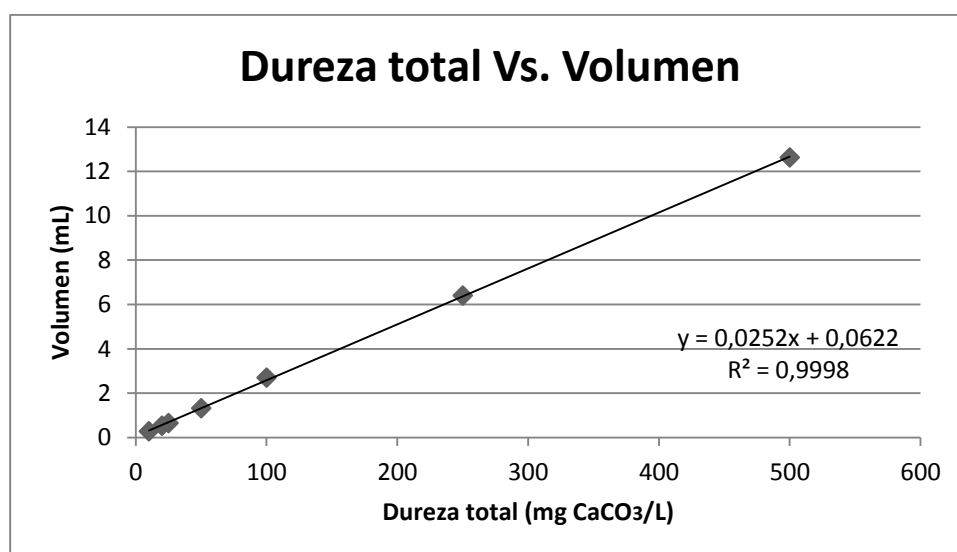
Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 38**.

Tabla 38. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de dureza total.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,0252x+0,0622$	$y=bx + a$
Pendiente	0,0252	-
Intercepto	0,0622	-
Coefficiente de correlación (r)	0,9999	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9998	$\geq 0,9900$

La curva de calibración que se obtiene es:

Figura 14. Curva de calibración de dureza total.



Los resultados del análisis de la varianza se muestran en la **Tabla 39**.

Tabla 39. Resultados del análisis de varianza de dureza total.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	124,45	124,45	30232,10	0,004
Error	5	0,02	0,004		
Total	6	124,47			

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 40**.

Tabla 40. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de dureza total.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,16	-
Desviación de la pendiente	$3,54 \times 10^{-4}$	-
Desviación relativa de la pendiente	1,40	<2%
Prueba estadística de la pendiente	71,19	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}} = 2,015$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,0252 \pm 7,13 \times 10^{-4}$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,03	-
Desviación de los factores de respuesta	0,00	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	0,00	$\leq 5\%$

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 41**.

Tabla 41. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de la dureza total.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,16	-
Desviación del intercepto	$5,84 \times 10^{-3}$	-
Desviación relativa del intercepto	9,39	<2%
Prueba estadística del intercepto	10,65	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,015$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,0622 \pm 0,01$	-

En la **Tabla 37** se puede observar que los valores obtenidos de desviación estándar y factores de respuesta son pequeños. También, que algunos factores de respuesta no se encuentran dentro del límite de aceptación.

En la **Tabla 38** se observa un coeficiente de correlación experimental igual a 0,9999, siendo éste mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado, el cual es $\geq 0,9950$ ^[15] según lo reporta la literatura. También, se registra el coeficiente de determinación experimental que es 0,9998 que resultó también ser mayor al coeficiente de determinación aceptado, que es $\geq 0,9900$ ^[15] como se encontró en la literatura.

En la **Tabla 38** también se puede observar que el método de dureza total resultó ser poco sensible puesto que el valor de la pendiente fue igual a 0,0252. Esto es debido a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,03 como se tabuló en la **Tabla 40** es muy similar al valor de la pendiente de la recta de regresión.

Por otro lado, en la **Figura 14** se puede observar que el rango de concentraciones de trabajo seleccionado para la determinación de la dureza total es lineal, por lo que se infiere que existe una relación directa entre la concentración y el volumen cumpliéndose con la Ley de Beer.

En la **Tabla 39** se observa que el valor del estadístico F experimental es igual a 30232,10 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,004 ^[18]. Por tanto, el F_{exp} es mucho mayor que el F_{tablas} , lo que quiere decir que la pendiente es distinta de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

En la **Tabla 40** se observa que la desviación relativa de la pendiente es igual a 1,40%, es decir, se encuentra dentro del intervalo de aceptación. Asimismo se observa que la prueba estadística de la pendiente equivale a 71,19, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,015 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas ^[18] para 5 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de respuesta equivale fue nulo tal y como se registra en la **Tabla 40**, valor que se encuentra dentro del intervalo de aceptación que debe ser $\leq 5\%$.

Por otro lado en la **Tabla 41** se observa que la desviación relativa del intercepto es equivalente a 9,39% siendo éste valor superior al 2%; por tanto no se encuentra dentro del intervalo de aceptación. En ésta misma tabla se observa que la prueba estadística del intercepto equivale a 10,65, valor que no cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es mayor a 2,015 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

5.2.2. Evaluación de la precisión:

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 33-35**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 42**.

Tabla 42. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental dureza total.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Durezas totales	
	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	
	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	
Promedio	108,83	
S	1,03	
%CV	0,95	
Intervalo de confianza	108,25 – 109,41	

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 43**.

Tabla 43. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de dureza total.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Durezas totales		
	$V_{\text{muestra}} = 250 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$
Promedio	5,32	109,50	505,17
S	0,10	0,90	11,26
%CV	1,88	0,82	2,23
Intervalo de confianza	5,26 -5,38	109 – 110	498,85 – 511,49

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 44**.

Tabla 44. Resultados de la precisión del método de dureza total.

Parámetros	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Durezas totales		
	$V_{\text{muestra}}= 250 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$	$V_{\text{muestra}}= 25\text{mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$
Promedio	5,28	109,50	504,50
S	0,10	0,90	2,71
%CV	1,89	0,82	0,54
Intervalo de confianza	5,22 – 5,34	109 – 110	502,98 – 506,02

Según la literatura para un nivel de concentración de 100 ppm el valor del coeficiente de aceptación aceptable es de 5,3% y para la concentración de 5 ppm se podría aceptar como límite un valor de 7,3%. Por lo tanto, los resultados mostrados en las **Tablas 42, 43** y **44** cumplen las especificaciones establecidas. Además, todos los valores de coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

5.2.3. Evaluación de la exactitud del método:

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 36**.

Tabla 45. Resultados de la exactitud del método de dureza total.

Parámetros	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Durezas totales			
	$V_m= 250 \text{ mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	$V_m= 25\text{mL}$	
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	
Promedio	100,35	99,14	98,20	97 - 103
S	3,32	1,69	4,32	-
%CV	3,31	1,70	4,40	5 ppm \leq 7,3 100 ppm \leq 5,3
Test de t	0,37	1,75	1,42	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} (0,05; 11)$ = 1,796

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

$$G_{exp} = \frac{s^2_{m\acute{a}xima}}{s^2_1 + s^2_2 + s^2_3} = \frac{4,32^2}{3,32^2 + 1,69^2 + 4,32^2} = 0,57$$

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

Siendo k el número de grupos y n el número de determinaciones por grupo.

Al ser $G_{exp} > G_{tablas}$ ^[18] significa que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas no son equivalentes, es decir, el factor de concentración influye en la variabilidad de los resultados.

Por otro lado, la recuperación promedio de las tres concentraciones es satisfactoria pues se encuentra dentro del intervalo aceptado que es 97 – 103%.

Sin embargo, para confirmar lo citado con anterioridad se aplica un test de t, tomando como ejemplo la concentración de 5 ppm tenemos:

$$t_{exp} = \frac{|100 - \bar{x}| \sqrt{n}}{CV} = \frac{|100 - 100,35| \sqrt{12}}{3,31} = 0,37$$

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

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

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

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexo 37-44**.

Tabla 46. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de dureza total.

Parámetros	Resultados
Ecuación a bajas concentraciones	$y=0,2198x + 0,1553$
Promedio	0,00
S	0,00
LD	0,00
LC	0,00

5.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios:

Los resultados obtenidos del análisis estadístico se observan en la **Tabla 47**.

Tabla 47. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de dureza total.

Concentración reportada $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Concentración referencia $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	S	Z
110	110	3,67	0,00
345	347	11,60	0,17

En la **Tabla 47** se observa que los valores del parámetro Z obtenidos en la prueba de dureza total de baja y alta son muy inferiores a 2; por tanto se consideran valores satisfactorios cada uno de ellos.

Por tanto, es posible decir que el laboratorio CEIAM en el desarrollo del método de dureza total en el rango de alta y baja demostró un alto desempeño.

5.4. Estimación de la incertidumbre del método:

Fue la misma que la obtenida para la dureza cálcica en 4.4.

Concentraciones \leq 5 ppm: 0,03 .
Concentraciones $>$ 5 ppm y \geq 100 ppm: 0,28 .
Concentraciones $>$ 250 ppm: 0,28 .

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE CLORUROS EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES

6.1. Verificación de las condiciones de análisis establecidas en la literatura:

Antes de la determinación de las figuras analíticas de mérito y de la estimación de la incertidumbre del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales; se decidió verificar las condiciones de análisis establecidas en la literatura. Las variables estudiadas fueron: estabilidad del pH-metro, normalidad del Nitrato de Plata (AgNO_3) utilizado como titulante, estado de reactivos usados para la preparación de los patrones, calibración de la bureta, pipetas, probetas y demás material de vidrio, etc.

6.2. Determinación de las figuras analíticas de mérito:

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

6.2.1. Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método:

Los datos obtenidos para determinar la linealidad del método se detallan en el **Anexo 45** y los resultados del estudio de la linealidad se muestran en la **Tabla 48**.

Tabla 48. Resultados de la evaluación del intervalo lineal del método de cloruros.

Cloruros (x) $\left(\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{L}}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	52,45	0,22	0,42	0,10
250	26,85	0,09	0,34	0,11
100	11,45	0,13	1,14	0,11
50	6,22	0,13	2,09	0,12
30	4,03	0,06	1,49	0,13
20	2,98	0,03	1,01	0,15

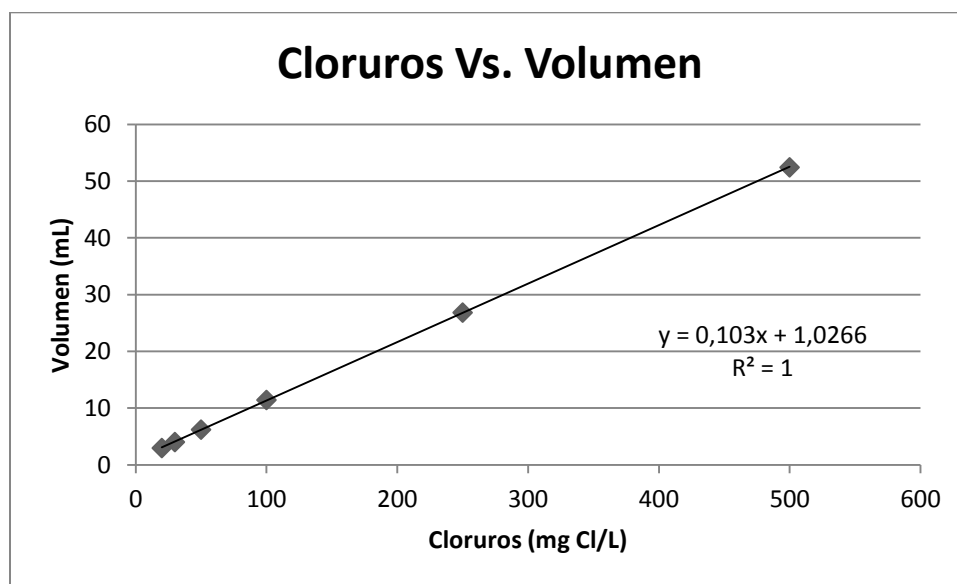
Los resultados de la evaluación estadística de la linealidad se muestran en la **Tabla 49**.

Tabla 49. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad de cloruros.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,103x + 1,0266$	$y=bx + a$
Pendiente	0,103	-
Intercepto	1,0266	-
Coefficiente de correlación (r)	1	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	1	$\geq 0,9900$

La curva de calibración que se obtiene es:

Figura 15. Curva de calibración para el método de cloruros.



Los resultados del análisis de la varianza se muestran en la **Tabla 50**.

Tabla 50. Resultados del análisis de varianza de cloruros.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	1864,82	1864,82	159004,23	0,004
Error	4	0,05	0,01		
Total	5	1864,87	1864,83		

Los resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad se muestran en la **Tabla 51**.

Tabla 51. Resultados del test de verificación de la pendiente o la linealidad de cloruros.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,51	-
Desviación de la pendiente	$1,21 \times 10^{-3}$	-
Desviación relativa de la pendiente	1,17	<2%
Prueba estadística de la pendiente	85,12	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}} = 2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,103 \pm 2,58 \times 10^{-3}$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,12	-
Desviación de los factores de respuesta	0,02	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	16,67	$\leq 5\%$

Los resultados del test de verificación de la variable independiente o de proporcionalidad se muestran en la **Tabla 52**.

Tabla 52. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad de cloruros.

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Desviación residual	0,51	-
Desviación del intercepto	0,08	-
Desviación relativa del intercepto	7,79	<2%
Prueba estadística del intercepto	12,83	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	$1,0266 \pm 0,16$	-

En la **Tabla 48** se puede observar que los valores obtenidos de desviación estándar, coeficientes de variación y factores de respuesta son pequeños.

En la **Tabla 49** se observa un coeficiente de correlación experimental igual a 1, siendo éste mayor al valor del coeficiente de correlación aceptado, el cual es $\geq 0,9950$ ^[13] según lo reporta la literatura. También, se registra el coeficiente de determinación experimental que es 1 que resultó también ser mayor al coeficiente de determinación aceptado, que es $\geq 0,9900$ ^[13] como se encontró en la literatura.

En la **Tabla 49** también se puede observar que el método de cloruros resultó ser poco sensible puesto que el valor de la pendiente fue igual a 0,103. Esto es debido a que el factor de respuesta promedio que equivale a 0,12 como se tabuló en la **Tabla 51** es muy similar al valor de la pendiente de la recta de regresión.

Por otro lado, en la **Figura 15** se puede observar que el rango de concentraciones de trabajo seleccionado para la determinación de la dureza total es lineal, por lo que se infiere que existe una relación directa entre la concentración y el volumen cumpliéndose con la Ley de Beer.

En la **Tabla 50** se observa que el valor del estadístico F experimental es igual a 159004,23 y F crítico encontrado en las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes es igual a 0,004 ^[16]. Por tanto, el F_{exp} es mucho mayor que el F_{tablas} , lo que quiere decir que la pendiente es distinta de cero y que la variable independiente (volumen) es significativa del modelo.

En la **Tabla 51** se observa que la desviación relativa de la pendiente es igual a 1,17%, es decir, se encuentra dentro del intervalo de aceptación. Asimismo se observa que la prueba estadística de la pendiente equivale a 85,12, valor que cumple con el test de Student para la pendiente puesto que es mayor que 2,13 que es el valor de t encontrado en las tablas estadísticas ^[17] para 4 grados de libertad (n-2) y un grado de significación (α) igual a 0,05.

El coeficiente de variación de los factores de repuesta equivale fue 16,67 tal y como se registra en la **Tabla 51**, valor que no se encuentra dentro del intervalo de aceptación que debe ser $\leq 5\%$.

Por otro lado en la **Tabla 52** se observa que la desviación relativa del intercepto es equivalente a 7,79% siendo éste valor superior al 2%; por tanto no se encuentra dentro del intervalo de aceptación. En ésta misma tabla se observa que la prueba estadística del intercepto equivale a 12,83, valor que no cumple con el test de Student para el intercepto puesto que es mayor a 2,13 que es el valor encontrado en las tablas estadísticas.

6.2.2. Evaluación de la precisión:

Los datos obtenidos para la determinación de la precisión del sistema instrumental y del método se detallan en los **Anexos 46-48**.

Los resultados de la repetibilidad del sistema instrumental se registran en la **Tabla 53**.

Tabla 53. Resultados de la repetibilidad del sistema instrumental de cloruros.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Cloruros	
	$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$	
	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	
Promedio	103,07	
s	0,85	
%CV	0,82	
Intervalo de confianza	102,59 – 103,07	

Los resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental se muestran en la **Tabla 54**.

Tabla 54. Resultados de la precisión intermedia del sistema instrumental de cloruros.

Parámetros	Precisión del sistema instrumental		
	Precisión intermedia del sistema		
	Cloruros		
	$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$	$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$	$500 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right)$
Promedio	5,01	102,90	515,69
S	0,23	0,91	1,31
%CV	4,59	0,88	0,25
Intervalo de confianza	4,88 – 5,14	102,39 – 103,41	514,96 – 516,42

Los resultados de la precisión del método se registran en la **Tabla 55**.

Tabla 55. Resultados de la precisión del método de cloruros.

Parámetros	Precisión del método		
	Repetibilidad del método		
	Cloruros		
	V _{muestra} = 50 mL	V _{muestra} = 50 mL	V _{muestra} = 50 mL
	5 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	500 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
Promedio	5,05	102,45	514,89
S	0,19	0,43	0,52
%CV	3,76	0,42	0,10
Intervalo de confianza	4,94 – 5,16	102,21 – 102,69	514,60 – 515,18

Según la literatura para un nivel de concentración de 100 ppm el valor del coeficiente de aceptación aceptable es de 5,3% y para la concentración de 5 ppm se podría aceptar como límite un valor de 7,3%. Por lo tanto, los resultados mostrados en las **Tablas 53, 54** y **55** cumplen las especificaciones establecidas. Además, todos los valores de coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5%, es decir se encuentran dentro de los valores aceptados para el análisis de impurezas.

6.2.3. Evaluación de la exactitud del método:

Los datos obtenidos para determinar la exactitud del método se detallan en el **Anexo 49**.

Tabla 56. Resultados de la exactitud del método de cloruros.

Parámetros	Exactitud del método			Criterio de aceptación
	Cloruros			
	V _m = 50 mL	V _m = 50 mL	V _m = 50 mL	
	5 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	500 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
Promedio	99,22	101,03	100,73	97 - 103
S	1,57	2,02	1,64	-
%CV	1,58	2,00	1,63	5 ppm ≤ 7,3 100 ppm ≤ 5,3
Test de t	1,71	1,78	1,55	$t_{exp} < t_{tablas} (0,05; 11)$ = 1,796

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

$$G_{exp} = \frac{s^2_{m\acute{a}xima}}{s^2_1 + s^2_2 + s^2_3} = \frac{2,02^2}{1,57^2 + 2,02^2 + 1,64^2} = 0,44$$

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

Siendo k el número de grupos y n el número de determinaciones por grupo.

Al ser $G_{exp} > G_{tablas}$ ^[18] significa que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas no son equivalentes, es decir, el factor de concentración influye en la variabilidad de los resultados.

Por otro lado, la recuperación promedio de las tres concentraciones es satisfactoria pues se encuentra dentro del intervalo aceptado que es 97 – 103%.

Sin embargo, para confirmar lo citado con anterioridad se aplica un test de t, tomando como ejemplo la concentración de 5 ppm tenemos:

$$t_{exp} = \frac{|100 - \bar{x}| \sqrt{n}}{CV} = \frac{|100 - 99,22| \sqrt{12}}{1,58} = 1,71$$

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

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

6.2.4. Evaluación de los límites de detección y cuantificación del método:

Los datos obtenidos para determinar los límites de detección y cuantificación del método se detallan en los **Anexo 50-57**.

Tabla 57. Resultados de los límites de detección y cuantificación del método de cloruros.

Parámetros	Resultados
Ecuación a bajas concentraciones	$y=0,0979x + 0,8021$
Promedio	0,79
S	0,04
LD	1,23
LC	4,09

6.3. Evaluación de desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios:

Los resultados obtenidos del análisis estadístico se observan en la **Tabla 58**.

Tabla 58. Resultados del desempeño en el ensayo de aptitud interlaboratorios de cloruros.

Concentración reportada $\left(\frac{mg\ Cl}{L}\right)$	Concentración referencia $\left(\frac{mg\ Cl}{L}\right)$	S	Z
75	78,50	3,80	0,92
240	245	10,80	0,46

En la **Tabla 58** se observa que los valores del parámetro Z obtenidos en la prueba de cloruros de baja y alta son inferiores a 2; por tanto se consideran valores satisfactorios cada uno de ellos.

Por tanto, es posible decir que el laboratorio CEIAM en el desarrollo del método de cloruros en el rango de alta y baja demostró un alto desempeño.

6.4. Estimación de la incertidumbre del método:

6.4.1. Evaluación de las fuentes de incertidumbre:

6.4.1.1. Peso fórmula del NaCl:

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

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

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

En la **Tabla 59** se registran los datos obtenidos para las incertidumbres estándar a partir de los elementos que forman el NaCl.

Tabla 59. Incertidumbre estándar debida a los elementos atómicos que conforman el Cl-.

Elemento	Peso atómico	Cantidad	Resultado	Incertidumbre establecida (u_{PA})	Incertidumbre estándar (u)
Na	22,98976928	1	22,98976928	$\pm 0,00000002$	0,00000001154
Cl	35,453	1	35,453	$\pm 0,002$	0,00115470053

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

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

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{PF} = \sqrt{(0,00000001154 * 1)^2 + (0,00115470053 * 1)^2} = 0,00115470053$$

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

$$IER_{PF} = \frac{u_{PF}}{PF} = \frac{0,00115470053}{35,453} = 0,00003256989$$

6.4.1.2. Volumen de solución de NaCl (V_p):

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

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,2309401077 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0875595036}{\sqrt{10}} = 0,02768874622 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{1000 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,4618802154 \text{ mL}$$

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

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

Reemplazando se obtiene,

$$u_{VP} = \sqrt{(0,2309401077^2 + 0,02768874622^2 + 0,4618802154^2)} = 0,5171395686 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{VP} = \frac{U_{VP}}{V} = \frac{0,5171395686 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0,00051713956$$

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

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

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

Reemplazando obtenemos,

$$\begin{aligned} u_{preparación \text{ reactivo NaCl}} &= \sqrt{((0,00002409855)^2 + (0,00051713956)^2)} * C_{reactivo} \\ &= 0,0005177074 * C_{reactivo} \end{aligned}$$

Por otro lado, la incertidumbre estándar relativa en la preparación del NaCl ($IER_{preparación \text{ reactivo NaCl}}$) es igual a:

$$\begin{aligned} IER_{preparación \text{ reactivo NaCl}} &= \frac{u_{preparación \text{ reactivo}}}{C_{reactivo}} = \frac{0,0005177074 * C_{reactivo}}{C_{reactivo}} \\ &= 0,0005177074 \end{aligned}$$

6.4.1.3. Volumen de NaCl usado para la estandarización del $AgNO_3$ (V_{SP}):

La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 10 mL clase A con una tolerancia $\pm 0,02$; por tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,01154700538 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,0300832622 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0300832622 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00951315142 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{10 * 4 * 2 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,00461880215 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u_{SP} = \sqrt{(0,01154700538^2 + 0,00951315142^2 + 0,00461880215^2)} = 0,0156578005 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{SP} = \frac{u_{SP}}{V} = \frac{0,0156578005 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,00156578005$$

6.4.1.4. Volumen de AgNO_3 usado para su estandarización (V_{AV}):

Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 25 mL clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de $\pm 0,03$ mL y tiene una resolución de 0,05 mL.

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,01732050808 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,0483869451 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0483869451 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01530129555 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{25 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,01154700538 \text{ mL}$$

- Resolución:

$$u_{(resolución)} = \frac{0,05 \text{ mL}}{2\sqrt{3}} = 0,01443375673 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u_{EV} = 0,02959385599 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{EV} = \frac{u_{EV}}{V} = \frac{0,02959385599 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,00118375424$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del AgNO_3 estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la **Tabla 60**.

Tabla 60. Volumen de NaCl gastado en la valoración del AgNO₃.

Valoración N°	Volumen (mL)	Valoración N°	Volumen (mL)
1	10,20	6	10,20
2	10,20	7	10,15
3	10,15	8	10,15
4	10,15	9	10,15
5	10,20	10	10,15
$s = 0,02581988897$			

$$U_{PEF} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,02581988897 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,0081649658 \text{ mL}$$

6.4.1.6. Volumen de muestra analizada (V_M):

La alícuota fue medida con una probeta volumétrica de 100 mL clase A cuya tolerancia es de $\pm 0,5$ mL.

- Tolerancia:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,2886751346 \text{ mL}$$

- Repetibilidad:

La desviación estándar (s) obtenida en las 10 mediciones fue de 0,21543357342 mL.

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,21543357342 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,06812607765 \text{ mL}$$

- Temperatura:

$$u_{(temperatura)} = \pm \frac{V * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm \frac{100 * 4 * 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,04618802154 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u_{V_M} = \sqrt{(0,2886751346^2 + 0,06812607765^2 + 0,04618802154^2)} = 0,3001796614 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es:

$$IER_{V_M} = \frac{U_{V_M}}{V} = \frac{0,3001796614 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0,003001796614$$

6.4.1.7. Volumen de AgNO₃ usado para la titulación de la muestra (V_{AM}):

Se utilizó la bureta de 25 mL descrita anteriormente, por tanto, la información obtenida es igual:

La incertidumbre combinada es:

$$u_{EM} = 0,02649895697 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar relativa de dilución del reactivo es,

$$IER_{EM} = 0,00105995827$$

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

Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 12 titulaciones realizadas en la valoración de la muestra.

- Muestra de 5 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,19462474}{\sqrt{12}} = 0,05618332 \text{ mL}$$

- Muestra de 100 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,43301270}{\sqrt{12}} = 0,12499999 \text{ mL}$$

- Muestra de 250 ppm:

$$U_{P_{FM}} = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0,49810246}{\sqrt{12}} = 0,14378979 \text{ mL}$$

De ésta manera se estableció que las muestras de aguas naturales, potables y residuales por el método de cloruros proporcionan una incertidumbre en todo el intervalo de linealidad que va asociada al resultado final de la medición, que se distribuye de la siguiente manera:

Concentraciones ≤ 5 ppm: **0,06.**

Concentraciones > 5 ppm y ≥ 100 ppm: **0,12.**

Concentraciones > 250 ppm: **0,14.**

7. CONCLUSIONES

- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que las desviaciones estándar y los coeficientes de variación obtenidos como variables respuesta (volumen) fueron realmente bajas.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas un alto grado de relación entre la variable concentración y la variable respuesta (volumen) debido a que los coeficientes de correlación experimentales en todas las técnicas fueron superiores o iguales a 0,9950. Asimismo, los valores de coeficiente de determinación fueron mayores o iguales a 0,9900 que es el límite de aceptación reportado en la literatura.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que el factor de respuesta es semejante y cercano al valor de la pendiente de las rectas de regresión obtenidas experimentalmente tal y como se espera que suceda en una calibración lineal pues éste factor expresa la relación entre la respuesta (volumen) y la concentración. Las pendientes obtenidas son pequeñas; por tanto se infiere que estas metodologías son poco sensibles, puesto que la pendiente se relaciona con la sensibilidad de cada una de ellas.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que el factor de distribución de Snedecor-Fisher experimental es menor que el encontrado en las tablas estadísticas reportadas en la literatura; de ahí el hecho que las pendientes de las rectas de regresión sean diferentes de cero y que la variable respuesta (volumen) sea significativa de cada uno de los modelos analíticos estudiados en ésta investigación.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que los coeficientes de variación obtenidos en la repetibilidad del método, repetibilidad del sistema y la precisión del sistema instrumental en todo el rango de trabajo se encuentran dentro de los límites de aceptación; para una concentración de 100 ppm el coeficiente de variación es equivalente a 5,3% y para una concentración de 5 ppm es igual a 7,3% como lo reporta la literatura. Por tanto, las metodologías estudiadas durante ésta investigación son precisas.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que el estadístico de la prueba de homogeneidad de varianzas de Cochran experimental es menor que el encontrado en las tablas reportadas en la literatura; por tanto se infiere que las concentraciones influyen en la variabilidad de los resultados obtenidos.
- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que el porcentaje de recuperación obtenido en todo el rango de trabajo se encuentra dentro del intervalo de aceptación que es 97-103%. Además, en todas las metodologías no existe diferencia entre la recuperación promedio y el 100 tal y como se comprobó con el test de t de Student. Por tanto, todos estos métodos analíticos son exactos.
- ✓ Los resultados obtenidos en las cuatro metodologías estandarizadas demuestran concentraciones mínimas detectables y cuantificables a partir de 5 ppm para cada una de estas.

- ✓ Se evidenció en las cuatro metodologías estandarizadas que los resultados obtenidos en el ensayo de aptitud interlaboratorios realizada por el IDEAM reflejaron un alto desempeño por parte del laboratorio del CEIAM. Garantizando así la satisfacción de los clientes a través de la prestación de servicios con criterios de calidad basados en procesos recomendados por organismos internacionales y nacionales debidamente validados y estandarizados por el personal de laboratorio.
- ✓ Se estimó la incertidumbre de los cuatro métodos estandarizados en ésta investigación suministrando así un grado de confianza en las mediciones realizadas.

8. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda realizar periódicamente el lavado de material usado con el fin de obtener resultados analíticos con un alto grado de precisión y exactitud.
- ✓ Se recomienda realizar de manera constante las siguientes actividades antes de llevar a cabo cualquier análisis, entre éstas se encuentran: capacitación al personal, control de las condiciones ambientales, calibración y verificación periódica del material volumétrico e instrumentos utilizados en el laboratorio.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **VALIDACIÓN DE MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN EN AGUAS SUPERFICIALES DE METALES ALCALINOS (SODIO Y POTASIO) POR ABSORCIÓN ATÓMICA A LA LLAMA Y ALCALINOTÉRREOS (CALCIO Y MAGNESIO) POR VOLUMETRÍA CON EDTA.** Disponible en: <http://200.69.103.48/comunidad/estudiantes/dlilian/contenido.htm>. Consultada el 23 de Diciembre 2012.

[2] **CENTRO DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN AMBIENTAL DE NORTE AMÉRICA. CICEANA, A.C.** Disponible en: http://www.ciceana.org.mx/recursos/Contaminacion_del_agua.pdf. Consultada el 26 de Agosto de 2012.

[3] **LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA.** Disponible en: <http://gua30.wordpress.com/2007/11/20/441/>. Consultada el 26 d Agosto de 2012.

[4] **EI RECURSO AGUA.** Disponible en: <http://www.redaguas.unalmed.edu.co/default.php?link=recursos&sub=agua&item=index>. Consultada el 26 de Agosto de 2012.

[5] **LABORATORIO DE AGUAS-CEIAM.** Disponible en: http://ceiam.uis.edu.co/index.php?option=com_content&view=article&id=83&Itemid=174. Consultada el 26 de Agosto de 2012.

[6] **DOMENECH, XAVIER & PERAL, JOSÉ.** España: Reverté S.A. Química ambiental de sistemas terrestres. 2006. Páginas: 19-20.

[7] **EL AGUA.** Disponible en: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4090020/files/pdf/cap_1+.pdf. Consultada el 28 de Agosto de 2012.

[8] **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.

[9] **ALCALINIDAD.** Disponible en: http://gemini.udistrital.edu.co/comunidad/grupos/fluoreciencia/capitulos_fluoreciencia/calaguas_cap10.pdf. Consultada el 25 de noviembre de 2011.

[10] **ROMERO, ROJAS; JAIRÓ ALBERTO.** Escuela Colombiana de Ingeniería. Acuquímica. 1996. Páginas: 61-65, 69-73 y 93-94.

[11] **AGUA ALCALINA.** Disponible en: <http://www.dietametabolica.es/agua-alkalina.htm>. Consultada el 16 de Enero de 2012.

[12] **EATON, ANDREW D. & FRANSON MARY ANN H.** AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edición 21. U.S.A: American Public Health Association; 2005; páginas: 2-24; 2-25; 2-26; 2-37; 3-65; 4-70;

[13] **DUREZA TOTAL.** Disponible en: http://atenea.udistrital.edu.co/grupos/fluoreciencia/capitulos_fluoreciencia/calaguas_cap11.pdf. Consultada el 16 de enero de 2012.

[14] **UNA INTRODUCCIÓN A LA DUREZA DEL AGUA.** Disponible en: <http://www.itacanet.org/esp/agua/Seccion%206%20Tratamiento%20de%20agua/durezaagua/Agua%20dura.pdf>. Consultada el 16 de Enero de 2012.

[15] **AGUIRRE, LETICIA; GARCÍA, JAVIER; GARCÍA, TERESA; ILLERA, MIGUEL; JUNCADELLA, MARTA; LIZONDO, MÓNICA; LLUNCH, ANA MARÍA; MARTÍN, MARIBEL; MATEOS, BEGOÑA; OCHOA, CRISTINA; ORTEGA, MIGUEL ÁNGEL; PUJOL, MARTÍ; REIG, MARISA & TORRES, MARTA.** A.E.F.I: Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. Validación de Métodos Analíticos. 2001. Pag. 56-94.

[16] **TABLA DE DISTRIBUCIÓN F.** Disponible en: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3673.htm>. Consultada el 8 de Enero de 2013.

[17] **TABLA DE LA t DE STUDENT.** Disponible en:

http://www.uclm.es/profesorado/vrlopez/tablas_esta.pdf. Consultada el 8 de Enero de 2013.

[18] **TABLA TEST DE COCHRAN.** Disponible en: <http://faculty.washington.edu/heagerty/Books/Biostatistics/TABLES/Cochran/>. Consultada el 9 de Enero de 2012.

[19] ATOMIC WEIGHTS AND ISOTOPIC COMPOSITIONS FOR ALL ELEMENTS. Disponible en: http://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl?ele&ascii=html&isotype=some&fb_source=message. Consultada el 26 de Mayo de 2012.

[20] GARCÍA MONTOYA, MARIBEL; GIRALDO, PAULA ANDREA; MONTOYA, CARLOS HUMBERTO & MONCADA, RUBY XIOMARA. Scientia et Technica Año XVII. No. 50. Abril de 2012.

10. ANEXOS

Anexo 1. Preparación de soluciones utilizadas en los diferentes procesos de estandarización

Parámetro	Solución	Preparación
Alcalinidad total	Solución de Carbonato de Sodio(Na_2CO_3), aproximadamente 0,05N	<p>Secar entre 3 y 5 g de Na_2CO_3 a 250°C durante 4 horas, y enfriar en desecador.</p> <p>Posteriormente, pesar $2,5 \pm 0,2$ g y transferir a un balón volumétrico de 1 L.</p> <p>No debe conservarse más de una semana.</p>
	Solución de Ácido Clorhídrico (HCl), aproximadamente 0,10N	<p>Preparar una solución aproximada 0,10N de HCl; para esto se deben medir 8,3 mL de HCl concentrado, transferirlos a un balón volumétrico de 1L, y diluir hasta 1000 mL.</p> <p>Ésta solución se debe estandarizar frente a una solución de 40 mL de solución de Na_2CO_3, con unos 60 mL de agua, titulando potenciométricamente a un pH aproximado de 5.</p> <p>La normalidad de la solución se calcula así:</p> $Normalidad = \frac{(A)(B)}{(53,00)(C)}$ <p style="text-align: center;">Donde,</p> <p>A= g de Na_2CO_3, pesados en el balón de 1 L.</p> <p>B= mL de Na_2CO_3, tomados para titulación.</p> <p>C= mL de ácido empleados.</p>
	Solución de Ácido Clorhídrico (HCl), aproximadamente 0,02N	<p>Diluir 200 mL del ácido estándar 0,10N hasta 1000 mL de agua destilada.</p> <p>Ésta solución se debe estandarizar frente a una solución de 15 mL de Na_2CO_3, con unos 60 mL de agua, titulando potenciométricamente a un pH aproximado de 5.</p>

		La normalidad de la solución se calcula haciendo uso de la ecuación utilizada para determinar la normalidad del ácido de concentración 0,01 N.
Dureza cálcica	Solución de Hidróxido de Sodio (NaOH), aproximadamente 1,00N	Preparar una solución aproximadamente 1,00N de NaOH; para esto pesar alrededor de 40 g de NaOH, transferirlos a un balón volumétrico de 1 L, y diluir hasta 1000 mL.
	Solución indicadora de Murexida	Mezclar 200 mg de Murexida con 100 g de NaCl sólido.
	Solución de EDTA, aproximadamente 0,02N	Pesar 3,723 g de sal disódica de ácido de etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA) y diluir hasta 1000 mL. Estandarizar frente a la solución de CaCO ₃ .
	Solución patrón de Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	Secar 1 g de CaCO ₃ a 250°C durante 4 horas y diluir hasta 1000 mL. Posteriormente, adicionar HCl concentrado para eliminar la turbiedad de la solución.
Dureza total	Solución tampón	<ol style="list-style-type: none"> Disolver 16,9 g de Cloruro de Amonio (NH₄Cl) en 143 mL de Hidróxido de Amonio (NH₄OH) concentrado. Disolver 1,179 g de sal disódica de ácido de etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA) y 644 mg de Cloruro de Magnesio (MgCl₂.6H₂O) en 50 mL de agua destilada. Adicionar la solución 1 a la solución 2 y diluir hasta 250 mL.
	Solución indicadora de Negro de Eriocromo T	Disolver 0,5 g de sal sódica del ácido 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico (colorante) en 100 g de 2,2',2''-nitrilotrietanol (también llamado trietanolamina).
	Solución de EDTA, aproximadamente 0,02N	Pesar 3,723 g de sal disódica de ácido de etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA) y diluir hasta 1000 mL. Estandarícese frente a la solución de

		CaCO ₃ .
	Solución patrón de Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	Secar 1 g de CaCO ₃ a 250°C durante 4 horas y diluir hasta 1000 mL. Posteriormente, adicionar HCl concentrado para eliminar la turbiedad de la solución.
Cloruros	Solución indicadora de Cromato de Potasio (K ₂ CrO ₄)	Disolver 50 g de K ₂ CrO ₄ en un poco de agua destilada. Añadir solución de AgNO ₃ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Dejar reposar 12 horas, filtrar y diluir a 1L con agua destilada.
	Solución de Nitrato de Plata (AgNO ₃), aproximadamente 0,0141N	Disolver 2,395 g de AgNO ₃ en agua destilada y diluir a 1L. Estandarícese frente a NaCl.
	Solución de Cloruro de Sodio (NaCl), aproximadamente 0,0141N	Disolver 824 mg de NaCl (secado a 140°C) en agua destilada y diluir a 1000 mL.

Anexo 2. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos

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

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

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

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

✓ **Evaluación estadística de la linealidad:**

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

❖ Ecuación de la recta: En la recta de regresión $y = bx + a$, x es la concentración, y la respuesta, b el valor de la pendiente y, a el término independiente.

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

❖ Intercepto:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = \frac{\sum y - b \sum x}{n}$$

❖ Pendiente:

$$b = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2} = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

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

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

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

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

$$r = r^2$$

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

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

- ❖ **Cálculo de la varianza de la pendiente:**

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

- ❖ **Cálculo de la varianza del intercepto:**

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

✓ **Análisis de la varianza: ANOVA**

Para poder realizar un ANOVA se deben cumplir los siguientes supuestos:

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

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

Donde:

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

s_i^2 = Varianza de cada grupo.

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

En caso de que la homogeneidad no se cumpla, caben dos posibilidades:

- Si se debe a la mayor variabilidad de uno de los extremos del rango, éste se puede acortar siempre y cuando los márgenes de especificaciones lo permitan.
- Puede plantearse el análisis a otro nivel de concentraciones que favorezca una menor variabilidad.

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

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

$F_{1exp} > F_{1tablas}$ Demuestra la existencia de una pendiente distinta de 0

Los valores tabulados para F se obtienen de las tablas estadísticas de acuerdo a los grados de libertad correspondientes y a un grado de significación α normalmente igual a 0,05.

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

✓ **Test de linealidad:**

Existen varios procedimientos para verificar la linealidad:

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

$$f = \frac{y_i}{x_i}$$

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

Donde:

s_f = Desviación de los factores de respuesta.

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

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

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

La pendiente tiene que ser estadísticamente distinta de cero para un grado de significación α igual a 0,05.

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

Estos intervalos de confianza no deberían incluir el cero.

✓ **Test de proporcionalidad:**

El test de proporcionalidad permite evaluar si la recta pasa por el origen de coordenadas determinando si la variable independiente es significativamente distinta de cero.

Para llevar a cabo este test se recurre como en el caso anterior a una prueba de significación t de Student ($n-2$ grados de libertad, $\alpha=0,05$).

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

La ordenada en el origen tiene que ser estadísticamente igual a cero para el grado de significación escogido.

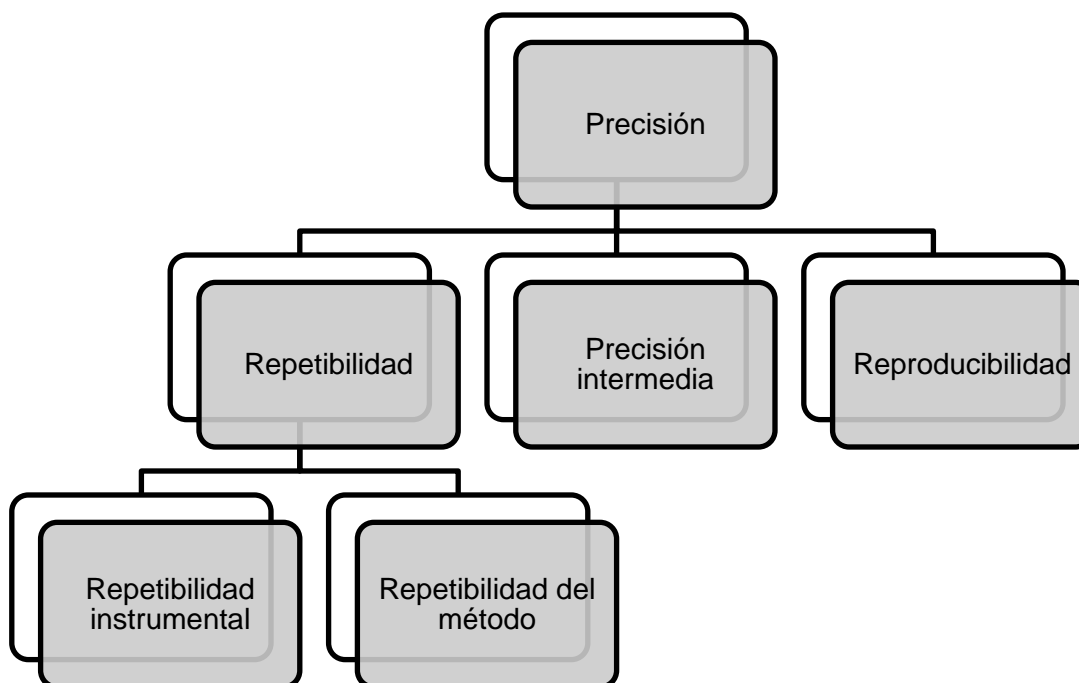
En los intervalos de confianza ($a \pm t * s_a$) debe estar incluido el cero.

Anexo 3. Evaluación del intervalo de respuesta lineal, de la linealidad y de la sensibilidad de los métodos titulométricos

La precisión expresa el grado de concordancia (grado de dispersión) entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea.

El objetivo del estudio de la precisión es conocer la variabilidad del método de ensayo. Esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. Como consecuencia de la existencia de estos errores, los análisis efectuados sobre muestras idénticas, en las mismas circunstancias, no conducen generalmente a resultados idénticos. Los factores susceptibles a influir sobre los resultados de un ensayo no pueden ser siempre controlados (analista, equipo instrumental, reactivos, tiempo, etc.) de aquí la importancia del estudio de la precisión.

La precisión engloba diferentes tipos de estudios.



- ❖ Repetibilidad: Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista con los mismos aparatos y reactivos, etc.) en un mismo laboratorio y en un periodo de tiempo corto.

La repetibilidad se expresa matemáticamente por el coeficiente de variación de una serie de medidas.

Uno de los factores que más pueden influir en la repetibilidad del método de análisis es la concentración del analito, ya que la desviación estándar de las respuestas obtenidas aumenta al disminuir la concentración del analito. Por ejemplo, cuando se trabaja a concentraciones altas se aceptan valores de coeficientes de variación más bajos que cuando se trabaja a concentraciones más bajas.

La estimación de la repetibilidad del instrumento se realiza con el cálculo del coeficiente de variación de las respuestas obtenidas.

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

$$\bar{x} \pm t * s \text{ Resultados individuales}$$

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

Donde:

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

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

n = Número de análisis.

s = Desviación estándar.

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

Estas condiciones operativas y ambientales diferentes pueden ser:

- Humedad y temperatura ambiental diferente.

- Analistas con diferente experiencia.
- Instrumentos de características diferentes.
- Variaciones de condiciones instrumentales.
- Equipos de diferente antigüedad.
- Disolventes y reactivos de diferente calidad.

En resumen, la precisión de un método analítico se expresa generalmente como el coeficiente de variación (*CV*) de una serie de medidas y se calcula matemáticamente de la siguiente manera:

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

Donde:

s = Desviación estándar.

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

Anexo 4. Evaluación de la exactitud de los métodos titulométricos

La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado.

No deben confundirse exactitud y precisión. La precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que está el valor verdadero. Se pueden tener mediciones muy precisas, pero poco exactas; sin embargo, para que un método sea exacto se requiere un cierto grado de precisión.

La exactitud debe demostrarse en todo el rango especificado para el método analítico. Se recomiendan un mínimo de 9 determinaciones sobre 3 niveles de concentración del analito que cubran el rango especificado, por ejemplo 3 determinaciones en cada uno de los 3 niveles de concentración, que podrían ser la concentración central y las concentraciones en los extremos del rango.

La exactitud se expresará como porcentaje de recuperación en la valoración de una cantidad conocida de analito añadida sobre la muestra.

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

Teniendo en cuenta que:

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

Por tanto,

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

Donde:

V_{exp} = Valor experimental.

V_{teo} = Valor teórico.

V_{MR} = Volumen muestra real.

C_{MR} = Concentración muestra real.

V_P = Volumen patrón.

C_P = Concentración patrón.

V_F = Volumen final de la solución.

C_F = Concentración final que equivale al valor teórico.

✓ **Método de adición de patrón:**

Se añaden sobre una o varias muestras cantidades conocidas de un analito patrón a 3 niveles de concentración dentro del rango a estudiar. Se realizan como mínimo 3 réplicas para cada nivel y se analizan las muestras adicionadas y no adicionadas según el método analítico calculando finalmente la recuperación.

Para confirmar que la recuperación ha sido satisfactoria se aplica un test de t, el cual es:

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

Donde:

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

n = Número de muestras.

CV = Coeficiente de variación de la precisión intermedia.

No siempre se obtienen valores de recuperación cercanos al 100%, ya que ésta depende de la matriz de la muestra, de la efectividad del método de preparación y extracción y de la concentración del analito.

La desviación de la exactitud por exceso se produce cuando existen interferencias y la selectividad del método no es la adecuada, entonces se obtienen resultados superiores al valor verdadero. En este caso, si es posible, se deberían modificar las condiciones del método para optimizar la selectividad o bien cambiar a otro alternativo que sea selectivo.

La desviación de la exactitud por defecto suele producirse cuando la matriz de la muestra es compleja y la extracción del analito requiere varios pasos obteniéndose recuperaciones más bajas.

Anexo 5. Evaluación de los límites de detección y cuantificación de los métodos titulométricos

Se entiende por límite de cuantificación (LC) de un método analítico, la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales descritas, con adecuada precisión y exactitud; y por límite de detección (LD) la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.

El límite de cuantificación es por tanto un término cuantitativo mientras que el límite de detección es sólo cualitativo.

No deben confundirse estos términos con otro al que normalmente se asocian, la sensibilidad, puesto que ésta es la capacidad de un método de análisis para discriminar pequeñas diferencias en concentración o masa del analito. En términos prácticos, la sensibilidad es la pendiente de la curva de calibración obtenida al representar la respuesta frente a la concentración. Por tanto:

$$C_L = \overline{Y}_{bl} \pm K s_{bl} \quad (15)$$

Donde:

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

\overline{Y}_{bl} = Promedio correspondiente a la señal del blanco.

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

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

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

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

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

Donde:

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

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

Anexo 6. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$					
Alcalinidad (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
250	12,84	3210	62500	164,87	0,05
	12,84	3210	62500	164,87	0,05
	12,82	3205	62500	164,35	0,05
200	10,10	2020	40000	102,01	0,05
	10,20	2040	40000	104,04	0,05
	10,18	2036	40000	103,63	0,05
100	5,16	516	10000	26,63	0,05
	5,16	516	10000	26,63	0,05
	5,16	516	10000	26,63	0,05
75	4,00	300	5625	16,00	0,05
	3,98	298,50	5625	15,84	0,05
	3,98	298,50	5625	15,84	0,05
50	2,68	134	2500	7,18	0,05
	2,66	133	2500	7,08	0,05
	2,64	132	2500	6,97	0,05
25	1,38	34,50	625	1,90	0,06
	1,38	34,50	625	1,90	0,06
	1,40	35	625	1,96	0,06

Anexo 7. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico

N°	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Alcalinidades	
	V _{muestra} = 25 mL	
	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
1	2,68	107,20
2	2,68	107,20
3	2,70	108,00
4	2,70	108,00
5	2,68	107,20
6	2,70	108,00
7	2,70	108,00
8	2,70	108,00
9	2,68	107,20
10	2,68	107,20
11	2,70	108,00
12	2,68	107,20

Anexo 8. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico

Precisión del sistema instrumental								
Día	Precisión intermedia del sistema							
	Alcalinidades							
	$V_{\text{muestra}} = 200 \text{ mL}$				$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$		$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	
	$5 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$				$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$		$250 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	
	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_{final} (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$
1	1,18	1,28	2,46	5,40	2,72	108,80	6,74	269,60
2	1,16	1,26	2,42	5,30	2,72	108,80	6,74	269,60
3	1,22	1,38	2,60	5,30	2,72	108,80	6,78	271,20
4	1,18	1,32	2,50	5,20	2,70	108,00	6,78	271,20
5	1,24	1,38	2,62	5,50	2,70	108,00	6,76	270,40
6	1,20	1,32	2,52	5,40	2,72	108,80	6,76	270,40
7	1,20	1,34	2,54	5,30	2,68	107,20	6,78	271,20
8	1,30	1,50	2,80	5,50	2,70	108,00	6,78	271,20
9	1,12	1,30	2,42	4,70	2,68	107,20	6,78	271,20
10	1,18	1,32	2,50	5,20	2,66	106,40	6,78	271,20
11	1,16	1,26	2,42	5,30	2,70	108,00	6,80	272,00
12	1,30	1,50	2,80	5,50	2,68	106,40	6,80	272,00

Anexo 9. Resultados de la precisión del método en la determinación de alcalinidad total por el método titulométrico

Precisión del método								
N°	Repetibilidad del método							
	Alcalinidades							
	V _{muestra} = 200 mL				V _{muestra} = 25mL		V _{muestra} = 25mL	
	5 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$				100 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		250 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V _{final} (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$
1	1,30	1,50	2,80	5,50	2,72	108,80	6,78	271,20
2	1,22	1,38	2,60	5,30	2,70	108,00	6,80	272,00
3	1,20	1,32	2,52	5,40	2,72	108,80	6,78	271,20
4	1,16	1,26	2,42	5,30	2,72	108,80	6,78	271,20
5	1,18	1,32	2,50	5,20	2,72	108,80	6,78	271,20
6	1,18	1,28	2,46	5,40	2,70	108,00	6,78	271,20
7	1,20	1,34	2,54	5,30	2,68	107,20	6,78	271,20
8	1,30	1,50	2,80	5,50	2,72	108,80	6,78	271,20
9	1,16	1,26	2,42	5,30	2,72	108,80	6,80	272,00
10	1,12	1,30	2,42	4,70	2,70	108,00	6,80	272,00
11	1,18	1,32	2,50	5,20	2,72	108,80	6,78	271,20
12	1,24	1,38	2,62	5,50	2,72	108,80	6,78	271,20

Anexo 10. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la alcalinidad total por el método titulométrico

Exactitud del método						
Alcalinidades						
$5 \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	
1	2,12	42,40	23,70	2,32	23,20	97,89
2	2,06	41,20	23,10	2,30	23,00	99,57
3	2,04	40,80	22,90	2,28	22,80	99,56
4	2,02	40,40	22,70	2,30	23,00	101,32
5	2,08	41,60	23,30	2,30	23,00	98,71
6	2,04	40,80	22,90	2,32	23,20	101,31
7	2,04	40,80	22,90	2,34	23,40	102,18
8	2,06	41,20	23,10	2,34	23,40	101,30
9	2,10	42,00	23,50	2,38	23,80	101,28
10	2,04	40,80	22,90	2,30	23,00	100,44
11	2,04	40,80	22,90	2,30	23,00	100,44
12	2,06	41,20	23,10	2,30	23,00	99,57
$100 \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	
1	3,56	71,20	85,60	8,58	85,80	100,23
2	3,58	71,60	85,80	8,64	86,40	100,70
3	3,56	71,20	85,60	8,66	86,60	101,17
4	3,56	71,20	85,60	8,58	85,80	100,23
5	3,54	70,80	85,40	8,40	84,00	98,36
6	3,58	71,60	85,80	8,66	86,60	100,93
7	3,56	71,20	85,60	8,60	86,00	100,47

8	3,56	71,20	85,60	8,60	86,00	100,47
9	3,58	71,60	85,80	8,62	86,20	100,47
10	3,54	70,80	85,40	8,40	84,00	98,36
11	3,60	72,00	86,00	8,64	86,40	100,47
12	3,58	71,60	85,80	8,70	87,00	101,40
250 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + Estándar		%R
	V (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Alcalinidad $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	V _{exp} (mL)	Alcalinidad $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
1	2,12	42,40	146,50	15,00	150,00	102,39
2	2,06	41,20	145,60	14,40	144,00	98,90
3	2,04	40,80	145,40	14,42	144,20	99,17
4	2,02	40,40	145,20	14,62	146,20	100,69
5	2,08	41,60	145,80	14,50	145,00	99,45
6	2,04	40,80	145,40	14,44	144,40	99,31
7	2,04	40,80	145,40	14,40	144,00	99,04
8	2,06	41,20	145,60	14,36	143,60	98,63
9	2,10	42,00	146,00	14,50	145,00	99,32
10	2,04	40,80	145,40	14,36	143,60	98,76
11	2,04	40,80	145,40	14,40	144,00	99,04
12	2,06	41,20	145,60	14,46	144,60	99,31

Anexo 11. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

V_{muestra} = 25 mL	
Experimento	Volumen (mL)
1	0,12
2	0,12
3	0,12
4	0,12
5	0,12
6	0,12
7	0,12
8	0,10
9	0,12
10	0,10
11	0,10
12	0,10

Anexo 12. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 200 \text{ mL}$										
Alcalinidad (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)			Volumen promedio (mL)			xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
	V_1	V_2	V_{final}	V_{prom1}	V_{prom2}	$V_{\text{promfinal}}$				
20	4,06	4,10	8,16	4,05	4,11	8,15	163,20	400	66,59	0,41
	4	4,10	8,10				162		65,61	
	4,08	4,12	8,20				164		67,24	
10	2,34	2,54	4,88	2,31	2,47	4,79	48,80	100	23,81	0,49
	2,30	2,44	4,74				47,40		22,47	
	2,30	2,44	4,74				47,40		22,47	
5	1,06	1,20	2,26	1,05	1,18	2,23	11,30	25	5,11	0,45
	1,04	1,16	2,20				11		4,84	
	1,04	1,18	2,22				11,10		4,93	
3	0,70	0,84	1,54	0,73	0,87	1,60	4,62	9	2,37	0,51
	0,74	0,88	1,62				4,86		2,62	
	0,74	0,90	1,64				4,92		2,69	

2	0,54 0,66 0,54	0,64 0,90 0,66	1,18 1,56 1,20	0,58	0,73	1,31	2,36 3,12 2,40	4	1,39 2,43 1,44	0,59 0,78 0,60
1	0,38 0,36 0,38	0,58 0,50 0,58	0,96 0,86 0,96	0,37	0,55	0,93	0,96 0,86 0,96	1	0,92 0,74 0,92	0,96 0,86 0,96

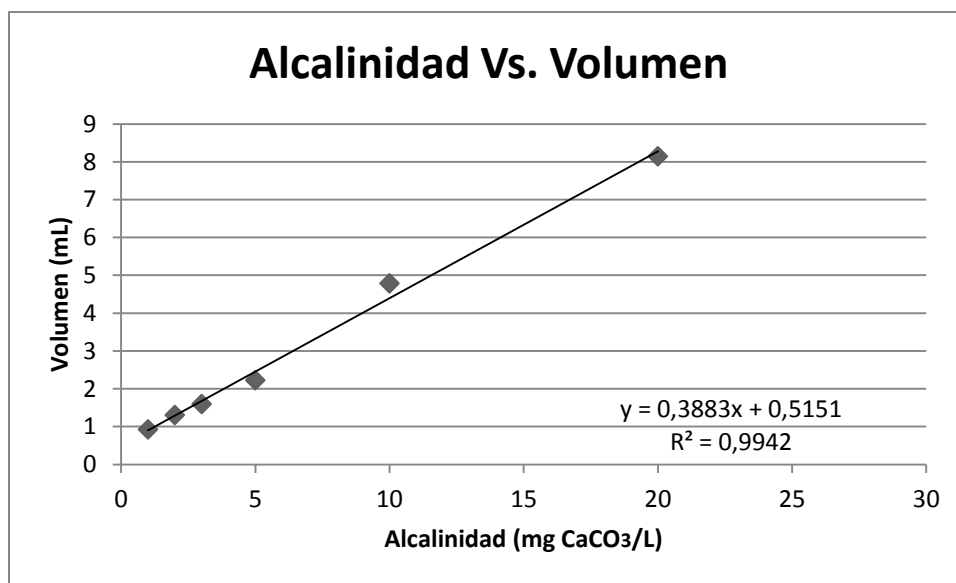
Anexo 13. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Alcalinidad (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
20	8,15	0,05	0,61	0,41
10	4,79	0,08	1,67	0,48
5	2,23	0,03	1,35	0,44
3	1,60	0,05	3,75	0,53
2	1,31	0,21	16,03	0,66
1	0,93	0,06	6,45	0,93

Anexo 14. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,3883x + 0,5151$	$y=bx + a$
Pendiente	0,3883	-
Intercepto	0,5151	.
Coefficiente de correlación (r)	0,9971	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9942	$\geq 0,9900$

Anexo 15. Curva de calibración para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico



Anexo 16. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	39,02	39,02	679,92	7,71
Error	4	0,23	0,06		
Total	5	39,25			

Anexo 17. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,07	-
Varianza de la pendiente	0,02	-
Varianza relativa de la pendiente	5,15	<2%
Prueba estadística de la pendiente	19,42	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	0,3883 ± 0,04	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,57	
Varianza de los factores de respuesta	0,19	
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	33,33%	≤5%

Anexo 18. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la alcalinidad total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,07	-
Varianza del intercepto	0,16	-
Varianza relativa del intercepto	31,06	<2%
Prueba estadística del intercepto	3,22	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	0,5151 ± 0,28	

Anexo 19. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$					
Dureza cálcica (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	Xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	12,55	6275	250000	157,50	0,03
	12,55	6275		157,50	0,03
	12,55	6275		157,50	0,03
250	6,25	1562,50	62500	39,06	0,03
	6,30	1575		39,69	0,03
	6,30	1575		39,69	0,03
100	2,70	270	10000	7,29	0,03
	2,55	255		6,50	0,03
	2,60	260		6,76	0,03
50	1,30	65	2500	1,69	0,03
	1,25	62,50		1,56	0,03
	1,30	65		1,69	0,03
25	0,65	16,25	625	0,42	0,03
	0,65	16,25		0,42	0,03
	0,65	16,25		0,42	0,03
20	0,55	11	400	0,30	0,03
	0,55	11		0,30	0,03
	0,55	11		0,30	0,03
10	0,25	2,50	100	0,06	0,03
	0,25	2,50		0,06	0,03
	0,25	2,50		0,06	0,03

Anexo 20. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico

N°	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Dureza cálcica	
	V _{muestra} = 25 mL	
	100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
1	2,55	102,00
2	2,60	104,00
3	2,60	104,00
4	2,60	104,00
5	2,60	104,00
6	2,55	102,00
7	2,60	104,00
8	2,55	102,00
9	2,55	102,00
10	2,60	104,00
11	2,55	102,00
12	2,60	104,00

Anexo 21. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico

Precisión del sistema instrumental						
Día	Precisión intermedia del sistema					
	Dureza cálcica					
	V _{muestra} = 250mL		V _{muestra} = 25mL		V _{muestra} = 25mL	
	5 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
1	1,30	5,20	2,75	110,00	12,40	496,00
2	1,25	5,00	2,55	102,00	12,55	502,00
3	1,35	5,40	2,60	104,00	12,55	502,00
4	1,35	5,40	2,55	102,00	12,55	502,00
5	1,30	5,20	2,55	102,00	12,50	500,00
6	1,30	5,20	2,60	104,00	12,60	504,00
7	1,35	5,40	2,60	104,00	12,55	502,00
8	1,30	5,20	2,60	104,00	12,55	502,00
9	1,35	5,40	2,60	104,00	12,55	502,00
10	1,35	5,40	2,60	104,00	12,70	508,00
11	1,35	5,40	2,55	102,00	12,40	496,00
12	1,30	5,20	2,55	102,00	12,60	504,00

Anexo 22. Resultados de la precisión del método en la determinación de dureza cálcica por el método titulométrico

Precisión del método						
N°	Repetibilidad del método					
	Dureza cálcica					
	V _{muestra} = 250mL		V _{muestra} = 25mL		V _{muestra} = 25mL	
	5 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$
1	1,30	5,20	2,55	102,00	12,55	502,00
2	1,35	5,40	2,55	102,00	12,60	504,00
3	1,30	5,20	2,55	102,00	12,55	502,00
4	1,30	5,20	2,60	104,00	12,55	502,00
5	1,35	5,40	2,55	102,00	12,55	502,00
6	1,30	5,20	2,60	104,00	12,60	504,00
7	1,35	5,40	2,55	102,00	12,55	502,00
8	1,30	5,20	2,60	104,00	12,55	502,00
9	1,30	5,20	2,60	104,00	12,60	504,00
10	1,30	5,20	2,55	102,00	12,55	502,00
11	1,30	5,20	2,55	102,00	12,55	502,00
12	1,35	5,40	2,55	102,00	12,60	504,00

Anexo 23. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la dureza cálcica por el método titulométrico

Exactitud del método						
Dureza cálcica						
$5 \left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	
1	0,80	32,00	18,50	1,90	19,00	102,70
2	0,85	34,00	19,50	1,95	19,50	100,00
3	0,80	32,00	18,50	1,90	19,00	102,70
4	0,85	34,00	19,50	1,85	18,50	94,87
5	0,85	34,00	19,50	1,90	19,00	97,44
6	0,80	32,00	18,50	1,85	18,50	100,00
7	0,85	34,00	19,50	1,90	19,00	97,44
8	0,80	32,00	18,50	1,85	18,50	100,00
9	0,80	32,00	18,50	1,80	18,00	97,30
10	0,85	34,00	19,50	1,85	18,50	100,00
11	0,85	34,00	19,50	1,80	18,00	97,44
12	0,85	34,00	19,50	1,80	18,00	97,44
$100 \left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg CaCO_3}{L} \right)$	
1	0,80	32,00	66,00	6,65	66,50	100,76
2	0,85	34,00	67,00	6,65	66,50	99,25
3	0,80	32,00	66,00	6,65	66,50	100,76
4	0,85	34,00	67,00	6,75	67,50	100,75
5	0,85	34,00	67,00	6,75	67,50	100,75

6	0,80	32,00	66,00	6,60	66,00	100,00
7	0,85	34,00	67,00	6,60	66,00	98,51
8	0,80	32,00	66,00	6,70	67,00	101,52
9	0,80	32,00	66,00	6,80	68,00	103,03
10	0,85	34,00	67,00	6,70	67,00	100,00
11	0,85	34,00	67,00	6,70	67,00	100,00
12	0,85	34,00	67,00	6,75	67,50	100,75
500 $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + Estándar		%R
	V (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	V _{exp} (mL)	Dureza cálcica $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	
1	0,80	32,00	266,00	26,90	269,00	101,13
2	0,85	34,00	267,00	26,60	266,00	99,63
3	0,80	32,00	266,00	26,95	269,50	101,32
4	0,85	34,00	267,00	26,45	264,50	99,06
5	0,85	34,00	267,00	26,55	265,50	99,44
6	0,80	32,00	266,00	25,85	258,50	97,18
7	0,85	34,00	267,00	26,10	261,00	97,75
8	0,80	32,00	266,00	26,35	263,50	99,06
9	0,80	32,00	266,00	26,60	266,00	100,00
10	0,85	34,00	267,00	26,50	265,00	99,25
11	0,85	34,00	267,00	26,35	263,50	98,69
12	0,85	34,00	267,00	26,70	267,00	100,00

Anexo 24. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

V_{muestra} = 25 mL	
Experimento	Volumen (mL)
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
5	0,00
6	0,00
7	0,00
8	0,00
9	0,00
10	0,00
11	0,00
12	0,00

Anexo 25. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 250 \text{ mL}$						
Dureza cálcica (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	Volumen promedio (mL)	xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
5,00	1,30	1,30	6,50	25,00	1,69	0,26
	1,30		6,50		1,69	0,26
	1,30		6,50		1,69	0,26
4,80	1,25	1,25	6,00	23,04	1,56	0,26
	1,25		6,00		1,56	0,26
	1,25		6,00		1,56	0,26
4,00	1,00	1,00	4,00	16,00	1,00	0,25
	1,00		4,00		1,00	0,25
	1,00		4,00		1,00	0,25
3,80	0,95	0,95	3,61	14,44	0,90	0,25
	0,95		3,61		0,90	0,25
	0,95		3,61		0,90	0,25

3,00	0,80 0,80 0,80	0,80	2,40 2,40 2,40	9,00	0,64 0,64 0,64	0,27 0,27 0,27
2,00	0,50 0,55 0,55	0,53	1,00 1,10 1,10	4,00	0,25 0,30 0,30	0,25 0,28 0,28

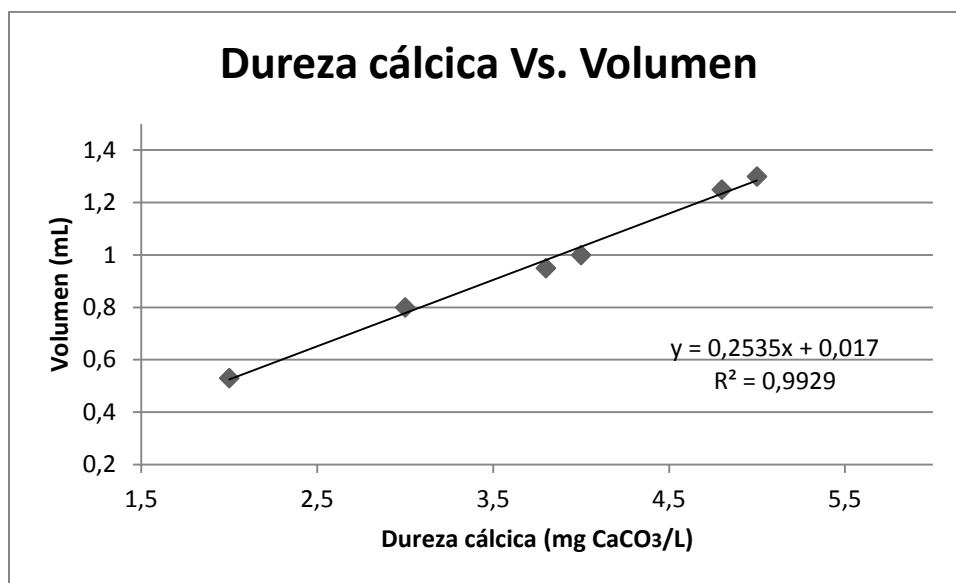
Anexo 26. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Dureza cálcica (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
5,00	1,30	0,00	0,00	0,26
4,80	1,25	0,00	0,00	0,26
4,00	1,00	0,00	0,00	0,25
3,80	0,95	0,00	0,00	0,25
3,00	0,80	0,00	0,00	0,27
2,00	0,53	0,03	5,66	0,27

Anexo 27. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,2535x + 0,017$	$y = bx + a$
Pendiente	0,2535	-
Intercepto	0,017	.
Coefficiente de correlación (r)	0,9964	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9929	$\geq 0,9900$

Anexo 28. Curva de calibración para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico



Anexo 29. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	0,41	0,41	558,39	0,004
Error	4	0,003	0,0007		
Total	5	0,41			

Anexo 30. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,04	-
Varianza de la pendiente	$2,61 \times 10^{-4}$	-
Varianza relativa de la pendiente	0,10	<2%
Prueba estadística de la pendiente	971,26	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,2535 \pm 5,56 \times 10^{-4}$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,26	
Varianza de los factores de respuesta	0,01	
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	3,85	$\leq 5\%$

Anexo 31. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la dureza cálcica en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,04	-
Varianza del intercepto	$2,53 \times 10^{-2}$	-
Varianza relativa del intercepto	148,82	<2%
Prueba estadística del intercepto	0,67	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,017 \pm 0,05$	

Anexo 32. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$					
Dureza total (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	Xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	12,60	6300	250000	158,76	0,03
	12,65	6325		160,02	0,03
	12,65	6325		160,02	0,03
250	6,40	1600	62500	40,96	0,03
	6,40	1600		40,96	0,03
	6,40	1600		40,96	0,03
100	2,70	270	10000	7,29	0,03
	2,70	270		7,29	0,03
	2,70	270		7,29	0,03
50	1,35	67,50	2500	1,82	0,03
	1,30	65,00		1,69	0,03
	1,30	65,00		1,69	0,03
25	0,65	16,25	625	0,42	0,03
	0,65	16,25		0,42	0,03
	0,65	16,25		0,42	0,03
20	0,55	11	400	0,30	0,03
	0,50	10		0,25	0,03
	0,55	11		0,30	0,03
10	0,30	3	100	0,09	0,03
	0,30	3		0,09	0,03
	0,25	2,50		0,06	0,03

Anexo 33. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza total por el método titulométrico

N°	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Dureza total	
	$V_{\text{muestra}} = 25 \text{ mL}$	
	$100 \left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$	
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} \right)$
1	2,75	110,00
2	2,75	110,00
3	2,70	108,00
4	2,70	108,00
5	2,75	110,00
6	2,70	108,00
7	2,70	108,00
8	2,75	110,00
9	2,70	108,00
10	2,75	110,00
11	2,70	108,00
12	2,70	108,00

Anexo 34. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de dureza total por el método titulométrico

Precisión del sistema instrumental						
Día	Precisión intermedia del sistema					
	Dureza total					
	V _{muestra} = 250mL		V _{muestra} = 25mL		V _{muestra} = 25mL	
	5 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$
1	1,30	5,20	2,75	110,00	12,05	482,00
2	1,35	5,40	2,75	110,00	12,30	492,00
3	1,35	5,40	2,75	110,00	12,45	498,00
4	1,30	5,20	2,75	110,00	12,55	502,00
5	1,30	5,20	2,75	110,00	12,55	502,00
6	1,35	5,40	2,75	110,00	12,60	504,00
7	1,30	5,20	2,75	110,00	13,00	520,00
8	1,35	5,40	2,75	110,00	12,80	512,00
9	1,35	5,40	2,75	110,00	13,05	522,00
10	1,35	5,40	2,70	108,00	12,80	512,00
11	1,35	5,40	2,70	108,00	12,70	508,00
12	1,30	5,20	2,70	108,00	12,70	508,00

Anexo 35. Resultados de la precisión del método en la determinación de dureza total por el método titulométrico

Precisión del método						
N°	Repetibilidad del método					
	Dureza total					
	V _{muestra} = 250mL		V _{muestra} = 25mL		V _{muestra} = 25mL	
	5 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$
1	1,30	5,20	2,75	110,00	12,55	502,00
2	1,30	5,20	2,75	110,00	12,55	502,00
3	1,35	5,40	2,75	110,00	12,60	504,00
4	1,35	5,40	2,75	110,00	12,55	502,00
5	1,35	5,40	2,70	108,00	12,70	508,00
6	1,30	5,20	2,75	110,00	12,70	508,00
7	1,35	5,40	2,75	110,00	12,60	504,00
8	1,30	5,20	2,75	110,00	12,55	502,00
9	1,30	5,20	2,70	108,00	12,70	508,00
10	1,35	5,40	2,70	108,00	12,55	502,00
11	1,30	5,20	2,75	110,00	12,60	504,00
12	1,30	5,20	2,75	110,00	12,70	508,00

Anexo 36. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la dureza total por el método titulométrico

Exactitud del método						
Dureza total						
$5 \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	
1	1,15	23,00	14,00	1,45	14,50	103,57
2	1,60	32,00	18,50	1,85	18,50	100,00
3	1,15	23,00	14,00	1,40	14,00	100,00
4	3,35	67,00	36,00	3,65	36,50	101,39
5	0,85	17,00	11,00	1,10	11,00	100,00
6	1,10	22,00	13,50	1,35	13,50	100,00
7	0,80	16,00	10,50	1,05	10,50	100,00
8	1,15	23,00	14,00	1,45	14,50	103,57
9	1,30	26,00	15,50	1,60	16,00	103,23
10	1,00	20,00	12,50	1,25	12,50	100,00
11	2,95	59,00	32,00	3,25	32,50	101,56
12	0,30	6,00	5,50	0,50	5,00	90,91
$100 \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right)$	
1	2,05	82,00	91,00	9,00	90,00	98,90
2	2,30	92,00	96,00	9,50	95,00	98,96
3	2,20	88,00	94,00	9,20	92,00	97,87
4	2,25	90,00	95,00	9,35	93,50	98,42
5	2,15	86,00	93,00	9,15	91,50	98,39
6	1,90	76,00	88,00	8,75	87,50	99,43

7	1,20	48,00	74,00	7,60	76,00	102,70
8	1,90	76,00	88,00	8,70	87,00	98,86
9	0,35	14,00	57,00	5,70	57,00	100,00
10	0,35	14,00	57,00	5,45	54,50	95,61
11	2,60	104,00	102,00	10,25	102,50	100,49
12	2,40	96,00	98,00	9,80	98,00	100,00
500 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + Estándar		%R
	V (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	V _{exp} (mL)	Dureza total $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
1	2,05	82,00	291,00	29,10	291,00	100,00
2	2,30	92,00	296,00	29,55	295,50	99,83
3	2,20	88,00	294,00	29,30	293,00	99,66
4	2,25	90,00	295,00	29,50	295,00	100,00
5	2,15	86,00	293,00	29,30	293,00	100,00
6	1,20	24,00	262,00	26,30	263,00	100,38
7	2,60	104,00	302,00	26,80	268,00	88,74
8	1,90	76,00	288,00	25,70	257,00	89,24
9	0,35	14,00	257,00	25,65	256,50	99,81
10	2,70	54,00	277,00	27,90	279,00	100,72
11	2,60	104,00	302,00	30,00	300,00	99,34
12	2,40	96,00	298,00	30,00	300,00	100,67

Anexo 37. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

V_{muestra} = 25 mL	
Experimento	Volumen (mL)
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
5	0,00
6	0,00
7	0,00
8	0,00
9	0,00
10	0,00
11	0,00
12	0,00

Anexo 38. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 250 \text{ mL}$						
Dureza total (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	Volumen promedio (mL)	xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
5,00	1,30	1,30	6,50	25,00	1,69	0,26
	1,30		6,50		1,69	0,26
	1,30		6,50		1,69	0,26
4,80	1,20	1,20	5,76	23,04	1,44	0,30
	1,20		5,76		1,44	0,30
	1,20		5,76		1,44	0,30
4,00	1,00	1,00	4,00	16,00	1,00	0,25
	1,00		4,00		1,00	0,25
	1,00		4,00		1,00	0,25
3,80	0,95	0,95	3,61	14,44	0,90	0,25
	0,95		3,61		0,90	0,25
	0,95		3,61		0,90	0,25

3,00	0,85 0,85 0,85	0,85	2,55 2,55 2,55	9,00	0,72 0,72 0,72	0,28 0,28 0,28
2,00	0,60 0,60 0,60	0,60	1,20 1,20 1,20	4,00	0,36 0,36 0,36	0,30 0,30 0,30

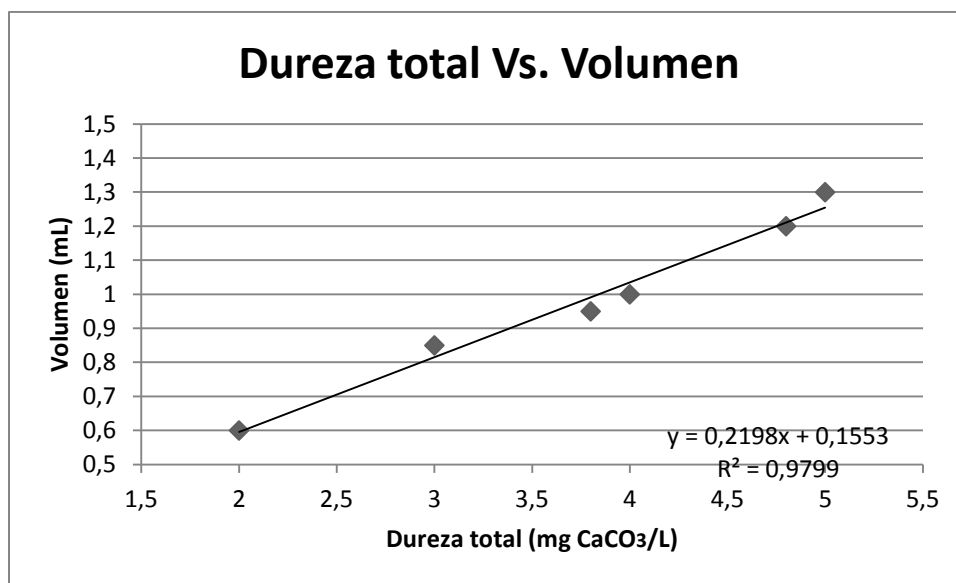
Anexo 39. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Dureza total (x) $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
5,00	1,30	0,00	0,00	0,26
4,80	1,20	0,00	0,00	0,30
4,00	1,00	0,00	0,00	0,25
3,80	0,95	0,00	0,00	0,25
3,00	0,85	0,00	0,00	0,28
2,00	0,60	0,00	0,00	0,30

Anexo 40. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y=0,2198x + 0,1553$	$y=bx + a$
Pendiente	0,2198	-
Intercepto	0,1553	.
Coefficiente de correlación (r)	0,9899	$\geq 0,9950$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9799	$\geq 0,9900$

Anexo 41. Curva de calibración para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico



Anexo 42. Resultados del análisis de varianza para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	0,31	0,31	194,91	0,004
Error	4	0,006	0,002		
Total	5	0,32			

Anexo 43. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,02	-
Varianza de la pendiente	$8,99 \times 10^{-3}$	-
Varianza relativa de la pendiente	4,09	<2%
Prueba estadística de la pendiente	24,45	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,2198 \pm 0,02$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,27	
Varianza de los factores de respuesta	0,02	
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	7,41	$\leq 5\%$

Anexo 44. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de la dureza total en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,02	-
Varianza del intercepto	$1,23 \times 10^{-3}$	-
Varianza relativa del intercepto	0,79	<2%
Prueba estadística del intercepto	126,26	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	$0,1553 \pm 0,03$	

Anexo 45. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$						
Cloruros (x) $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{L}\right)$	Volumen (y) (mL)	Volumen promedio (mL)	xy	x²	y²	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
500	52,30	52,45	26150	250000	2735,29	0,10
	52,35		26175		2740,52	0,10
	52,70		26350		2777,29	0,11
250	26,80	26,85	6700	62500	718,24	0,11
	26,80		6700		718,24	0,11
	26,95		6737,50		726,30	0,11
100	11,60	11,45	1160	10000	134,56	0,12
	11,35		1135		128,82	0,11
	11,40		1140		129,96	0,11
50	6,20	6,22	310	2500	38,44	0,12
	6,35		317,50		40,32	0,13
	6,10		305,00		37,21	0,12

30	4,10 4,00 4,00	4,03	123 120 120	900	16,81 16 16	0,14 0,13 0,13
20	2,95 3,00 3,00	2,98	59 60 60	400	8,53 9 9	0,15 0,15 0,15

Anexo 46. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de cloruros por el método titulométrico

N°	Precisión del sistema instrumental	
	Repetibilidad del sistema	
	Cloruros	
	V _{muestra} = 50mL	
	100 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$
1	11,00	102,07
2	11,00	102,07
3	11,10	103,07
4	11,20	104,07
5	11,00	102,07
6	11,10	103,07
7	11,20	104,07
8	11,20	104,07
9	11,10	103,07
10	11,00	102,07
11	11,20	104,07
12	11,10	103,07

Anexo 47. Resultados de la precisión del sistema instrumental en la determinación de cloruros por el método titulométrico

Precisión del sistema instrumental						
Día	Precisión intermedia del sistema					
	Cloruros					
	V _{muestra} = 50mL		V _{muestra} = 50mL		V _{muestra} = 50mL	
	5 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg CaCO_3}{L}\right)$	
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$
1	1,25	4,63	11,10	103,07	52,30	514,94
2	1,30	5,13	11,20	104,07	52,40	515,94
3	1,30	5,13	11,30	105,07	52,40	515,94
4	1,30	5,13	11,10	103,07	52,20	513,94
5	1,25	4,63	11,10	103,07	52,65	518,44
6	1,30	5,13	11,00	102,07	52,60	517,94
7	1,30	5,13	11,05	102,57	52,40	515,94
8	1,30	5,13	11,00	102,07	52,30	514,94
9	1,30	5,13	11,00	102,07	52,30	514,94
10	1,30	5,13	11,00	102,07	52,30	514,94
11	1,25	4,63	11,10	103,07	52,35	515,44
12	1,30	5,13	11,05	102,57	52,30	514,94

Anexo 48. Resultados de la precisión del método en la determinación de cloruros por el método titulométrico

Precisión del método						
N°	Repetibilidad del método					
	Cloruros					
	V _{muestra} = 50mL		V _{muestra} = 50mL		V _{muestra} = 50mL	
	5 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$		100 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$		500 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$
1	1,30	5,13	11,00	102,07	52,30	514,94
2	1,30	5,13	11,00	102,07	52,30	514,94
3	1,30	5,13	11,00	102,07	52,35	515,44
4	1,30	5,13	11,05	102,57	52,30	514,94
5	1,30	5,13	11,00	102,07	52,20	513,94
6	1,30	5,13	11,10	103,07	52,30	514,94
7	1,30	5,13	11,00	102,07	52,35	515,44
8	1,25	4,63	11,05	102,57	52,30	514,94
9	1,30	5,13	11,10	103,07	52,30	514,94
10	1,25	4,63	11,10	103,07	52,30	514,94
11	1,30	5,13	11,00	102,07	52,35	515,44
12	1,30	5,13	11,05	102,57	52,20	513,94

Anexo 49. Resultados de la exactitud del método en la determinación de la cloruros por el método titulométrico

Exactitud del método						
Cloruros						
$5 \left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	
1	5,85	50,94	27,97	6,25	27,49	98,28
2	3,20	24,26	14,63	3,80	14,90	101,85
3	0,80	0,10	2,55	1,30	2,57	100,78
4	6,25	54,97	29,99	6,60	29,25	97,53
5	10,70	99,77	52,39	11,00	51,40	98,11
6	4,25	34,83	19,92	4,75	19,93	100,01
7	1,65	8,66	6,83	2,15	6,85	100,29
8	5,60	48,43	26,72	5,95	25,97	97,19
9	3,30	25,27	15,14	3,75	14,90	98,41
10	1,55	7,60	6,30	2,05	6,34	100,63
11	1,80	10,17	7,59	2,30	7,60	100,13
12	5,95	51,95	28,48	6,30	27,74	97,40
$100 \left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + estándar		%R
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	V _{exp} (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L} \right)$	
1	5,85	50,94	75,47	15,35	73,29	97,11
2	1,05	2,62	51,31	11,15	52,15	101,64
3	0,80	0,10	50,05	11,00	51,40	102,70
4	6,25	54,97	77,49	16,35	78,33	101,08
5	10,70	99,77	99,89	20,85	100,98	101,09
6	4,25	34,83	67,42	14,55	69,27	102,74
7	1,65	8,66	54,33	11,90	55,93	102,94

8	5,60	48,43	74,22	15,85	75,81	102,14
9	3,30	25,27	62,64	13,50	63,98	102,14
10	1,55	7,60	53,80	11,40	53,41	99,28
11	1,80	10,17	55,09	11,45	53,66	97,40
12	5,95	51,95	75,98	16,20	77,57	102,09
500 $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$						
N°	Muestra real		Muestra real + Estándar	Muestra real + Estándar		%R
	V (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	Valor referencia	Valor experimental		
			Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	V _{exp} (mL)	Cloruros $\left(\frac{mg Cl^-}{L}\right)$	
1	5,85	50,94	275,47	55,50	275,40	99,98
2	3,20	24,26	262,13	53,80	266,85	101,80
3	0,80	0,10	250,05	51,85	257,03	102,61
4	6,25	54,97	277,49	55,25	274,15	98,79
5	10,70	99,77	299,89	60,25	299,32	99,81
6	4,25	34,83	267,42	55,05	273,14	102,14
7	1,65	8,66	254,33	50,60	250,74	98,59
8	5,60	48,43	274,22	55,25	274,15	99,97
9	1,55	7,60	253,80	52,55	260,55	102,66
10	1,80	10,17	255,09	52,50	260,30	102,04
11	5,95	51,95	275,98	56,70	281,45	101,98
12	1,05	2,62	251,31	49,90	247,21	98,37

Anexo 50. Resultados de los blancos de reactivos para la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, residuales y potables por el método titulométrico

V_{muestra}= 50 mL	
Experimento	Volumen (mL)
1	0,80
2	0,85
3	0,75
4	0,75
5	0,80
6	0,75
7	0,80
8	0,75
9	0,75
10	0,85
11	0,80
12	0,80

Anexo 51. Respuestas del instrumento obtenidas por cada ensayo de intervalo de linealidad del método de cuantificación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

$V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mL}$						
Cloruros (x) $\left(\frac{\text{mg Cl}}{\text{L}}\right)$	Volumen (y) (mL)	Volumen promedio (mL)	xy	x^2	y^2	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
10	1,80 1,80 1,80	1,80	18 18 18	100	3,24 3,24 3,24	0,18 0,18 0,18
9	1,65 1,70 1,70	1,68	14,85 15,30 15,30	81	2,72 2,89 2,89	0,18 0,19 0,19
8	1,55 1,60 1,60	1,58	12,40 12,80 12,80	64	2,40 2,56 2,56	0,19 0,20 0,20
7	1,45 1,45 1,45	1,45	10,15 10,15 10,15	49	2,10 2,10 2,10	0,21 0,21 0,21

6	1,40 1,40 1,40	1,40	8,40 8,40 8,40	36	1,96 1,96 1,96	0,23 0,23 0,23
5	1,30 1,30 1,30	1,30	6,50 6,50 6,50	25	1,69 1,69 1,69	0,26 0,26 0,26
4	1,20 1,20 1,20	1,20	4,80 4,80 4,80	16	1,44 1,44 1,44	0,30 0,30 0,30

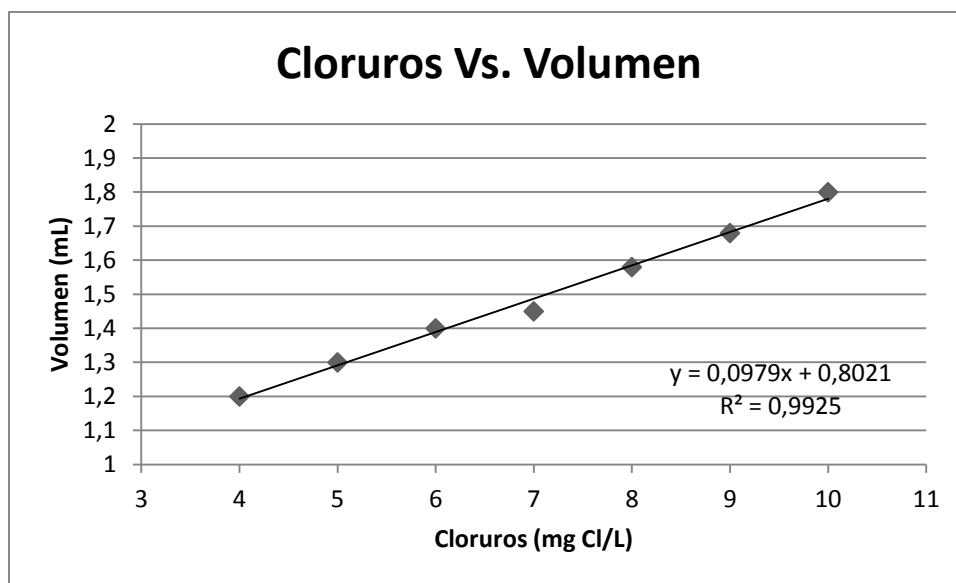
Anexo 52. Resultados de la evaluación del intervalo lineal para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Cloruros (x) $\left(\frac{mg\ Cl}{L}\right)$	Volumen promedio (mL)	Desviación estándar (s)	Coefficiente variación (%CV)	Factores respuesta $\left(\frac{y}{x}\right)$
10	1,80	0,00	0,00	0,18
9	1,68	0,03	1,79	0,19
8	1,58	0,03	1,90	0,20
7	1,45	0,00	0,00	0,21
6	1,40	0,00	0,00	0,23
5	1,30	0,00	0,00	0,26
4	1,20	0,00	0,00	0,30

Anexo 53. Resultados de la evaluación estadística de la linealidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,0979x + 0,8021$	$y = bx + a$
Pendiente	0,0979	-
Intercepto	0,8021	.
Coeficiente de correlación (r)	0,9963	$\geq 0,9950$
Coeficiente de determinación (r^2)	0,9925	$\geq 0,9900$

Anexo 54. Curva de calibración para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico



Anexo 55. Resultados del análisis de varianza para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F_{exp}	F_{tabla}
Regresión	1	0,27	0,27	665,57	0,004
Error	5	0,002	0,0004		
Total	6	0,27			

Anexo 56. Resultados del test de verificación de la pendiente o linealidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,05	-
Varianza de la pendiente	$9,2755 \times 10^{-3}$	-
Varianza relativa de la pendiente	9,47	<2%
Prueba estadística de la pendiente	10,55	$t_{\text{exp}} > t_{\text{tablas}}=2,13$
Intervalo de confianza de la pendiente	$0,0979 \pm 0,02$	No incluye el cero
Promedio de los factores de respuesta	0,22	-
Varianza de los factores de respuesta	0,04	-
Coefficiente de variación de los factores de respuesta	18,18	$\leq 5\%$

Anexo 57. Resultados del test de verificación de la variable independiente o proporcionalidad para la determinación de cloruros en aguas naturales, potables y residuales a bajas concentraciones por el método titulométrico

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Varianza residual	0,05	-
Varianza del intercepto	0,07	-
Varianza relativa del intercepto	8,73	<2%
Prueba estadística del intercepto	11,46	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}} = 2,13$
Intervalo de confianza del intercepto	0,8021 ± 0,15	