

**VALIDACIÓN PARÁMETROS DE pH Y CONDUCTIVIDAD EN AGUAS
SUPERFICIALES Y RESIDUALES DOMESTICAS EN EL LABORATORIO
AMBIENTAL DE LA CRC BAJO LA NORMA NTC-ISO/IEC 17025**

JOHANA CAROLINA CASTRO HERNÁNDEZ



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

**VALIDACIÓN PARÁMETROS DE pH Y CONDUCTIVIDAD EN AGUAS
SUPERFICIALES Y RESIDUALES DOMESTICAS EN EL LABORATORIO
AMBIENTAL DE LA CRC BAJO LA NORMA NTC-ISO/IEC 17025**

JOHANA CAROLINA CASTRO HERNÁNDEZ

Trabajo de grado en Modalidad de Pasantía presentado como requisito parcial
para optar al título de Químico

Directora. M.Sc. ISABEL BRAVO R.
Codirector Qco. DIEGO ZULUAGA. (C.R.C).

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

Nota de Aceptación

Directora: MSc. ISABEL BRAVO REALPE

Jurado: MSc RENÉ ZÚÑIGA

Jurado: JOSÉ ANTONIO GALLO

Fecha de sustentación: 05 - Diciembre - 2012

DEDICATORIA

Este trabajo de grado se lo dedico especialmente a papito Dios, por permitirme estar aquí, por guiar mí camino, llenar mi vida de inteligencia y sabiduría para poder culminar esta etapa tan importante en mi vida.

También agradezco a mi Mamá que con su infinito amor, paciencia y buenos consejos logro hacer de mi la persona que soy; a la memoria de mi Papá por ser parte fundamental en mi formación como persona.

A mi hermano Mario Alberto a quien amo con todo mi corazón por su gran apoyo, cariño y por creer siempre en mí.

A Andrés Felipe Serrano por ser parte ese ser tan especial en mi vida, por haberme apoyado en los momentos más difíciles y por ser el ser que tanto amo.

A mis primos Juan Manuel y Paula Andrea que siempre confiaron y creyeron en mí.

A mi Tía Carla que siempre ha sido un apoyo incondicional y un ejemplo a seguir en mi vida.

A mis abuelas Nidia y Mercedes (Q.E.P.D) que me aman con todo su corazón.

A mi princesa Isabella por ser motivo de inspiración y fortaleza.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación de agroquímica, principalmente a la profesora Isabel Bravo Realpe por permitirme hacer parte de su grupo, por todos sus consejos, su apoyo incondicional, por compartirme su conocimiento, por su paciencia y por ser parte fundamental en mi formación como profesional, ya que por su acompañamiento logro enriquecer mis conocimientos.

Agradezco a la CRC, especialmente a mi asesor Diego Zuluaga por brindarme su apoyo y conocimiento durante todo el proceso de mi trabajo de grado. A Clara, a Mauricio y a Nayiber, quienes con su gran colaboración y apoyo hicieron amena mi estancia durante el desarrollo de mi trabajo.

A la profesora Liliana Montalvo, Claudia Martínez y por brindarme su orientación con profesionalismo en la adquisición de mis conocimientos.

A mis amigos del laboratorio de Agroquímica: Adriana López, Marcela Martínez, Yaqueline Echeverry, Camilo Arboleda y sobre todo a Cristian Samboni, quienes con sus risas, con su buen humor y por brindarme su hermosa amistad hicieron de mi una persona diferente. Por ser tan consistentes, detallistas y apoyo en todo momento logran que seamos un grupo solido y tranquilo.

Quiero agradecer profundamente a mis amigas incondicionales Yuly Artunduaga y Jhina Bambagüe, quienes estuvieron siempre conmigo, en mis buenos y malos momentos, gracias a ellas logre hacer de mi vida algo completamente diferente, valorar y amar cada segundo de mi vida.

Agradezco a mis maestros por transmitirme su conocimiento a través de los años, especialmente a la profesora Olga Lucia Hoyos quien fue mi gran apoyo en momentos de debilidad y por su infinita comprensión

Contenido

LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE ACRÓNIMOS	14
1. RESUMEN	16
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
3. OBJETIVOS	19
3.1. Objetivo general.....	19
3.2. Objetivos específicos	19
4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	20
4.1. EL AGUA	20
4.1.1 Propiedades del agua:	20
4.1.2 Tipos de aguas para el alcance de la acreditación:.....	21
4.2 ACREDITACION DE LABORATORIO DE ENSAYO ^[9]	21
4.2.1 Definiciones Generales ^[9]	22
4.2.2 Norma NTC–ISO/IEC 17025:2005 ^[10]	22
4.2.3 Normatividad existente en Colombia ^[11]	23
4.3 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS EN EL PROCESO DE IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO	24
4.3.1 Exactitud	25
4.3.2 Precisión	25
4.3.3 Repetibilidad (Repetitividad)	25
4.3.4 Precisión Intermedia.....	25
4.3.5 Reproducibilidad.....	25
4.3.6 Incertidumbre ^[14]	25
4.4 PARÁMETROS PRIORIZADOS PARA ACREDITACIÓN DEL LABORATORIO AMBIENTAL DE LA CRC	27
4.4.1 Determinación de pH en aguas.....	27

4.4.2	Determinación de la conductividad en aguas	28
4.5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO ^[16]	28
4.5.1	Prueba de normalidad de Shapiro Wilk	29
4.5.2	Pruebas Paramétricas	29
4.5.3	Pruebas No Paramétricas	30
5.	METODOLOGÍA.....	31
5.1	PROCEDIMIENTOS DE OPERACIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS .	31
5.1.1	Procedimiento establecido para la determinación de pH en aguas ^[18]	31
5.1.2	Procedimiento establecido para la determinación de conductividad en aguas ^[19]	32
5.3	VALIDAR Y OBTENER LA INCERTIDUMBRE DE pH Y CONDUCTIVIDAD, COMPARANDO CON MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS SUMINISTRADOS POR KIMBERLY CLARC CORPORATION.	33
5.4.	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN.....	33
5.4.1	Determinación de las fuentes de incertidumbre	33
5.5.	ELABORACIÓN Y PRESENTACIÓN DE DOCUMENTOS.....	35
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	36
6.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE pH EN AGUAS	36
6.6.1.	Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de repetibilidad.....	36
6.6.2.	Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de precisión intermedia	38
6.6.3.	Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de reproducibilidad (intercalibración)	43
6.6.4.	Trazabilidad en las mediciones de pH.....	44

6.6.5.	Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH para muestras	45
6.6.6.	Estimación de las fuentes de incertidumbre en la determinación de pH en aguas	47
6.2	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD EN AGUAS	51
6.2.1	Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de repetibilidad	51
6.2.2	Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de precisión intermedia	53
6.2.3	Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de reproducibilidad (intercalibración).....	59
6.2.4	Trazabilidad en las mediciones de conductividad	60
6.2.5	Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad para muestras	61
6.2.6	Estimación de las fuentes de incertidumbre en la determinación de conductividad en aguas	63
7	CONCLUSIONES.....	67
8	RECOMENDACIONES	69
9	BIBLIOGRAFÍA	70

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Propiedades físicas del agua	20
Tabla 2	Métodos analíticos estudiados	31
Tabla 3	Resultados pH – Precisión en términos de repetibilidad	36
Tabla 4	Prueba de normalidad pH para precisión intermedia en términos de repetibilidad	37
Tabla 5	Prueba de Kruskal Wallis en términos de repetibilidad pH con estándar como variable independiente	37
Tabla 6	Prueba U de Mann- Whitney pH comparación de estándares – Repetibilidad	38
Tabla 7	Resultados de pH – En términos de precisión intermedia	39
Tabla 8	Prueba de normalidad pH – Precisión intermedia	40
Tabla 9	Prueba de Kruskal Wallis pH en función del día – Precisión intermedia	40
Tabla 10	Prueba de Kruskal Wallis pH en función del estándar – Precisión intermedia	40
Tabla 11	Prueba U de Mann- Whitney pH comparación de estándares – Precisión intermedia	41
Tabla 12	Porcentaje de recuperación pH – Precisión intermedia	41
Tabla 13	Prueba de normalidad porcentaje de recuperación de pH – Precisión intermedia	42
Tabla 14	Prueba de Kruskal Wallis pH en función del día – Precisión intermedia, porcentaje de recuperación	42
Tabla 15	Resultados de pH Interlaboratorios KCC-CRC	43

Tabla 16	Prueba t para muestras relacionadas pH (KCC-CRC)	44
Tabla 17	Prueba t para porcentajes de recuperación (teniendo en cuenta el promedio)	44
Tabla 18	Prueba t estándar pH 4,01 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)	45
Tabla 19	Prueba t estándar pH 7,00 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)	45
Tabla 20	Prueba t estándar pH 10,00 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)	45
Tabla 21	Resultados pH – Muestras	46
Tabla 22	Prueba t Muestra 1 – pH	46
Tabla 23	Prueba t Muestra 2 – pH	47
Tabla 24	Coefficiente de variación de precisión intermedia para pH	47
Tabla 25	Incertidumbre de estándares de pH, Merck Certipur	48
Tabla 26	Fuentes de incertidumbre tipo B para pH	49
Tabla 27	Resultados conductividad – Precisión en términos de repetibilidad	51
Tabla 28	Prueba de normalidad conductividad para precisión en términos de repetibilidad	52
Tabla 29	Prueba de Kruskal Wallis en términos de repetibilidad para conductividad con estándar como variable independiente	52
Tabla 30	Prueba U de Mann – Whitney comparación de estándares – Repetibilidad	52
Tabla 31	Resultados de conductividad – Precisión intermedia	53
Tabla 32	Prueba de normalidad conductividad para precisión en términos de precisión intermedia	54

Tabla 33	Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del día – Precisión intermedia	54
Tabla 34	Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del estándar – Precisión intermedia	54
Tabla 35	Prueba U de Mann Whitney conductividad para estándares – Precisión intermedia	55
Tabla 36	Porcentaje de recuperación de conductividad – Precisión intermedia	56
Tabla 37	Prueba de normalidad porcentaje de recuperación de conductividad – Precisión intermedia	57
Tabla 38	Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del día – Precisión intermedia, porcentaje de recuperación	57
Tabla 39	Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del estándar – Precisión intermedia, porcentaje de recuperación	57
Tabla 40	Prueba U de Mann Whitney conductividad para estándar – Precisión intermedia, porcentaje de recuperación	58
Tabla 41	Resultados de conductividad interlaboratorios KCC – CRC	59
Tabla 42	Prueba t para muestras relacionadas conductividad (KCC-CRC)	60
Tabla 43	Prueba t para porcentaje de recuperación conductividad (teniendo en cuenta el promedio)	60
Tabla 44	Prueba t estándar conductividad 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (teniendo en cuenta el valor nominal)	61
Tabla 45	Prueba t estándar conductividad 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (teniendo en cuenta el valor nominal)	61
Tabla 46	Prueba t estándar conductividad 12,88 mS/cm (teniendo en cuenta el valor nominal)	61
Tabla 47	Resultados conductividad – Muestras	62

Tabla 48	Prueba t Muestra 1 - Conductividad	62
Tabla 49	Prueba t Muestra 2 – Conductividad	63
Tabla 50	Incertidumbre de estándares de conductividad, Merck Certipur	63
Tabla 51	Incertidumbre del MRC de conductividad, Merck Certipur	64
Tabla 52	Incertidumbre tipo B para determinación conductividad	65

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Tipos de distribución de probabilidades	27
Figura 2	Diagrama de cajas – Porcentaje de recuperación pH	43
Figura 3	Diagrama de cajas – Porcentaje de recuperación conductividad	59

LISTA DE ACRÓNIMOS

A	Amplitud
ANOVA	Análisis de varianza
CRC	Corporación Autónoma Regional del Cauca
CV	Coeficiente de variación
Er	Error relativo
Fem	Fuerza electromotriz
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
IEC	International Electrotechnical Commission
ISO	International Organization for Estandarization
K	Factor de cobertura
KCC	<i>Kimberly Clark Corporation</i>
Log	Logaritmo
MRC	Material de referencia certificado
mS/cm	Milisiemens por centímetro
MAVDT	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial
N	Número de mediciones
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTC	Norma técnica colombiana
PTB	<i>Physikalisch -Technische Bundesanstalt</i>
RSD	Desviación estándar relativa
S	Desviación estándar
Sig	Significancia
SINA	Sistema nacional ambiental
SPSS	Statistical Product and Service Solutions
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
µmho/cm	Micromho por centímetro
µS/cm	Microsiemens por centímetro
% Rec	Porcentaje de recuperación
u	Incertidumbre
u_A	Incertidumbre tipo A
u_B	Incertidumbre tipo B
u_C	Incertidumbre combinada
u_{cal}	Incertidumbre en la calibración

u_{cond}	Incertidumbre del conductímetro
u_{e-}	Incertidumbre estándar
u_E	Incertidumbre del estándar
u_i	Incertidumbre instrumental
u_{MRC}	Incertidumbre del material de referencia certificado
u_{MRCc}	Incertidumbre del material de referencia certificado utilizado para calibración
u_t	Incertidumbre debida a la trazabilidad
u_{vc}	Incertidumbre en la verificación de la calibración

1. RESUMEN

Este trabajo tuvo como principal objetivo la validación de parámetros pH y conductividad en aguas superficiales y residuales domésticas, como aporte al sistema de gestión de calidad del Laboratorio Ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca (C.R.C), encaminado a lograr la acreditación bajo la norma NTC ISO/IEC 17025 ante el IDEAM

La validación se hizo adaptando los protocolos de determinación de pH y conductividad eléctrica consignados en el Standard Methods edición 21. Se evalúa la precisión de los métodos en términos de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad. El proceso se hizo con patrones de referencia certificados suministrados por MERCK correspondientes a valores de pH de 4,01, 7,00 y 10,00. Y conductividad de 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm , además muestras para reproducibilidad suministradas por KCC. El pH se validó utilizando el equipo HACH sensION™ + pH31, mientras que la conductividad en el equipo HACH sensION™ + EC7. Se utilizaron muestras de agua superficial proveniente del Rio Molino de la Vereda González del municipio de Popayán y agua residual doméstica proveniente del alcantarillado al interior del vivero de la CRC.

Inicialmente se verifica la desviación estándar y el coeficiente de variación, de las medidas de pH y Conductividad Eléctrica para saber si los datos obtenidos se encuentran dentro de los rangos permisibles establecidos por el IDEAM. Se hace un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos por medio del paquete SPSS.11.5 Se determina la incertidumbre total asociada a cada uno de los parámetros.

En la estimación de incertidumbre tipo A, se utilizan los resultados estadísticos obtenidos para estándares y MRC; mientras que en la estimación de la incertidumbre tipo B, se recopiló información relacionada con certificados de calibración, especificaciones de los equipos, materiales y reactivos que intervienen en los diferentes análisis. Seguido de la determinación de los dos tipos de incertidumbre se aplica la ley de propagación de errores, obteniendo así la denominada incertidumbre combinada y finalmente se expresó como incertidumbre expandida.

El método de determinación de pH queda debidamente implementado y validado en el Laboratorio Ambiental de la CRC, siendo preciso para el estándar de 4,01, 7,00 y 10,00 presentando valores de desviación estándar de 0,02, 0,03 y 0,02 y coeficientes de variación de 0,38, 0,41 y 0,24 respectivamente, y para Conductividad Eléctrica presentando valores de desviación estándar de 0,34, 0,44 y 0,12 y coeficiente de variación de 0,34, 0,44 y 0,12 para los estándares de 147

$\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm respectivamente. Son adecuados porque presentan porcentajes de recuperación globales de 100,15% para pH y 100,03% para conductividad, exactos porque los valores obtenidos en las pruebas de intercalibración concuerdan con los valores reportados por *Kimberly Clark Corporation* y también se consideran trazables porque cada parámetro se evaluó empleando material de referencia certificado obteniendo resultados apropiados.

Se colaboró en la elaboración, modificación, e implementación de políticas, instructivos y procedimientos que soportan el sistema de calidad del Laboratorio Ambiental de la C.R.C. en cuanto a los requisitos técnicos y de gestión para dar cumplimiento a la norma establecida para acreditación de laboratorios de ensayo.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La CRC es el ente encargado de velar por la preservación de los recursos naturales renovables y no renovables, y a la vez propender por condiciones de salubridad ambiental y calidad de vida de los habitantes del departamento del Cauca, de ahí la importancia de la calidad de las determinaciones que se realizan en el laboratorio Ambiental de la CRC, pues a partir de estos se evalúan las condiciones en que se encuentra determinado hábitat.

El Laboratorio Ambiental de la CRC es el encargado de evaluar el estado de los recursos ambientales, de controlar la contaminación en el departamento, y para ello realiza análisis físicos y químicos de aguas superficiales y residuales domésticas, con el propósito de evaluar su calidad y posible contaminación. Para reportar los resultados de un análisis es imprescindible indicar de forma cuantitativa la duda que se tiene sobre el resultado obtenido.

Sin embargo, el problema radica cuando se entregan los resultados, ya que no se reporta la incertidumbre en las mediciones realizadas, por lo tanto no se sabe qué tan confiable es el resultado.

Por la anterior razón, se hace necesario que el laboratorio Ambiental de la CRC muestre que los métodos analíticos utilizados son adecuados para brindar resultados confiables a sus usuarios y a la sociedad, y que de esta forma permita tomar decisiones acertadas para beneficio de la comunidad y del medio ambiente. Esto se logra con la implementación de la norma NTC ISO/IEC 17025, la cual considera los requisitos técnicos y de gestión para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración, ya que los métodos existentes están implementados bajo la versión 19 del SMEWW.

Para el cumplimiento de sus metas, la Corporación Regional Autónoma del Cauca ha realizado alianzas estratégicas que permiten adelantar estas labores, siendo una de éstas con la Universidad del Cauca, que bajo la modalidad de pasantía vincula a sus futuros profesionales en química.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Validar los parámetros pH y conductividad en aguas superficiales y residuales domésticas bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025 para contribuir en el proceso de acreditación del Laboratorio Ambiental de la CRC

3.2. Objetivos específicos

- Elaborar los procedimientos de operación y calibración de los equipos, los protocolos de validación de pH y conductividad y los formatos para captura de datos obtenidos en la validación.
- Realizar el análisis y recolección de información de acuerdo con los protocolos elaborados para cada uno de los parámetros a implementar.
- Obtener la incertidumbre de pH y conductividad, comparando con materiales de referencia certificados suministrados por Kimberly Clark Corporation.
- Contribuir en el proceso de acreditación del laboratorio Ambiental de la CRC.

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1. EL AGUA

El término agua es la denominación común que se aplica al estado líquido de la molécula compuesta de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno formando un ángulo de 105 grados: H₂O. Hasta la última mitad del siglo XVIII se consideraba al agua como un elemento básico. Fue el químico francés Lavoisier quien, basándose en los experimentos del británico Henry Cavendish efectuados en 1781, llegó a la conclusión de que el agua no era un elemento sino un compuesto de oxígeno y de hidrógeno ^[1]

4.1.1 Propiedades del agua:

El agua es un líquido incoloro, insípido e inodoro; es decir, no tiene color, sabor ni olor cuando se encuentra en su mayor grado de pureza. Es un elemento vital ya que sin ella no sería posible la vida de los seres vivos (animales o plantas) ^[2]

Las propiedades físicas del agua se presentan en la tabla 1

Tabla 1. Propiedades Físicas del agua ^[3]

Propiedad	Valor
Estado físico	Sólida, Líquida y Gaseosa
Peso molecular	18,016 g/mol
Color	Incolora
Sabor	Insípida
Olor	Inodora
Densidad	1g/mL a 4°C (0,9970g/mL a 25°C)
Punto de Fusión	0°C a 1atm
Punto de Ebullición	100°C a 1atm
Presión Crítica	217,5 atm
Temperatura Crítica	374°C
Índice de Refracción	1,333
Viscosidad	0,01g/cm a 20°C 1atm
Calor específico	4.186,8 J/ °C Kg

El agua es un componente esencial de todo ser vivo, siendo el disolvente general biológico. Se trata de una biomolécula de naturaleza inorgánica que representa el medio en el que ocurren la mayoría de las reacciones celulares del metabolismo, siendo la sustancia más necesaria para la vida.

Los organismos vivos son por ello dependientes del agua para su existencia, estos producen oxígeno el cual es un subproducto para la fotosíntesis para apoyar los organismos aeróbicos en los sistemas acuáticos. ^[4]

Posee importancia cuantitativa ya que viene a representar el 75 % del cuerpo de los seres vivos. Esta proporción varía de una especie a otra y de unos tejidos a otros. Además, es uno de los más importantes elementos físicos mas, ya que beneficia la salud y provee bienestar tanto a la vida animal como a la vida vegetal. ^[5]

La importancia del agua para las células vivas refleja sus propiedades físicas y químicas, propiedades que radican en su estructura molecular. ^[6]

4.1.2 Tipos de aguas para el alcance de la acreditación:

Aguas Superficiales: Proceden de los ríos, lagos, pantanos o del mar. Estas aguas para que sean potables deben someterse a un tratamiento que elimine los elementos no deseados, tanto las partículas en suspensión como los microorganismos patógenos. ^[7]

Aguas residuales domesticas: Son aquellas utilizadas con fines higiénicos (baños, cocinas, lavanderías, etc.). Consisten básicamente en residuos humanos que llegan a las redes de alcantarillado por medio de descargas de instalaciones hidráulicas de la edificación también en residuos originados en establecimientos comerciales, públicos y similares ^[8]

4.2 ACREDITACION DE LABORATORIO DE ENSAYO ^[9]

El hecho de que un laboratorio se acredite indica que se han realizado mejoras a nivel organizativo y que se reconoce que ha implementado en sus procesos un Sistema de Gestión de Calidad, sin embargo esto no le otorga competencia técnica.

La acreditación trae ventajas para el laboratorio ya que asegura la confiabilidad de los resultados por medio de la validación de métodos, mejoramiento de los procesos técnicos y la reducción de fallas en las pruebas.

Cuando un laboratorio decide implementar una Norma técnica, como la NTC ISO/IEC 17025, garantiza la adopción de un sistema de gestión de calidad a todos sus procesos organizativos y además le asegura su competencia técnica dando validez a los resultados emitidos por el laboratorio.

4.2.1 Definiciones Generales ^[9]

Aseguramiento de la Calidad: conjunto de acciones planificadas y sistemáticas implementadas en el Sistema de Calidad, que son necesarias para proporcionar la confianza adecuada de que un producto satisfará los requisitos dados sobre la calidad.

Calidad: totalidad de rasgos y características de un producto o servicio, que conllevan la aptitud de satisfacer necesidades preestablecidas o implícitas

Acreditación: procedimiento por el cual un organismo con autoridad otorga un reconocimiento formal que un organismo o persona es competente para llevar a cabo tareas específicas

Sistemas de Gestión de Calidad: conjunto de la estructura, responsabilidades, actividades, recursos y procedimientos de la organización de una empresa, que ésta establece para llevar a cabo la gestión de su calidad.

4.2.2 Norma NTC–ISO/IEC 17025:2005 ^[10]

La norma NTC-ISO/IEC 17025:2005 establece los requisitos generales para la competencia de laboratorios en la realización de ensayos y/o calibraciones, al cumplirlos se demuestra que funcionan con un sistema de calidad, son técnicamente competentes y que están capacitados para generar resultados válidos. Es aplicable a todas las organizaciones que realizan ensayos y calibraciones independientemente de la cantidad de personal o de la extensión del alcance de las actividades.

Esta norma internacional proporciona herramientas y la estructura para que el laboratorio pueda generar confianza a sus clientes mejorando su competitividad y productividad, la emplean los laboratorios cuando desarrollan sistemas de gestión para sus actividades de la calidad, administrativas y técnicas. También puede ser utilizada por los clientes del laboratorio, las autoridades reglamentarias y los organismos de acreditación cuando confirman y reconocen la competencia de los laboratorios.

Según la norma ISO 17025, muchos factores determinan la exactitud y la confiabilidad de los ensayos y/o de las calibraciones realizadas por un laboratorio.

Estos factores incluyen elementos provenientes de los factores humanos, de las instalaciones y condiciones ambientales; de los métodos de ensayo y calibración,

y de la validación de los métodos; de los equipos; de la trazabilidad de las mediciones y de la manipulación de los ítems de ensayo y de la calibración.

El grado con el que los factores contribuyen a la incertidumbre total de la medición difiere considerablemente según los ensayos (y tipos de ensayo) y calibraciones (y tipos de calibraciones). El laboratorio debe tener en cuenta estos factores al desarrollar los métodos y procedimientos de ensayo y de calibración, en la formación y la calificación del personal, así como en la selección y la calibración de los equipos utilizados.

4.2.3 Normatividad existente en Colombia ^[11]

Decreto 1600 de 27 de julio de 1994. Por el cual se reglamenta parcialmente el Sistema Nacional Ambiental -SINA- en relación con los Sistemas Nacionales de Investigación Ambiental y de Información Ambiental.

En este decreto está contemplado el sistema de información ambiental, que comprende: datos, estadística, información documental, bibliografía, reglamentos y protocolos entre otros. El Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales -IDEAM- dirigirá y coordinará el Sistema de Información Ambiental. Las actividades de dirección y coordinación implica realizar estudios para definir criterios y proponer modelos para estudiar el cambio ambiental global, promover programas para realizar el seguimiento del estado de los recursos renovables y del medio ambiente, además de llevar registro de las actividades de explotación de los recursos naturales renovables, vertimientos, emisiones y demás factores que afectan el agua, el suelo, el aire, el clima y la biodiversidad. El IDEAM suministrará sistemáticamente, con carácter prioritario, la información que requiera el MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE para la toma de decisiones y la formulación de políticas y normas

Decreto 2570 de 1 de agosto de 2006, MAVDT, por el cual se adiciona el decreto 1600 de 1994 y se dictan otras disposiciones, artículo 1, párrafo transitorio “Durante doce (12) meses contados a partir de la entrada en vigencia del presente decreto, se aceptará la información cuantitativa física, química y biótica para los estudios o análisis ambientales requeridos por las autoridades ambientales competentes, e información de carácter oficial relacionada con el recurso agua, generada por laboratorios ambientales que se encuentren inscritos en el proceso de acreditación ante el IDEAM y tengan aprobados y vigentes los resultados de la prueba de evaluación de desempeño realizada por este instituto”.

Artículo 5: De los servicios de laboratorio para apoyar la gestión e información ambiental. Para efectos de la normalización e intercalibración

analítica de los laboratorios que produzcan información de carácter físico, químico y biótico, se establecerá la red de laboratorios para apoyar la gestión ambiental. A ella podrán pertenecer los laboratorios del sector público o privado que produzcan datos e información física, química y biótica.

Parágrafo 1: Los laboratorios de la red estarán sometidos a un sistema de acreditación e intercalibración analítica, que validará su metodología y confiabilidad mediante sistemas referenciales establecidos por el IDEAM. Para ello se producirán normas y procedimientos especificados en manuales e instructivos. Los laboratorios serán intercalibrados de acuerdo con las redes internacionales, con las cuales se establecerán convenios y protocolos para tal fin.

Parágrafo 2: Los laboratorios que produzcan información cuantitativa física, química y biótica para los estudios o análisis ambientales requeridos por las autoridades ambientales competentes, y los demás que produzcan información de carácter oficial, relacionada con la calidad del medio ambiente y de los recursos naturales renovables, deberán poseer el certificado de acreditación correspondiente otorgado por los laboratorios nacionales públicos de referencia del IDEAM, con lo cual quedarán inscritos en la red.

Parágrafo 3: El IDEAM coordinará los laboratorios oficiales de referencia que considere necesarios para el cumplimiento de lo previsto en el presente artículo.

Resolución 0176 de 2003 del IDEAM, por la cual se establece el procedimiento de acreditación de laboratorios ambientales en Colombia.

Resolución 0166 de 2006 del IDEAM, por la cual se modifica la resolución 0176 de 2003.

Resolución 0063 de 2007 del IDEAM, por la cual se establece un periodo de transición para la aplicación de la norma NTC-ISO/IEC17025: 2005 por parte de los laboratorios ambientales acreditados e interesados en el proceso de acreditación ante el IDEAM.

Resolución 1754 de 2009 del IDEAM, por la cual se modifica la resolución 0176 de 2003.

4.3 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS EN EL PROCESO DE IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

4.3.1 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando. Se expresa en términos de errores absolutos y relativos (Porcentaje de recuperación) ^[12]

4.3.2 Precisión

Describe la reproducibilidad de los resultados, es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más medidas replicadas o medidas que se han realizado exactamente en las mismas condiciones experimentales. Los parámetros de calidad de la precisión son: *La desviación estándar, el coeficiente de variación y la varianza* ^[12]

4.3.3 Repetibilidad (Repetitividad)

Precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo ^[13]

4.3.4 Precisión Intermedia

Precisión obtenida dentro del laboratorio por el mismo analista, mismo equipos, en un intervalo largo de tiempo (días distintos) con la misma muestra homogénea ^[13]

4.3.5 Reproducibilidad

Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios interlaboratorios diseñados para estandarizar la metodología ^[13]

4.3.6 Incertidumbre ^[14]

La incertidumbre considera todas las fuentes posibles de error que interviene en el resultado final, por lo que puede definirse como un parámetro asociado al resultado de una medida. Aún cuando se dice que no existen medidas perfectas, un resultado no se ha expresado completamente si no se informa su incertidumbre, o el “parámetro asociado a una medición que caracteriza la dispersión de valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando”.

4.3.6.1 Incertidumbre tipo A ^[14]

Se basa en la estimación de la desviación típica de los resultados obtenidos al medir repetidamente el mesurando. Siempre que sea posible se tiene que aplicar este tipo de estimación. La incertidumbre está determinada por:

$$u = \frac{DER}{\sqrt{n}} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde, DER es la desviación estándar relativa y n es el número de mediciones.

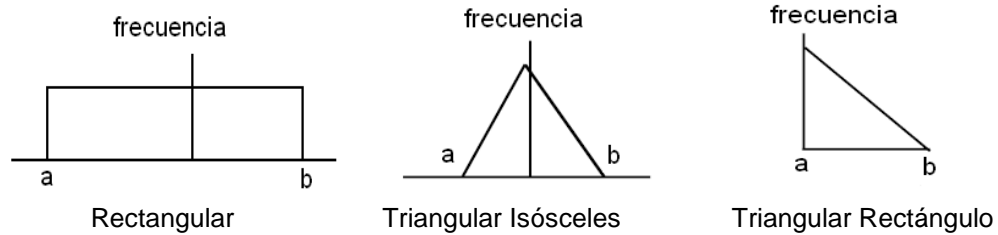
4.3.6.2 Incertidumbre tipo B ^[14]

Se obtiene a partir de la información dada por los fabricantes de los instrumentos de medida o en datos bibliográficos y en el tipo de distribución de frecuencias más apropiado en cada caso. Para calcular la desviación típica correspondiente a la estimación de la incertidumbre típica de tipo B, se tiene en cuenta la distribución de frecuencias que siguen los resultados si se pudiesen hacer medidas repetidas del mesurando. Las distribuciones de frecuencias más habituales mediante este tipo de estimaciones son la distribución rectangular o uniforme, la triangular isósceles y triangular rectángulo (fig. 1).

Antes de comparar y combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen diferentes distribuciones, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar. Para ello se determina la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente:

- **Distribución rectangular o uniforme** se caracteriza porque cualquier valor tiene las mismas probabilidades de darse y la desviación típica es igual a la amplitud de la distribución dividida por $\sqrt{12}$
- **Distribución triangular isósceles** se caracteriza porque los valores centrales de un intervalo se dan con más frecuencia que los extremos y la desviación típica es igual a la amplitud de la distribución dividida por $\sqrt{24}$
- **Distribución triangular rectángulo** se caracteriza porque en un extremo de la distribución se da la frecuencia mínima y en el otro extremo la máxima y la desviación típica es igual a la amplitud de la distribución dividida por $\sqrt{18}$

Figura 1. Tipos de distribución de probabilidades



4.3.6.3 Estimación de la incertidumbre típica combinada

Se obtiene combinando apropiadamente las incertidumbres estándares de los estimados de las fuentes de incertidumbre A y B aplicando la ley de propagación de errores a través de la regla de sumas de incertidumbres parciales

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes de incertidumbre es la incertidumbre combinada la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mesurando. La ley de propagación se aplica de forma general, cualquiera que sea la distribución de las variables de entrada, y es el método básico de cálculo de incertidumbre de medida a partir de sus componentes.

4.3.6.4 Incertidumbre expandida U

Indica un intervalo que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mesurando. Generalmente se expande el intervalo de incertidumbre multiplicando la incertidumbre combinada por el llamado factor de cobertura k (para un nivel de confianza del 95,45% considera un valor de k igual a 2)

$$U = u_C \times k \quad (\text{Ecuación 3})$$

4.4 PARÁMETROS PRIORIZADOS PARA ACREDITACIÓN DEL LABORATORIO AMBIENTAL DE LA CRC

4.4.1 Determinación de pH en aguas

La concentración de iones hidrógeno es una propiedad importante cuando se estudia aguas. El pH se mide en una escala logarítmica y representa el logaritmo

negativo de la concentración de iones hidrógeno en la solución, expresado en moles/L ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$).

El principio básico de la medida electrométrica del pH se fundamenta en el registro potenciométrico de la actividad de los iones hidrógeno mediante el uso de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, o un electrodo combinado. La fuerza electromotriz (F_{em}) varía linealmente con pH. El pH de la muestra se determina por interpolación en una gráfica de pH vs. F_{em}

El valor de pH de las disoluciones acuosas es de gran importancia en la industria para definir la calidad de las mismas. Es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para usos y actividades agrícolas, para contacto primario y para el consumo humano. ^[15]

4.4.2 Determinación de la conductividad en aguas

La conductividad es una medida generalmente útil como indicador de la calidad de aguas dulces. Cada cuerpo de agua tiene un rango relativamente constante de conductividad, que una vez conocido, puede ser utilizado como línea de base para comparaciones con otras determinaciones puntuales. Cambios significativos pueden ser indicadores de eventos puntuales de contaminación.

Al determinar la conductividad se evalúa la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica, medida indirecta de la cantidad de iones en solución o de la salinidad de la misma. Depende de la presencia de iones, de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura.

La determinación de conductividad es de gran importancia pues da una idea del grado de mineralización del agua natural, potable, residual, residual tratada, de procesos o bien del agua para ser usada en el laboratorio en análisis de rutina o para trabajos de investigación. La conductividad se expresa en milisiemens por centímetro (mS/cm) en el Sistema Internacional de Unidades. ^[15]

4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ^[16]

El programa SPSS (Statistical Product and Service Solutions) es un conjunto de herramientas estadísticas que permite realizar: análisis descriptivos, análisis exploratorios, análisis de variables categóricas (tablas de contingencia), contrastar medias a través de la prueba T y análisis de varianzas de un factor y de varios

factores, análisis de correlación lineal, análisis de regresión lineal, pruebas no paramétricas para: una muestra, dos muestras independientes, varias muestras independientes, dos muestras relacionadas y varias muestras relacionadas.

El SPSS, responde al funcionamiento de todo programa que lleva a cabo análisis estadístico: los datos son analizados con una serie de órdenes, dando lugar a unos resultados de tipo estadístico que el investigador debe interpretar.

4.5.1 Prueba de normalidad de Shapiro Wilk

Utilizada en casos en el que el tamaño muestral sea igual o menor que 30 utiliza Shapiro Wilk permite contrastar la hipótesis nula de que los datos muestrales proceden de poblaciones normales. Cuando el resultado de la prueba no indica significancia ($>0,05$) se acepta la hipótesis nula y se aplican pruebas paramétricas, de lo contrario (sig. $<0,05$) se debe aplicar pruebas no paramétricas.

4.5.2 Pruebas Paramétricas

Son aquellas pruebas estadísticas que exigen que los datos a los que se aplican pertenezcan a una muestra aleatoria de una distribución de probabilidad de tipo normal o de Gauss, simétrica alrededor de la media. Viene determinada por dos parámetros, la media y la desviación típica.

➤ **Prueba T** La prueba T para una muestra permite contrastar hipótesis referidas a una media poblacional bajo la suposición que el verdadero valor de la media poblacional es μ y la desviación típica poblacional σ es estimada mediante la desviación típica muestral S_{n-1} . El T estadístico se ajusta apropiadamente al modelo de distribución de probabilidad *t* de *student* cuando la población muestreada es normal. Con el programa SPSS se puede realizar la prueba T para dos muestras donde se contrastan hipótesis referidas a la diferencia entre dos medias independientes o relacionadas según el caso.

➤ **ANOVA** El análisis de varianza ANOVA de un factor sirve para comparar varios grupos en una variable cuantitativa. A la variable categórica que define los grupos que desean compararse, se le llama variable independiente o factor y a la variable cuantitativa en la que desea comparar los grupos se le llama variable dependiente.

La hipótesis que se pone a prueba en el ANOVA de un factor es que las medias poblacionales de la variable dependiente en cada nivel de la variable independiente son iguales. Si las medias poblacionales son iguales significa que

los grupos no difieren en la variable dependiente y que, en consecuencia el factor es independiente de la variable dependiente.

➤ **Prueba de Duncan** Al rechazar la hipótesis del ANOVA, se sabe que las medias poblacionales comparadas no son iguales, pero no donde se encuentran las diferencias únicamente permite comparar. Para saber qué media difiere de qué otra se utiliza la prueba del rango múltiple de Duncan, método de comparación por pasos basado en la distribución del rango estudentizado. Controla la tasa de error al efectuar varios contrastes utilizando las mismas medias.

4.5.3 Pruebas No Paramétricas

Los contrastes paramétricos no son los únicos disponibles pues existen contrastes que permiten poner a prueba hipótesis no referidas a parámetros poblacionales ni trabajar con datos obtenidos.

➤ **Prueba de U de Mann Whitney** Diseñada para analizar datos provenientes de diseños con una variable categórica (con dos niveles que definen dos grupos o muestras) y una variable dependiente cuantitativa en la cual interesa comparar las muestras. Es una excelente alternativa a la prueba t sobre diferencia de medias cuando no se cumplen los supuestos sobre los que se basa esta prueba.

➤ **Prueba de Kruskal Wallis** Es una extensión de la prueba de U de Mann Whitney al caso de más de dos muestras, no necesita establecer supuestos sobre las poblaciones originales como los del ANOVA. Cuando al realizar la prueba de Kruskal Wallis se obtienen diferencias se puede aplicar la **prueba de Tukey** con el fin de determinar entre cuales grupos de se encuentra dicha diferencia.

5. METODOLOGÍA

5.1 PROCEDIMIENTOS DE OPERACIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

La Tabla 2 muestra los métodos de ensayo para análisis de pH y conductividad en aguas y a continuación se describen los procedimientos implementados por el Laboratorio Ambiental de la CRC de acuerdo a los protocolos de validación elaborados. Es importante resaltar que se trabaja con materiales y reactivos certificados con el fin de garantizar la calidad de los análisis.

Tabla 2. Métodos analíticos estudiados ^[17]

DETERMINACIÓN	MÉTODO
pH	Potenciométrico
Conductividad	Electrométrico

5.1.1 Procedimiento establecido para la determinación de pH en aguas ^[18]

5.1.1.1 Calibración del pH-metro

- Conectar el equipo a una fuente de voltaje de 110V.
- Encender el equipo presionando la tecla **ON/OFF**.
- Retirar el capuchón protector del electrodo.
- Lavar el electrodo con agua desionizada.
- Sumergir el electrodo en el primer punto de calibración (Buffer pH 4.01) y presionar la tecla CAL para iniciar el proceso.
- Cuando el equipo ha terminado de verificar el Buffer introducido, fija en la pantalla los valores de pH, temperatura, voltaje y condiciones del electrodo, expresado esto en porcentaje. Estos datos deben reportarse en el formato de captura de datos para calibración de pH-Metro.
- Retirar el Buffer y lavar el electrodo con agua desionizada.
- Sumergir el electrodo en el segundo punto de calibración (Buffer pH 7.00) y repetir lo realizado con el primer buffer.
- Sumergir el electrodo en el tercer punto de calibración (Buffer pH 10.00) y repetir lo realizado con el primer buffer.

5.1.1.2 Medición de pH

- Introducir el electrodo en la muestra y presionar la tecla **READ** para iniciar el proceso de medición. Al momento de estabilizarse la lectura se fijará en la pantalla el valor de pH de la determinación.
- Registrar el valor obtenido en el formato de captura de datos.
- Lavar el electrodo con abundante agua desionizada.
- Secar el electrodo con papel absorbente ó sacudirlo suavemente.
- Introducir el electrodo nuevamente en el capuchón.
- Apagar el equipo.

5.1.2 Procedimiento establecido para la determinación de conductividad en aguas ^[19]

5.1.2.1 Calibración del conductímetro

- Encender el Conductímetro sensION™ + EC7.
- Retirar el electrodo del capuchón.
- Lavar el electrodo con agua desionizada.
- Secar el electrodo con papel absorbente ó sacudirlo suavemente.
- Introducir el electrodo en un estándar de concentración 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y agitar brevemente.
- Presionar la tecla ENTER.
- Registrar el valor de la constante y del estándar en el formato de captura de datos.
- Realizar los pasos anteriores para el estándar de concentración de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm .

➤ Medición de Conductividad

- Lavar el electrodo con agua desionizada.
- Secar el electrodo con papel absorbente ó sacudirlo suavemente.
- Introducir el electrodo en la muestra y agitar brevemente.
- Esperar que se establezca la lectura.
- Registrar el valor obtenido en el formato de captura de datos.
- Retirar el electrodo y lavarlo con agua desionizada.
- Introducir el electrodo en el capuchón.
- Apagar el equipo

5.2 ANÁLISIS Y RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN DE ACUERDO CON LOS PROTOCOLOS ELABORADOS PARA CADA UNO DE LOS PARÁMETROS A IMPLEMENTAR

Se evaluaron los parámetros de pH en un pH-metro HACH sensION™ + pH31 y conductividad en un conductímetro sensION™ + EC7 a estándares y material de referencia certificado (MRC). Los estándares de pH tienen valores de 4,01, 7,00 y 10,00; los estándares de conductividad presentan valores de 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm.

5.3 VALIDAR Y OBTENER LA INCERTIDUMBRE DE pH Y CONDUCTIVIDAD, COMPARANDO CON MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS SUMINISTRADOS POR KIMBERLY CLARC CORPORATION.

Se evaluaron los datos provenientes del análisis de dos muestras de agua, durante siete días con cuatro replicas cada uno. Se tomo una muestra de concentración baja (M1: Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán) y otra de concentración alta (M2: Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC).

Inicialmente se rectificaron los cálculos de los promedios, desviación estándar y coeficiente de variación realizados en el proceso de validación para la determinación de precisión (repetibilidad y precisión intermedia), exactitud y trazabilidad.

5.4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

A estos resultados se les aplica un tratamiento estadístico empleando el programa SPSS versión 11.5, con el propósito de seleccionar el tipo de pruebas a aplicar (paramétricas o no paramétricas) se someten los datos inicialmente a la prueba de normalidad y finalmente se determina la incertidumbre.

5.4.1 Determinación de las fuentes de incertidumbre

5.4.1.1 Fuentes de incertidumbre tipo A

La incertidumbre tipo A determinada en el proceso de validación, obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad y se estima con base en la dispersión de los resultados individuales expresada por la desviación estándar.

5.4.1.2 Fuentes de incertidumbre tipo B

La incertidumbre tipo B son cuantificadas utilizando información externa u obtenida por experiencia como:

- Certificados de calibración
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento
- Normas o literatura
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición

Partiendo del conocimiento detallado de las metodologías incluyendo los procedimientos de calibración y manejo de equipos se agrupan las restantes fuentes de incertidumbre en tres corrientes según su procedencia, las cuales se combinan en determinadas partes de la estimación de la incertidumbre.

5.4.1.2.1 Incertidumbre debida a los equipos

En este caso corresponde al: pH-metro y conductímetro.

5.4.1.2.2 Incertidumbre debida a los reactivos

Para asegurar la calidad de los resultados en el laboratorio ambiental se trabaja con reactivos tipo Merck, material de referencia certificado (MRC) en los que se encuentra su pureza y fecha de vencimiento. El certificado de los estándares indica que son trazables a NIST y a PTB.

5.4.1.3 Fuentes de incertidumbre NO cuantificadas en la estimación de la incertidumbre global de los métodos.

- **Muestreo:** Aún cuando el muestreo es una fase determinante en el análisis, no se incluye su aporte a la incertidumbre, ya que el interés del laboratorio es determinar la incertidumbre a partir del momento en que se reciben las muestras hasta que se expide el resultado, pues no es necesariamente el laboratorio el encargado de la toma de muestras.
- **Lavado de material:** Se enjuaga todo el material con agua de grifo, dosificar con pipeta pasteur aproximadamente 2,5 mL una solución al 10% detergente liquido o libre de fosfatos. Finalmente se debe enjuagar con abundante agua de grifo y posteriormente con agua desionizada.
- **Calidad de agua:** Es medida con la conductividad eléctrica, esta debe estar en un rango óptimo de 1,5 μ S/cm.

➤ **Pre-tratamiento de las muestras:** Consiste en su homogenización mediante agitación manual

Las anteriores fuentes están bajo el sistema de calidad implementado, además se cuenta con protocolos para el lavado de material y para la verificación de la calidad del agua utilizada en el trabajo del laboratorio.

El personal que realiza dichas funciones está debidamente capacitado para ello. Todo lo anterior es verificado y controlado a través de los formatos que evidencian que el laboratorio se encuentra bajo condiciones de aseguramiento de la calidad a lo largo del tiempo y que la incertidumbre calculada sigue siendo válida.

5.4.1.4 Cálculo de la incertidumbre final

Se obtiene combinando los grupos de las fuentes de incertidumbre y finalmente se multiplica por el factor de cobertura, se empleo $K=2$ indicando una probabilidad de confianza del 95% en que el valor verdadero está contenido dentro del intervalo obtenido y su incertidumbre asociada.

5.5. ELABORACIÓN Y PRESENTACIÓN DE DOCUMENTOS

Se anexa a los protocolos de validación de cada parámetro el resultado de la incertidumbre calculada, como soporte al cumplimiento de uno de los ítems considerados en los requisitos técnicos de la Norma NTC – ISO/IEC 17025.

5.6. CONTRIBUCIÓN AL PROCESO DE ACREDITACIÓN DEL LABORATORIO AMBIENTAL DE LA CRC.

- Se detallo la información obtenida y relacionada anteriormente
- Participación en la capacitación Norma NTC ISO/IEC 17025:2005 y capacitación Norma NTC ISO 19011:2012 ofrecidas por GEMA
- Participación en las auditorías Internas por parte de GEMA Laboratorio acreditado de la ciudad de Cali Valle
- Participación en las capacitaciones externas por parte del IDEAM

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La validación es el proceso por el cual se demuestra que el procedimiento de análisis es el adecuado para los fines previstos en forma documentada y justificada. Se utilizan varios términos para describir los requisitos de validación como: precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación y rango entre otros. Teniendo en cuenta la confidencialidad de los resultados de las validaciones en este documento solamente se muestra los datos autorizados en cuanto a la caracterización de los parámetros estadísticos de los métodos.

6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE pH EN AGUAS

El rango de la determinación es de 0 a 14 unidades de pH. Se midió el pH a los estándares y materiales de referencia certificado. Dichos estándares fueron suministrados por Merck.

6.6.1. Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de repetibilidad

En la tabla 3 se describen los datos obtenidos en el proceso de validación de pH para evaluar la precisión del método efectuando varios análisis sobre cada uno de los estándares en iguales condiciones operativas, el mismo día.

Tabla 3. Resultados pH precisión en términos de repetibilidad

Ensayo	Valores estándar		
	4,01	7,00	10,00
1	4,02	6,99	10,02
2	4,02	6,98	10,04
3	4,02	6,98	10,04
4	4,01	6,98	10,04
Promedio	4,02	6,98	10,04
Desviación estándar	0,005	0,005	0,010
Coefficiente variación (%)	0,124	0,072	0,100

La desviación estándar y coeficiente de variación permiten establecer que el método es preciso considerando la repetibilidad.

Se realizan una serie de pruebas con el paquete estadístico SPSS, planteando siempre dos Hipótesis: Una Hipótesis Nula (H_0) y una Hipótesis Alternativa (H_a).

Con base en el valor de significancia (sig.), se acepta o rechaza la Hipótesis Nula, de acuerdo a si este valor es mayor o menor de 0,05 respectivamente. Si se rechaza la hipótesis nula, lógicamente se debe aceptar la alternativa en cada prueba.

La prueba de Shapiro Wilk se aplica para determinar si los datos presentan una distribución normal. En los casos que se encuentra normalidad se aplican pruebas paramétricas, de lo contrario se aplica estadística no paramétrica.

La prueba de normalidad de Shapiro Wilk aplicada a los datos de repetibilidad de pH (Tabla 4), muestra que los datos no se ajustan a la normalidad, por tanto se aplican pruebas no paramétricas. Inicialmente se hace Kruskal Wallis (Tabla 5) en donde se observa que existe diferencia significativa entre los valores de pH de los diferentes estándares como era de esperarse. Posteriormente se aplica la prueba U de Mann -Whitney (Tabla 6).

Tabla 4. Prueba de normalidad pH para precisión en términos de repetibilidad

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
pH	1 (pH= 4,01)	0,630	4	0,001
	2 (pH= 7,00)	0,630	4	0,001
	3 (pH= 10,00)	0,630	4	0,001

Tabla 5. Prueba de Kruskal Wallis en términos de repetibilidad para pH con Estándar como variable independiente

	pH
Chi-cuadrado	10,277
gl	2
Sig. asintót.	0,006

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Estándar

Tabla 6. Prueba U de Mann-Whitney comparación estándares - Repetibilidad

Estándar 1 y 2 Repetibilidad		Estándar 1 y 3 Repetibilidad		Estándar 2 y 3 Repetibilidad	
	pH		pH		pH
U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000
W de Wilcoxon	10,000	W de Wilcoxon	10,000	W de Wilcoxon	10,000
Z	-2,428	Z	-2,428	Z	-2,428
Sig. asintót. (bilateral)	0,015	Sig. asintót. (bilateral)	0,015	Sig. asintót. (bilateral)	0,015
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)	Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)	Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)

Se aprecia en la tabla 6 que existen diferencias significativas entre los valores de pH correspondientes a los tres estándares, enseñando que efectivamente el método es sensible para diferenciar valores de pH de diferentes estándares.

6.6.2. Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de precisión intermedia

En la Tabla 7 se muestran los datos estadísticos para evaluar la precisión del método a través de varios análisis sobre la misma muestra, en el mismo laboratorio, el mismo analista pero en diferentes días, esto correspondiente a la precisión intermedia para cada uno de los tres estándares de pH.

Tabla 7. Resultados de pH - Precisión intermedia

Ensayo	Valor nominal del estándar		
	4,01	7,00	10,00
Día 1	4,02	6,99	10,02
Día 1	4,02	6,98	10,04
Día 1	4,02	6,98	10,04
Día 1	4,01	6,98	10,04
Día 2	4,01	6,98	10,04
Día 2	4,01	7,00	10,03
Día 2	4,02	7,00	10,03
Día 2	4,02	7,00	10,02
Día 3	4,02	7,00	10,01
Día 3	4,02	7,00	10,01
Día 3	4,01	7,03	10,01
Día 3	4,01	7,02	10,02
Día 4	4,01	7,02	10,01
Día 4	4,01	7,01	10,04
Día 4	4,01	7,01	10,03
Día 4	3,98	7,06	10,03
Día 5	3,98	7,07	10,03
Día 5	3,98	7,06	10,03
Día 5	4,01	7,06	10,01
Día 5	4,02	7,06	10,01
Día 6	4,02	7,00	10,01
Día 6	4,01	7,00	10,01
Día 6	4,01	6,99	10,01
Día 6	4,01	6,99	9,96
Día 7	3,99	6,99	9,97
Día 7	3,98	7,04	9,97
Día 7	3,98	7,04	9,97
Día 7	3,98	7,04	9,98
Promedio	4,01	7,01	10,01
Desviación estándar	0,02	0,03	0,02
Coeficiente variación (%)	0,38	0,41	0,24

Los datos de la Tabla 7 presentan baja desviación estándar y coeficiente de variación inferior al 1%, mostrando que el método utilizado es preciso. La prueba de normalidad para los tres estándares en términos de precisión intermedia (Tabla 8), indica que los datos no se ajustan a la normalidad por lo tanto se aplican pruebas no paramétricas.

Tabla 8. Prueba de normalidad pH- Precisión intermedia

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
pH	1 (pH= 4,01)	0,741	28	0,000
	2 (pH= 7,00)	0,885	28	0,005
	3 (pH= 10,00)	0,852	28	0,001

Se realiza la prueba de Kruskal Wallis en función del día (Tabla 9) y del estándar (Tabla 10) para saber si existe diferencia significativa en las medidas de pH en días diferentes para cada estándar.

Tabla 9. Prueba de Kruskal Wallis pH en función del día - Precisión intermedia

	pH
Chi-cuadrado	1,336
gl	6
Sig. asintót.	0,970

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Día

Tabla 10. Prueba de Kruskal Wallis pH en función del estándar - Precisión intermedia

	pH
Chi-cuadrado	74,327
gl	2
Sig. asintót.	0,000

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Estándar

Esta prueba muestra que no hay diferencia significativa en los valores de pH en función del día (Tabla 9) confirmando que el método es preciso. Además se observa que existe diferencia significativa entre los valores de pH de los diferentes estándares como era de esperarse (Tabla 10). Para saber entre cual de los estándares existe diferencia significativa se aplica la prueba U de Mann-Whitney.

Tabla 11. Prueba U de Mann-Whitney comparación estándares – Precisión intermedia

Estándares 1 y 3- Precisión intermedia		Estándares 1 y 2- Precisión intermedia		Estándares 2 y 3- Precisión intermedia	
pH		pH		pH	
U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000
W de Wilcoxon	406,000	W de Wilcoxon	406,000	W de Wilcoxon	406,000
Z	-6,493	Z	-6,483	Z	-6,454
Sig. asintót. (bilateral)	0,000	Sig. asintót. (bilateral)	0,000	Sig. asintót. (bilateral)	0,000

La prueba U de Mann-Whitney (Tabla 11) confirma que hay diferencia entre cada uno de los estándares utilizados, confirmando la capacidad del método para diferenciar los estándares utilizados.

En la Tabla 12 se presentan los valores de porcentaje de recuperación de pH para los tres estándares, apreciándose valores altos cercanos al 100%. Los coeficientes de variación bajos inferiores al 1% y baja desviación estándar en los tres casos.

Tabla 12. Porcentaje de recuperación de pH - Precisión intermedia

Ensayo	std1	std2	std3	Ensayo	std1	std2	std3
	(4,01)	(7,00)	(10,00)		(4,01)	(7,00)	(10,00)
Porcentaje de recuperación (%)				Porcentaje de recuperación (%)			
Día 1	100,25	99,86	100,20	Día 4	100,00	100,29	100,10
Día 1	100,25	99,71	100,40	Día 4	100,00	100,14	100,40
Día 1	100,25	99,71	100,40	Día 4	100,00	100,14	100,30
Día 1	100,00	99,71	100,40	Día 4	99,25	100,86	100,30
Día 2	100,00	99,71	100,40	Día 5	99,25	101,00	100,30
Día 2	100,00	100,00	100,30	Día 5	99,25	100,86	100,30
Día 2	100,25	100,00	100,30	Día 5	100,00	100,86	100,10
Día 2	100,25	100,00	100,20	Día 5	100,25	100,86	100,10
Día 3	100,25	100,00	100,10	Promedio	99,99	100,22	100,25
Día 3	100,25	100,00	100,10	Desviación estándar	0,34	0,44	0,12
Día 3	100,00	100,43	100,10	Coficiente de variación (%)	0,34	0,44	0,12
Día 3	100,00	100,29	100,20				

Se procede a determinar los mismos parámetros estadísticos para el porcentaje de recuperación de pH en los tres estándares Merck para precisión intermedia.

La prueba de normalidad para los porcentajes de recuperación en términos de precisión intermedia (Tabla 13), muestra que los datos no se ajustan a la normalidad, por tanto se aplica la prueba de Kruskal Wallis (Tabla 14) para saber si existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación de los valores de pH de los tres estándares, en la medida a diferentes días, encontrándose valores de significancia superior a 0.05, por lo tanto se acepta la hipótesis nula y se afirma que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación en función del tiempo. Esto permite obtener un porcentaje de recuperación promedio global para la metodología, para cada estándar correspondiente a 99, 99%, 100,22% y 100,25% para los estándares de pH 4,01, 7,00 y 10,00 respectivamente.

Tabla 13. Prueba de normalidad porcentaje de recuperación de pH - Precisión intermedia

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Porcentaje	1 (pH= 4,01)	0,433	20	0,000
	2 (pH= 7,00)	0,513	20	0,000
	3 (pH= 10,00)	0,626	20	0,000

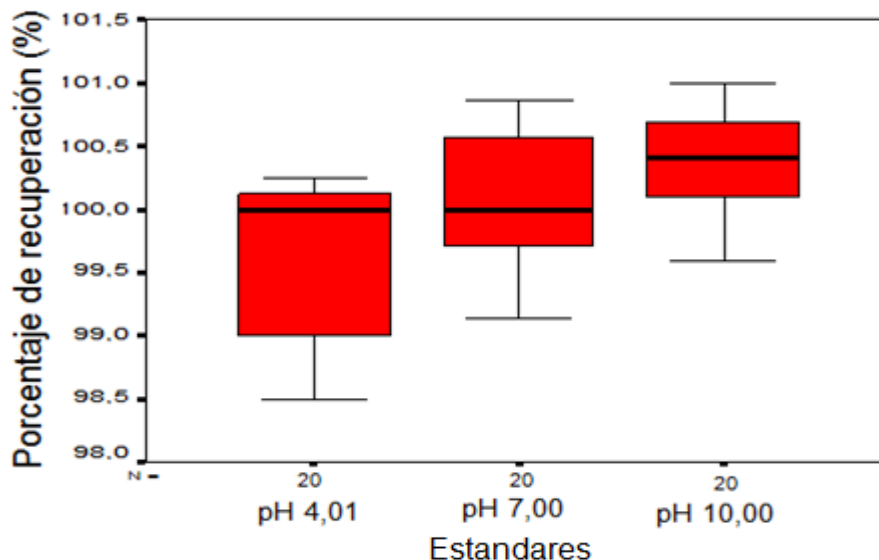
Tabla 14. Prueba de Kruskal Wallis pH en función del día - Precisión intermedia, porcentaje de recuperación

	% Recuperación
Chi-cuadrado	5,328
gl	4
Sig. asintót.	0,255

De lo anterior se deduce que se puede obtener un porcentaje de recuperación promedio global para la metodología independientemente del valor del pH que correspondería a 100,15%

En la figura 2 se muestra el diagrama de cajas para los porcentajes de recuperación de los tres estándares, en donde se comprueba que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación de los estándares, de esta manera queda el método debidamente implementado.

Figura 2. Diagrama de cajas - Porcentaje de recuperación pH



6.6.3. Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH en términos de reproducibilidad (intercalibración)

El laboratorio ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca realiza pruebas interlaboratorios mensuales con *Kimberly Clark Corporation* (KCC), en la Tabla 15 se presentan los resultados de estos ensayos, con ellos se evaluó la exactitud, grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real ó aceptado como real.

Tabla 15. Resultados de pH interlaboratorios KCC- CRC

Ensayo	KCC	CRC	%Er	%Rec
1	6,45	6,47	0,31	100,31
2	7,46	7,46	0,00	100,00
3	6,87	6,95	1,16	101,16
4	7,78	7,76	0,26	100,26
5	8,20	8,23	0,37	100,37
6	7,71	7,67	0,52	99,48
7	7,03	7,05	0,28	100,28
8	8,00	8,07	0,88	100,88
9	7,69	7,66	0,39	99,61
10	8,20	8,19	0,12	99,88
Promedio				100,22
Desviación estándar				0,52
Coficiente variación (%)				0,52

KCC: valor de referencia CRC: valor reportado %Er: Porcentaje de error relativo % Rec: Porcentaje de recuperación

De la Tabla 15 se deduce que los errores son bajos en todos los casos inferiores al 1% y por lo tanto porcentajes de recuperación adecuados comprendidos en el intervalo del promedio obtenido para la metodología global.

A los datos obtenidos en la Tabla 15 se le realizan pruebas t para saber si existe correlación entre los valores de pH de las muestras de KCC y los de la CRC.

Tabla 16. Prueba t para muestras relacionadas pH (KCC-CRC)

	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	t	gl	Sig. (bilateral)
KCC - CRC	-0,0200	0,04110	0,01300	-1,539	9	0,158

Las pruebas t de correlación entre los valores obtenidos de pH de KCC y los valores de la CRC muestran de acuerdo a la Tabla 16 que no existe diferencia significativa (0,158), confirmando que el método implementado en la CRC es exacto.

Tabla 17. Prueba t para porcentajes de recuperación (teniendo en cuenta el promedio)

Valor de prueba = 100.27			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Porcentaje de recuperación (%)	0,023	9	0,982

Se aplica la prueba t a los datos de porcentaje de recuperación (Tabla 17) tomando como valor de prueba su promedio, observando que no existen diferencias significativas entre el valor establecido por KCC y el obtenido en el Laboratorio Ambiental de la CRC.

Estos resultados confirman la reproducibilidad del método para la determinación de pH en el pH-metro HACH sensION™ + pH31

6.6.4. Trazabilidad en las mediciones de pH

Otro aspecto importante es verificar la trazabilidad de los resultados, lo que resulta práctico pues se confrontan los resultados obtenidos con el Material de Referencia Certificado (MRC) que como ya se mencionó es trazable a NIST y a PTB, los datos utilizados para tal fin se presentan en la Tabla 7.

Tabla 18. Prueba t estándar pH 4,01 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 4.01			
	t	gl	Sig. (bilateral)
pH 4,01	-1,835	27	0,077

Tabla 19. Prueba t estándar pH 7,00 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 7.00			
	t	gl	Sig. (bilateral)
pH 7,00	0,724	27	0,474

Tabla 20. Prueba t estándar pH 10,00 (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 10.00			
	t	gl	Sig. (bilateral)
pH 10,00	1,902	27	0,067

Al realizar la prueba t para el estándar de pH 4,01 (Tabla 18), pH 7,00 (Tabla 19) y pH 10,00 (Tabla 20) se obtienen los valores de significancia de 0,77, 0,474 y 0,67 respectivamente, esto demuestra que no existe diferencia significativa para los valores obtenidos en el laboratorio de la CRC y los obtenidos para KCC, ya que su significancia es mayor de 0,05. Estos resultados revelan que hay trazabilidad en el método implementado para la validación de pH en el laboratorio Ambiental de la CRC.

6.6.5. Evaluación de los datos provenientes de la validación de pH para muestras

En la Tabla 21 se muestran los resultados estadísticos provenientes del análisis realizado a las muestras.

Tabla 21. Resultados pH - Muestras

Ensayo	Concentración		Ensayo	Concentración	
	baja	alta		baja	alta
	M1	M2		M1	M2
Día 1	6,62	6,98	Día 5	6,29	7,06
Día 1	6,62	6,98	Día 5	6,24	7,07
Día 1	6,62	6,99	Día 5	6,23	7,07
Día 1	6,62	6,99	Día 5	6,23	7,07
Día 1	6,62	6,99	Día 5	6,24	7,07
Día 2	6,53	6,95	Día 6	6,34	7,03
Día 2	6,49	6,95	Día 6	6,34	7,04
Día 2	6,50	6,95	Día 6	6,35	7,04
Día 2	6,50	6,95	Día 6	6,35	7,04
Día 2	6,51	6,95	Día 6	6,36	7,04
Día 3	6,37	6,77	Día 7	6,12	6,90
Día 3	6,41	6,77	Día 7	6,13	6,90
Día 3	6,41	6,78	Día 7	6,13	6,90
Día 3	6,42	6,79	Día 7	6,14	6,90
Día 3	6,41	6,78	Día 7	6,14	6,91
Día 4	6,54	7,41	Promedio	6,40	7,02
Día 4	6,54	7,42	Desviación	0,16	0,19
Día 4	6,54	7,42	estándar		
Día 4	6,55	7,42	Coefficiente	2,50	2,71
Día 4	6,55	7,42	variación		

M1: Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán

M2: Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

En las tablas 22 y 23 se relacionan los datos de las pruebas t aplicadas a las muestras de agua superficiales y residuales domesticas respectivamente, esto con respecto al promedio de las cinco replicas.

Tabla 22. Prueba t Muestra 1 - pH

Valor de prueba = 6.40			
	t	gl	Sig. (bilateral)
pH Muestra 1	0,000	34	1,000

M1: Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán

Tabla 23. Prueba t Muestra 2 - pH

Valor de prueba = 7.02			
	t	gl	Sig. (bilateral)
pH Muestra 2	0,000	34	1,000

M2: Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

De las pruebas t se deduce que el comportamiento es similar en todos los casos y por tanto el método en dichas muestras es reproducible.

6.6.6. Estimación de las fuentes de incertidumbre en la determinación de pH en aguas

6.6.6.1. Incertidumbre tipo A para el análisis pH en agua

Con la evaluación de los datos provenientes de la validación de pH se tiene el aporte de incertidumbre expresado como desviación estándar relativa o coeficiente de variación (CV%).

Teniendo en cuenta que se ha validado con MRC, la incertidumbre tipo A (u_A) se estima de mejor manera a través de la trazabilidad, es decir a través de la estimación de incertidumbre del material de referencia certificado y de la precisión del método (Ecuaciones 4 y 5).

$$u_A = u_t \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$u_t = \sqrt{u_p^2 + u_{MRC}^2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde u_p es la incertidumbre de precisión de método y u_{MRC} es la incertidumbre asociada al material de referencia con que se realizó los ensayos.

➤ **Incertidumbre de Precisión u_p :** Con los datos de Tabla 24 se puede calcular la incertidumbre de precisión.

Tabla 24. Coeficiente de Variación de Precisión Intermedia para pH

Estándar	% Recuperación	S	CV (%)
pH 4,01	99,99		
pH 7,00	100,22	0,142	0,014
pH 10,00	100,25		
Media	100,15		

En éste caso la incertidumbre estándar se determina por la Ecuación 6:

$$u_p = \frac{DER}{\sqrt{n}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde, n es el número de mediciones, es decir 84 ya que son 28 por cada estándar, además se parte de los porcentajes de recuperación y se calcula una desviación estándar relativa promedio:

$$u_p = \frac{0,014\%}{\sqrt{84}} = 0,0015\%$$

➤ **Incertidumbre de Material de Referencia para pH u_{MRC} :** Se calcula teniendo en cuenta que el proveedor del MRC indica los límites inferior y superior (simétricos con respecto al promedio) del valor del estándar y se presenta una distribución rectangular o uniforme que se caracteriza porque cualquier valor tiene las mismas probabilidades de darse y la desviación típica de la distribución es igual a la amplitud dividida por $\sqrt{12}$.

$$u = A/\sqrt{12} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

La incertidumbre de cada uno de los estándares u_E de pH se determina por:

$$u_E = A/\sqrt{12}$$

Donde, A es la amplitud del intervalo que es 2 veces la incertidumbre estándar de MRC.

En la Tabla 25 se observan los valores de incertidumbre reportados para el MRC de cada estándar de pH, con ellos se determina el primer término de la ecuación para el cálculo de la incertidumbre debida a la trazabilidad.

Tabla 25. Incertidumbre de Estándares de pH, Merck Certipur

Estándar (unidades de pH)	Incertidumbre estándar MRC	A	u_E	DER(%) o CV (%)
4,01	0,01	0,02	$5.77E^{-3}$	0,14
7,00	0,01	0,02	$5.77E^{-3}$	0,14
10,00	0,01	0,02	$5.77E^{-3}$	0,14

La incertidumbre u_{MRC} se calcula por medio de la ley de propagación de errores:

$$u_{MRC} = \sqrt{(0,14)^2 + (0,14)^2 + (0,14)^2} = 0,24\%$$

Se reemplaza u_p y u_{MRC} en la Ecuación 5

$$u_i = \sqrt{u_{MRC}^2 + u_p^2} = \sqrt{(0,24)^2 + (0,0015)^2} = 0,24\%$$

El aporte de incertidumbre de la trazabilidad es atribuido principalmente a la incertidumbre de los estándares de pH, la precisión del método aporta un valor en magnitud considerablemente bajo comparado con el de la incertidumbre del MRC.

Se calcula entonces la incertidumbre tipo A

$$u_A = u_i = 0,24\%$$

$$u_A = 0,24\%$$

6.6.6.2. Incertidumbre tipo B para el análisis pH en agua

Este tipo de incertidumbre se obtiene evaluando cada uno de los pasos del protocolo para el análisis de pH en aguas, del laboratorio ambiental para identificar los puntos de generación de incertidumbre.

En la Tabla 26 se reporta la contribución de las fuentes de incertidumbre tipo B con base en los certificados de calibración del equipo. Teniendo en cuenta que previo a la lectura directa de pH en la muestra, se realiza la verificación del pH-metro; este aspecto se toma como la principal fuente de incertidumbre tipo B denominada incertidumbre instrumental (u_i) y está determinada por la precisión y calibración del pH-metro conjuntamente con los estándares utilizados en la calibración habitual.

Tabla 26. Fuentes de incertidumbre tipo B para pH

Fuente de incertidumbre	Símbolo	DER(%) o CV(%)
Precisión del pH-metro	u_{pp}	0,002
Calibración del pH-metro	u_{cal}	0,25
Reactivos para calibración	u_{MRCc}	0,25

$$u_i = \sqrt{u_{pp}^2 + u_{cal}^2 + u_{MRCc}^2}$$

(Ecuación 8)

$$u_i = \sqrt{(0,002)^2 + (0,25)^2 + (0,25)^2}$$

$$u_i = 0,35\%$$

En éste caso solo se considera el aporte de la incertidumbre instrumental, por lo tanto:

$$u_B = u_i \quad \text{(Ecuación 9)}$$

$$u_B = 0,35\%$$

6.6.6.3. Cálculo de la incertidumbre final para el análisis de pH en agua

Las fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B deben combinarse siguiendo la ley de propagación de errores. De esta forma se obtiene la incertidumbre combinada u_C usando la Ecuación 10:

$$u_C = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

$$u_C = \sqrt{(0,24)^2 + (0,35)^2}$$

$$u_C = 0,42\%$$

El último paso consiste en calcular la incertidumbre expandida U , se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada u_C por un factor de cobertura $k=2$ a un nivel de confianza de 95,45%. Para ello se utiliza la Ecuación 11

$$U = u_C \times k \quad \text{(Ecuación 11)}$$

$$U = 0,42\% \times 2 = 0,84\%$$

El valor encontrado para la incertidumbre es calculado a partir de coeficientes de variación y está expresado como un porcentaje. El reporte de la incertidumbre en un análisis se hace en las mismas unidades del parámetro determinado a través de la desviación estándar. Por lo tanto, para la determinación de pH en una muestra de rutina analizada en el laboratorio ambiental de la CRC se reporta:

$$\text{pH} = \text{valor medido} \pm (0,84/100)$$

Lo que indica que el valor obtenido de incertidumbre para la metodología implementada en la determinación pH es bajo y adecuado.

6.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD EN AGUAS

El mesurando es la cantidad de corriente eléctrica que conducen las sales o electrolitos inorgánicos contenidos en la muestra. Se midió la conductividad a estándares y materiales de referencia certificados, estos fueron suministrados por Merck.

6.2.1 Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de repetibilidad

En la Tabla 27 se describen los datos obtenidos en el proceso de validación de conductividad para evaluar la precisión del método efectuando varios análisis sobre la misma muestra en iguales condiciones operativas.

Tabla 27. Resultados conductividad precisión en términos de repetibilidad

Ensayo	Valores estándar		
	147 μ S/cm	1413 μ S/cm	12,88mS/cm
1	146,9	1416	12,89
2	146,9	1418	12,89
3	146,8	1417	12,87
4	146,9	1417	12,87
Promedio	146,9	1417,0	12,88
Desviación	0,05	0,82	0,01
Coeficiente variación (%)	0,03	0,06	0,09

La desviación estándar y coeficiente de variación obtenidos permiten establecer que el método es preciso considerando la repetibilidad.

La prueba de normalidad de Shapiro Wilk aplicada a los datos de repetibilidad de conductividad (Tabla28), muestra que los datos obtenidos no se ajustan a la normalidad, por tanto se aplican pruebas no paramétricas.

Tabla 28. Prueba de normalidad conductividad para precisión en términos de repetibilidad

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Conductividad	1 (147 μ S/cm)	0,630	4	0,001
	2 (1413 μ S/cm)	0,945	4	0,683
	3 (12,88 mS/cm)	0,729	4	0,024

Inicialmente se realiza la prueba de Kruskal Wallis (Tabla 29) donde se observa que existe diferencia significativa entre los valores de conductividad de los diferentes estándares, por lo tanto posteriormente se aplica la prueba U de Mann - Whitney (Tabla 30).

Tabla 29. Prueba de Kruskal Wallis en términos de repetibilidad para conductividad con Estándar como variable independiente

Conductividad	
Chi-cuadrado	10,093
gl	2
Sig. asintót.	0,006

a Prueba de Kruskal-Wallis

b Variable de agrupación: Estándar

Tabla 30. Prueba U de Mann-Whitney comparación estándares - Repetibilidad

Estándares 1 y 2 Precisión intermedia		Estándares 1 y 3 Precisión intermedia		Estándares 2 y 3 Precisión intermedia	
Conductividad		Conductividad		Conductividad	
U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000
W de Wilcoxon	10,000	W de Wilcoxon	10,000	W de Wilcoxon	10,000
Z	-2,381	Z	-2,397	Z	-2,352
Sig. asintót. (bilateral)	0,017	Sig. asintót. (bilateral)	0,017	Sig. asintót. (bilateral)	0,019
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)	Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)	Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	0,029(a)

En la Tabla 30 se aprecia que existen diferencias significativas entre los valores de conductividad correspondientes a los tres estándares, demostrando que efectivamente el método es sensible para diferenciar valores de conductividad de diferentes estándares. Esto confirma que el método es preciso desde la repetibilidad.

6.2.2 Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de precisión intermedia

En la Tabla 31 se muestran los datos para evaluar la precisión del método a través de varios análisis sobre la misma muestra, correspondiente a la precisión intermedia para cada uno de los tres estándares de conductividad.

Tabla 31. Resultados de conductividad - Precisión intermedia

Ensayo	Valor nominal del estándar			Ensayo	Valor nominal del estándar		
	147 μS/cm	1413 μS/cm	12,88 mS/cm		147 μS/cm	1413 μS/cm	12,88 mS/cm
Día 1	146,9	1416	12,89	Día 5	147,7	1418	12,87
Día 1	146,9	1418	12,89	Día 5	147,8	1418	12,89
Día 1	146,8	1417	12,87	Día 5	147,8	1410	12,87
Día 1	146,9	1417	12,87	Día 5	147,7	1410	12,87
Día 2	147,3	1415	12,88	Día 6	146,9	1410	12,89
Día 2	147,4	1413	12,88	Día 6	146,9	1410	12,87
Día 2	147,2	1414	12,87	Día 6	146,9	1411	12,88
Día 2	147,2	1414	12,87	Día 6	146,8	1412	12,89
Día 3	147,2	1414	12,88	Día 7	146,9	1411	12,89
Día 3	147,2	1414	12,89	Día 7	146,9	1412	12,88
Día 3	146,6	1412	12,89	Día 7	146,9	1412	12,89
Día 3	146,6	1412	12,88	Día 7	146,9	1413	12,88
Día 4	146,6	1412	12,89	Promedio	147,1	1414	12,88
Día 4	146,6	1413	12,88	Desviación	0,39	2,79	8,32
Día 4	146,6	1418	12,89	Coefficiente			
Día 4	147,7	1418	12,88	Variación (%)	0,26	0,20	0,06

Los datos de la Tabla 31 presentan baja desviación estándar y coeficiente de variación inferior al 1%, indicando que el método utilizado es preciso.

La prueba de normalidad para los tres estándares en términos de precisión intermedia (Tabla 32), muestra que los datos obtenidos, no se ajustan a la normalidad por lo tanto se procede a realizar pruebas no paramétricas.

Tabla 32. Prueba de normalidad conductividad para precisión en términos de precisión intermedia

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Conductividad	1 (147 μ S/cm)	0,185	28	0,000
	2 (1413 μ S/cm)	0,884	28	0,006
	3 (12,88 mS/cm)	0,789	28	0,000

Se aplica la prueba de Kruskal Wallis en función del día (Tabla 33) y del estándar (Tabla 34) para saber entre cual de los estándares utilizado los diferentes días existe diferencia significativa.

Tabla 33. Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del día - Precisión intermedia

Conductividad	
Chi-cuadrado	0,493
gl	6
Sig. asintót.	0,998

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Día

Tabla 34. Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del estándar - Precisión intermedia

Conductividad	
Chi-cuadrado	72,448
gl	2
Sig. asintót.	0,000

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Estándar

Después de realizar la prueba de Kruskal Wallis, se observa que no hay diferencia significativa en los valores de conductividad en función del día (Tabla 33) confirmando que el método es preciso. Además existe diferencia significativa entre los valores de conductividad de los diferentes estándares (Tabla 34). Para saber entre cual de los estándares existe diferencia significativa se realiza la prueba U de Mann-Whitney.

Tabla 35. Prueba U de Mann-Whitney conductividad para estándares - Precisión intermedia

Estándares 1 y 3 Precisión intermedia		Estándares 1 y 2 Precisión intermedia		Estándares 2 y 3 Precisión intermedia	
<u>Conductividad</u>		<u>Conductividad</u>		<u>Conductividad</u>	
U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000	U de Mann-Whitney	0,000
W de Wilcoxon	435,000	W de Wilcoxon	455,000	W de Wilcoxon	378,000
Z	-6,547	Z	-6,121	Z	-6,423
Sig. asintót. (bilateral)	0,000	Sig. asintót. (bilateral)	0,000	Sig. asintót. (bilateral)	0,000

La prueba U de Mann-Whitney (Tabla 35) confirma que hay diferencia entre cada uno de los estándares utilizados como era de esperarse, confirmando nuevamente la sensibilidad del método para cada uno de los estándares utilizados en la validación.

En la Tabla 36 se presentan los valores de porcentaje de recuperación para los tres estándares apreciándose valores altos cercanos al 100%. Los coeficientes de variación bajos inferiores al 1% y baja desviación estándar en los tres casos.

Tabla 36. Porcentaje de recuperación de conductividad - Precisión intermedia

Ensayo	Std 147 μ S/cm	Std 1413 μ S/cm	Std 12,88 mS/cm
	Porcentaje de recuperación (%)		
Día 1	99,93	100,21	100,08
Día 1	99,93	100,35	100,08
Día 1	99,86	100,28	99,92
Día 1	99,93	100,28	99,92
Día 2	100,20	100,14	100,00
Día 2	100,27	100,00	100,00
Día 2	100,14	100,07	99,92
Día 2	100,14	100,07	99,92
Día 3	100,14	100,07	100,00
Día 3	100,14	100,07	100,08
Día 3	99,73	99,93	100,08
Día 3	99,73	99,93	100,00
Día 4	99,73	99,93	100,08
Día 4	99,73	100,00	100,00
Día 4	99,73	100,35	100,08
Día 4	100,48	100,35	100,00
Día 5	100,48	100,35	99,92
Día 5	100,54	100,35	100,08
Día 5	100,54	99,79	99,92
Día 5	100,48	99,79	99,92
Día 6	99,93	99,79	100,08
Día 6	99,93	99,79	99,92
Día 6	99,93	99,86	100,00
Día 6	99,86	99,93	100,08
Día 7	99,93	99,86	100,08
Día 7	99,93	99,93	100,00
Día 7	99,93	99,93	100,08
Día 7	99,93	100,00	100,00
Promedio	100,04	100,05	100,01
Desviación	0,26	0,20	0,06
Coefficiente Variación (%)	0,26	0,20	0,06

Se procede a determinar los mismos parámetros estadísticos para el porcentaje de recuperación de conductividad en los tres estándares Merck para precisión intermedia.

La prueba de normalidad para los porcentajes de recuperación en términos de precisión intermedia (Tabla 37), muestra que los datos no se ajustan a la normalidad, por tanto se aplica la prueba de Kruskal Wallis (Tabla 38, Tabla 39) para saber si existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación de los valores de conductividad de los tres estándares en la medida a diferentes días.

Tabla 37. Prueba de normalidad porcentaje de recuperación de conductividad - Precisión intermedia

	Estándar	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Porcentaje	1 (147 μ S/cm)	0,774	28	0,000
	2 (1413 μ S/cm)	0,700	28	0,000
	3 (12,88 mS/cm)	0,189	28	0,000

Tabla 38. Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del día - Precisión intermedia, porcentaje de recuperación

	Porcentaje
Chi-cuadrado	5,978
gl	6
Sig. asintót.	0,426

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Día

Tabla 39. Prueba de Kruskal Wallis conductividad en función del estándar - Precisión intermedia, porcentaje de recuperación

	Porcentaje
Chi-cuadrado	3,791
gl	2
Sig. asintót.	0,150

a Prueba de Kruskal-Wallis
b Variable de agrupación: Estándar

Se encontraron valores de significancia superior a 0.05, por tanto se acepta la hipótesis nula y se afirma que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación en función del tiempo. Esto permite obtener un porcentaje de recuperación promedio global para la metodología, para cada estándar correspondiente a 100,04%, 100,05% y 100,01% para los estándares de conductividad de 147 μ S/cm, 1413 μ S/cm y 12,88 mS/cm respectivamente.

La prueba U de Mann-Whitney (Tabla 40) confirma que el valor en términos de porcentaje de recuperación para conductividad, no presenta diferencia significativa en ninguno de los tres estándares. Esto dice que el método es preciso para cada uno de los estándares y cada uno de los días en el cual se realizó el ensayo.

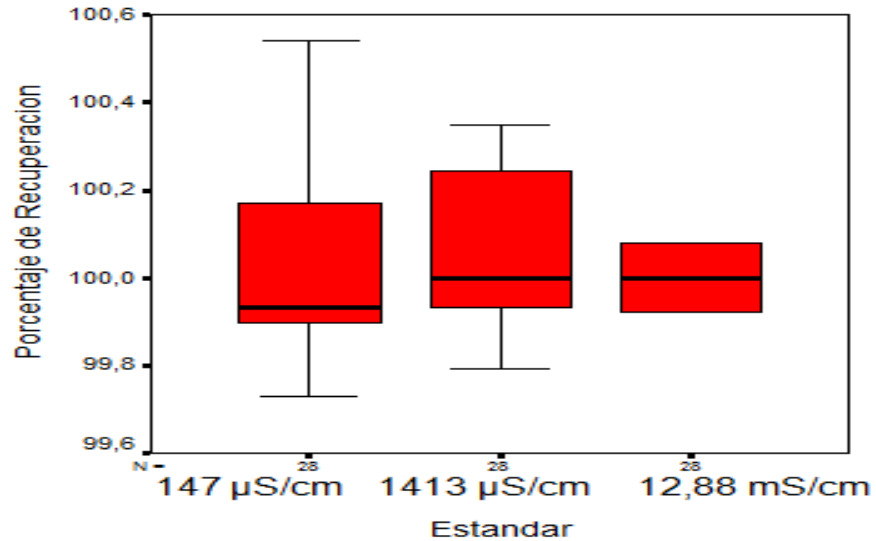
Tabla 40. Prueba U de Mann-Whitney conductividad para estándar - Precisión intermedia, porcentaje de recuperación

Estándares 1 y 2 Precisión intermedia		Estándares 2 y 3 Precisión intermedia		Estándares 1 y 3 Precisión intermedia	
	Porcentaje		Porcentaje		Porcentaje
U de Mann-Whitney	343,000	U de Mann-Whitney	285,000	U de Mann-Whitney	329,500
W de Wilcoxon	749,000	W de Wilcoxon	691,000	W de Wilcoxon	735,500
Z	-0,893	Z	-1,906	Z	-1,100
Sig. asintót. (bilateral)	0,372	Sig. asintót. (bilateral)	0,057	Sig. asintót. (bilateral)	0,271

De lo anterior se deduce que se puede obtener un porcentaje de recuperación promedio global para la metodología independientemente del valor de la CE que correspondería a 100,03%

En la figura 3 se presenta el diagrama de cajas para los porcentajes de recuperación de los tres estándares de conductividad, en donde se comprueba que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de recuperación de los estándares, de esta manera queda el método debidamente implementado en el Laboratorio Ambiental de la CRC.

Figura 3. Diagrama de cajas – Porcentaje de recuperación conductividad



6.2.3 Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad en términos de reproducibilidad (intercalibración)

El laboratorio ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca realiza pruebas interlaboratorios mensuales con *Kimberly Clark Corporation* (KCC), la Tabla 41 muestra los resultados de estos ensayos, con ellos se evaluó la exactitud, grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real ó aceptado como real.

Tabla 41. Resultados de conductividad interlaboratorios KCC - CRC

Ensayo	KCC	CRC	% Error	%Rec
1	1424	1428	0,28	100,28
2	1420	1423	0,21	100,21
3	1415	1417	0,14	100,14
4	1410	1416	0,42	100,43
5	1423	1419	0,28	99,72
6	1431	1429	0,14	99,86
7	1425	1418	0,49	99,51
8	1416	1420	0,28	100,28
9	1412	1417	0,35	100,35
10	1419	1413	0,42	99,58
Promedio				100,04
Desviación estándar				0,34
Coficiente variación (%)				0,34

KCC: valor de referencia CRC: valor reportado Er: Error relativo % Rec: Porcentaje de recuperación

A los datos obtenidos en la Tabla 41 se le realizan pruebas t para saber si existe correlación entre los valores de conductividad obtenidos con el MRC de la KCC y de la CRC.

Tabla 42. Prueba t para muestras relacionadas conductividad (KCC-CRC)

Par 1	KCC – CRC	Media	t	gl	Sig. (bilateral)
		-1,60	-0,891	9	0,396

Las pruebas t de correlación entre los valores de conductividad de KCC y los valores obtenidos en la CRC muestran de acuerdo a la Tabla 42 que no existe diferencia significativa (0,396) entre los valores de conductividad, confirmando nuevamente que el método implementado en la CRC es exacto.

Tabla 43. Prueba t para porcentajes de recuperación conductividad (teniendo en cuenta el promedio)

	Valor de prueba = 100.11		
	t	gl	Sig. (bilateral)
Porcentaje de Recuperación	0,024	9	0,982

Se aplica la prueba t a los datos de porcentaje de recuperación (Tabla 43) tomando como valor de prueba su promedio, demostrando que no existen diferencias significativas entre el valor establecido por KCC y el obtenido en el Laboratorio Ambiental de la CRC.

Estos resultados confirman la reproducibilidad del método para la determinación de conductividad en el equipo sensIONTM + EC7.

6.2.4 Trazabilidad en las mediciones de conductividad

Otro aspecto importante es verificar la trazabilidad de los resultados, lo que resulta práctico pues se confrontan los resultados obtenidos con el Material de Referencia Certificado (MRC), los datos utilizados para tal fin se presentan en la Tabla 31.

Tabla 44. Prueba t estándar conductividad 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Estándar	0,881	27	0,386

Tabla 45. Prueba t estándar conductividad 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Estándar	1,356	27	0,186

Tabla 46. Prueba t estándar conductividad 12,88 mS/cm (teniendo en cuenta el valor nominal del MRC)

Valor de prueba = 12.88 mS/cm			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Estándar	0,682	27	0,501

Al realizar la prueba t para el estándar de conductividad 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 44), 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 45) y 12,88 mS/cm (Tabla 46) se obtienen los valores de significancia de 0,386, 0,186 y 0,501 respectivamente, donde se demuestra que no existe diferencia significativa para los valores obtenidos en el laboratorio de la CRC y los obtenidos para KCC, ya que se obtuvo una significancia mayor del 0,05. Por tanto, se dice que hay trazabilidad en el método implementado para la validación de conductividad en el laboratorio Ambiental de la CRC.

6.2.5 Evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad para muestras

En la Tabla 47 se muestran los resultados estadísticos provenientes del análisis realizado a las muestras.

Tabla 47. Resultados conductividad - Muestras

Ensayo	Concentración		Ensayo	Concentración	
	baja	alta		baja	alta
	M1	M2		M1	M2
Día 1	93,5	579	Día 5	97,6	590
Día 1	93,6	580	Día 5	97,6	592
Día 1	93,7	580	Día 5	97,7	592
Día 1	93,7	580	Día 5	97,7	593
Día 1	93,8	580	Día 5	97,7	593
Día 2	93,8	580	Día 6	97,0	605
Día 2	93,8	579	Día 6	97,1	606
Día 2	93,9	579	Día 6	97,2	606
Día 2	93,9	580	Día 6	97,2	606
Día 2	94,0	581	Día 6	97,3	606
Día 3	98,2	578	Día 7	96,2	606
Día 3	98,3	578	Día 7	96,4	607
Día 3	98,3	579	Día 7	96,5	608
Día 3	98,3	579	Día 7	96,6	608
Día 3	98,3	579	Día 7	96,6	609
Día 4	95,0	585	Promedio	96,0	589
Día 4	95,1	586	Desviación estándar (%)	1,73	11,65
Día 4	95,2	586	Coefficiente de variación	1,80	1,97
Día 4	95,2	586			

M1: Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán

M2: Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

En las tablas 48 y 49 se relacionan los datos de las pruebas t aplicadas a las muestras de agua superficiales y residuales domesticas respectivamente, esto con respecto al promedio de las cinco replicas.

Tabla 48. Prueba t M1 - Conductividad

Valor de prueba = 96.0			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Muestra 1	0,015	34	0,988

M1, Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán

Tabla 49. Prueba t M2 - Conductividad

Valor de prueba = 589			
	t	gl	Sig. (bilateral)
Muestra 2	0,002	34	0,998

M2, Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

De las pruebas t se deduce que el comportamiento es similar en todos los casos y por tanto el método en dichas muestras es reproducible.

6.2.6 Estimación de las fuentes de incertidumbre en la determinación de conductividad en aguas

6.2.5.1 Incertidumbre tipo A para el análisis conductividad en agua

Con la evaluación de los datos provenientes de la validación de conductividad se tiene el aporte de incertidumbre expresado como desviación estándar relativa o coeficiente de variación (CV%).

Teniendo en cuenta que se ha validado con MRC, la incertidumbre tipo A (u_A) se estima de mejor manera a través de la trazabilidad, es decir a través de la estimación de incertidumbre del material de referencia certificado y de la precisión del método (Ecuaciones 4 y 5).

$$u_A = u_t \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$u_t = \sqrt{u_p^2 + u_{MRC}^2} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

➤ **Incertidumbre de Precisión u_p** : Con los datos de Tabla 50 se puede calcular la incertidumbre de precisión.

Tabla 50. Incertidumbre de Estándares de conductividad, Merck Certipur

Estándar	% Recuperación	S	CV (%)
Conductividad 147 $\mu\text{S/cm}$	100,04		
Conductividad 1413 $\mu\text{S/cm}$	100,05	0,021	0,021
Conductividad 12,88 mS/cm	100,01		
Media	100,03		

En éste caso la incertidumbre estándar se determina por la Ecuación 6:

$$u_p = \frac{DER}{\sqrt{n}}$$

(Ecuación 6)

Donde, n es el número de mediciones, es decir 84 ya que son 28 por cada estándar, además se parte de los porcentajes de recuperación y se calcula una desviación estándar relativa promedio:

$$u_p = \frac{0,021\%}{\sqrt{84}} = 0,002\%$$

➤ **Incertidumbre de Material de Referencia para conductividad** u_{MRC} : En la Tabla 50 se muestran los valores de incertidumbre reportada para el MRC de cada estándar de conductividad y su respectivo valor en términos de coeficiente de variación y su aporte a la incertidumbre calculado de la misma forma que se realizó para la determinación de pH a través de la siguiente ecuación:

$$u_E = A/\sqrt{12}$$

La incertidumbre de cada uno de los estándares u_E de conductividad se determina por:

$$u_E = A/\sqrt{12}$$

Donde, A es la amplitud del intervalo que es 2 veces la incertidumbre estándar de MRC.

En la Tabla 51 se observan los valores de incertidumbre reportados para el MRC del estándar de conductividad, con ellos se determina el primer término de la ecuación para el cálculo de la incertidumbre debida a la trazabilidad.

Tabla 51. Incertidumbre de MRC de conductividad, Merck Certipur

Estándar (mS/cm)	Incertidumbre estándar MRC(mS/cm)	A	u_E	DER(%) o CV(%) estándar MRC
1,41	0,02	0,04	0,01	0,71

Se reemplaza u_p y u_{MRC} en la ecuación 2

$$u_t = \sqrt{u_{MRC}^2 + u_p^2} = \sqrt{(0,71)^2 + (0,002)^2} = 0,71\%$$

En este caso el aporte de incertidumbre del material de referencia de conductividad es mayor al de la precisión del método, tanto así que al calcular u_t se obtiene el mismo valor de u_{MRC} , por lo tanto el aporte de incertidumbre de precisión resulta despreciable y se tiene que la incertidumbre debida a la trazabilidad del método está determinada por el material de referencia certificado.

Entonces,

$$u_A = u_t = 0,71\%$$

$$u_A = 0,71\%$$

6.2.5.2 Incertidumbre tipo B para el análisis conductividad en agua

La determinación de la conductividad de la muestra se hace por lectura directa con el conductímetro, antes de analizar la muestra se realiza la respectiva calibración del equipo.

La Tabla 52 muestra el aporte de incertidumbre (obtenida a partir de certificados del estándar de los estándares utilizados para la calibración y especificaciones del equipo) de los factores que intervienen en la calibración del conductímetro para encontrar el valor correspondiente a la incertidumbre instrumental (u_i), de igual manera como se consideró para la determinación de pH, se establece como el único componente de la incertidumbre Tipo B.

Tabla 52. Incertidumbre tipo B para determinación de conductividad

Fuente de incertidumbre	Símbolo	DER (%) o CV (%)
Precisión del conductímetro	u_{cond}	0,10
Reactivos para calibración	u_p	0,01

$$u_i = \sqrt{u_{cond}^2 + u_p^2}$$

$$u_i = \sqrt{(0,10)^2 + (0,01)^2}$$

$$u_i = 0,10\%$$

Con base en las consideraciones descritas anteriormente, se reemplaza u_i en la ecuación ($u_B = u_i$), obteniendo:

$$u_B = 0,10\%$$

6.2.5.3 Cálculo de la incertidumbre final para el análisis de conductividad en agua

El siguiente paso es calcular la incertidumbre combinada u_C como lo establece la ecuación 2 a partir de los aportes de incertidumbre tipo A y tipo B

$$u_C = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2}$$

$$u_C = \sqrt{(0,71)^2 + (0,10)^2}$$

$$u_C = 0,72\%$$

Finalmente se calcula la incertidumbre expandida

$$U = u_C \times k$$

$$U = 0,72\% \times 2$$

$$U = 1,44\%$$

El reporte de la conductividad en un análisis realizado en el laboratorio ambiental de la CRC se debe expresar como:

$$\text{Conductividad (mS/cm)} = \text{valor medido} \pm (1,44/100)$$

Esto indica que el valor obtenido de incertidumbre para la metodología implementada en la determinación conductividad es adecuado.

7 CONCLUSIONES

- El método de determinación de pH queda debidamente implementado y validado en el Laboratorio Ambiental de la CRC siendo preciso para los estándares de 4,01, 7,00 y 10,00 porque presenta desviación estándar de 0,02, 0,03 y 0,02 y coeficientes de variación de 0,38, 0,41 y 0,24 respectivamente; adecuados porque presenta porcentajes de recuperación globales de 100,15%.
- El método de determinación de conductividad queda debidamente implementado y validado en el Laboratorio Ambiental de la CRC, siendo preciso para los estándares 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm respectivamente porque presenta desviación estándar de 0,34, 0,44 y 0,12 y coeficiente de variación de 0,34, 0,44 y 0,12 respectivamente; adecuados porque presentan porcentajes de recuperación de 100,03%.
- Los métodos de determinación de pH y conductividad son exactos porque los valores obtenidos en las pruebas de intercalibración concuerdan con los valores de muestras reportados por *Kimberly Clark Corporation* y también se consideran trazables porque cada parámetro se evaluó empleando material de referencia certificado obteniendo resultados apropiados
- Con el tratamiento estadístico realizado en este trabajo y las diferentes pruebas de estimación de la incertidumbre y ley de propagación de errores, aplicados a los resultados de cada parámetro, se demuestra la confiabilidad de cada uno de los métodos implementados en el laboratorio en las medidas de pH y conductividad expresadas con una incertidumbre expandida, de esta forma se contribuye en el proceso de acreditación del Laboratorio Ambiental de la CRC bajo la norma ISO 17025.
- Las fuentes de incertidumbre para la determinación de pH fueron la precisión del método, el MRC, trazabilidad, precisión del pH-metro, calibración del pH-metro y los reactivos para la calibración sin considerarse significativo el aporte de la incertidumbre de la precisión del pH-metro.
- Las fuentes de incertidumbre para la determinación de conductividad fueron la precisión del método, el MRC, trazabilidad, precisión del conductímetro, reactivo para la calibración, el aporte de la incertidumbre de precisión del método es en magnitud despreciable.

- Se elaboraron y modificaron los documentos del sistema de calidad: manual de calidad, políticas, instructivos, procedimientos, formatos y protocolos contemplados en los requisitos técnicos y de gestión. Además se participó en capacitaciones de fortalecimiento e implementación del sistema de calidad, de esta manera se contribuyó al proceso de acreditación del laboratorio ambiental de la CRC

8 RECOMENDACIONES

- Es conveniente utilizar material de referencia certificado en cada uno de los diferentes procesos de medición del laboratorio para que de esta forma se pueda realizar un seguimiento adecuado con las cartas de control.
- Continuar con el registro documental de los certificados de análisis, estándares, material de referencia certificado, reactivos y calibración de equipos durante y después del proceso de acreditación ya que estos sirven para determinar la incertidumbre en cada una de las mediciones realizadas en el laboratorio Ambiental de la CRC
- Cada vez que cambie alguna de las condiciones de las metodologías en este documento, cambia también el valor de la incertidumbre, por tanto se debe realizar una nueva estimación de la incertidumbre teniendo en cuenta la distribución de probabilidades como un proceso de validación de la incertidumbre, la ley de propagación de errores y la forma de expresar el resultado con su incertidumbre expandida.

9 BIBLIOGRAFÍA

[1] FRANQUET B. J. Agua que no has de beber. 60 Respuestas al plan hidrológico nacional.

[Citado en 3 de febrero de 2012].

<<http://www.eumed.net/libros/2005/jmfb-h/1A.htm>>

[2] Proyecto Bio-Regional de educación ambiental.

[Citado en 6 de febrero de 2012]

<<http://www.sdnhm.org/education/binational/curriculums/agua/act1ante.html> >

[3] GRIMALT, Ángel. Propiedades físicas y químicas del agua. Revista ciencias.

[Citado en 6 de febrero de 2012].

< <http://www.revistaciencias.com/publicaciones/EpZkApuEuVGsDBwUPW.php> >

[4] Zhang, Yan; Tang, Chuyang Y.; Li, Guibai. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration. Water Research 46. 2012

[5] Völker, Sebastián; Kistemann, Thomas. The impact of blue space on human health and well-being – Salutogenetic health effects of inland surface waters: A review. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214. 2011

[6] Molécula del agua

[Citado en 6 de febrero de 2012].

<[http://es.wikipedia.org/wiki/Agua_\(mol%C3%A9cula\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Agua_(mol%C3%A9cula))>

[7] Ministerio de la Protección Social. República de Colombia. Decreto No 1575 de 2007.

[8] Tratamiento de efluentes – Caracterización

[Citado en 12 de marzo de 2012]

<http://www.frbb.utn.edu.ar/carreras/efluentes/tema_9.pdf >

[9] NTC-ISO 17025. Requerimientos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: ICONTEC, 2005. p 1-33

[10] Norma Sebas Colombiana NTC-ISO/IEC 17025. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. 2005

[11] IDEAM. Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. República de Colombia

[Citado en 12 de marzo de 2012]

<http://institucional.ideam.gov.co/jsp/loader.jsf?lServicio=Publicaciones&lTipo=publicaciones&lFuncion=loadContenidoPublicacion&id=858>>

[12] SKOOG, D. Principios de análisis instrumental. 5ª Edición. España. Editorial Mcgraw Hill. 2001

[13] Guía de validación de métodos analíticos.

[Citado en 5 de marzo de 2012].

<http://www.ministeriodesalud.go.cr/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>>

[14] International vocabulary of basic and general terms in metrology, BIPM, IEC, ISO, OIML. 1993.

[15] Manual de Métodos y Protocolos para el Análisis Químico de Aguas Naturales, Domesticas y Efluentes Industriales. Laboratorio de Química Ambiental IDEAM. Bogotá.

[16] MARTÍNEZ, A. SPSS Para Todos. Creado por SPSS FREE. Bogotá-Colombia. 2007. p. 11-44

[17] Métodos para análisis de agua según el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health*. 21th ed. 1995.

[18] Laboratorio Ambiental CRC. Protocolo análisis de pH en aguas. Corporación Autónoma Regional del Cauca. 2012

[19] Laboratorio Ambiental CRC. Protocolo análisis de conductividad en aguas. Corporación Autónoma Regional del Cauca. 2012