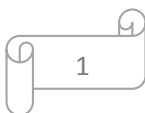


**VERIFICACION DEL MULTIPARAMETRO ORION 5-STAR PLUS PARA APLICAR
LOS METODOS ANALITICOS CON ALCANCE AL MUESTREO DE AGUAS
REALIZADOS POR EL LABORATORIO AMBIENTAL DE LA CORPORACION
AUTONOMA REGIONAL DEL CAUCA**

NAYIBER ASTRID BUITRON HOYOS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2014**



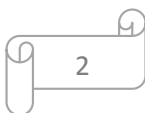
**VERIFICACION DEL MULTIPARAMETRO ORION 5-STAR PLUS PARA APLICAR
LOS METODOS ANALITICOS CON ALCANCE AL MUESTREO DE AGUAS
REALIZADOS POR EL LABORATORIO AMBIENTAL DE LA CORPORACION
AUTONOMA REGIONAL DEL CAUCA**

NAYIBER ASTRID BUITRON HOYOS

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

**Director. Ph.D. RICARDO BENITEZ BENITEZ
Asesor Qco. DIEGO ZULUAGA. (C.R.C).**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2014**



LISTADO DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Métodos de ensayo para el alcance del equipo	30
Tabla 2.	Conjunto de muestras para determinar pH	32
Tabla 3.	Conjunto de muestras para determinar conductividad	33
Tabla 4.	Conjunto de muestras para determinar OD	34
Tabla 5.	Diseño de muestreo para análisis en campo	36
Tabla 6.	Métodos de ensayo para caracterización fisicoquímica preliminar de las muestras tomadas en campo.	37
Tabla 7.	Medidas Conductividad (1 día)	39
Tabla 8.	Prueba de Shapiro-Wilk-Precisión por repetibilidad	39
Tabla 9.	Prueba t para la precisión por repetibilidad	40
Tabla 10.	Prueba ANOVA-1 día.	40
Tabla 11.	Datos de Precisión por repetibilidad	41
Tabla 12.	Medidas de conductividad durante 5 días de ensayo	41
Tabla 13.	Prueba de Shapiro-Wilk-Precisión por reproducibilidad-5 días	41
Tabla 14.	Datos de Precisión por reproducibilidad	43
Tabla 15.	Medidas de los %R	43
Tabla 16.	Prueba ANOVA con los %R-Precisión Intermedia	44
Tabla 17.	Datos de Precisión intermedia en función de los %R	45
Tabla 18.	Medias de datos y su respectivo %R	45
Tabla 19.	Prueba de Shapiro-Wilk en función de 5 días	46
Tabla 20.	Prueba ANOVA (5días de ensayo)	46
Tabla 21.	Exactitud en función del %R	46
Tabla 22.	Variabilidad en la determinación de la conductividad en agua natural	51
Tabla 23.	Datos obtenidos en la determinación de pH (1 día)	52
Tabla 24.	Prueba de Shapiro-Wilk-Precisión por reproducibilidad (1 día)	53
Tabla 25.	Prueba t para muestras relacionadas (1 día)	53
Tabla 26.	Prueba ANOVA (1 día)	54
Tabla 27.	Datos de Precisión por repetibilidad	54
Tabla 28.	Medias de pH-Precisión por reproducibilidad (5 días)	55
Tabla 29.	Prueba Shaipro-Wilk-5 días de ensayo.	55
Tabla 30.	Prueba ANOVA-Precisión por reproducibilidad- 5 días.	56
Tabla 31.	Datos de Precisión por reproducibilidad	58
Tabla 32.	Medias de los %R-Precisión intermedia	58
Tabla 33.	Prueba ANOVA con %R-Precisión Intermedia	59
Tabla 34.	Datos Precisión Intermedia	60
Tabla 35.	Exactitud en función de los resultados de pH-MRC	60
Tabla 36.	Variabilidad en la determinación de pH en agua natural	64
Tabla 37.	Medidas de OD-Precisión por repetibilidad	65
Tabla 38.	Prueba Shapiro-Wilk (1 día)	65
Tabla 39.	Prueba t comparación de métodos	66
Tabla 40.	Prueba ANOVA (1 día)	66

Tabla 41.	Datos de Precisión por repetibilidad	67
Tabla 42.	Medidas de OD obtenidas en 4 días de ensayo	68
Tabla 43.	Prueba ANOVA en función de los 4 días	69
Tabla 44.	Datos de Precisión por reproducibilidad	70
Tabla 45.	Exactitud método electrodo de membrana	71
Tabla 46.	Variabilidad en la determinación de OD en agua natural por 4 días comparando los métodos	76
Tabla 47.	Prueba t de comparación	76
Tabla 48.	Medidas de temperatura y comparación	77
Tabla 49.	Medidas de temperatura en muestras de agua natural	78
Tabla 50.	Correlación de Pearson-variables determinadas en campo en función del tiempo	81
Tabla 51.	Coefficiente de Regresión Cuadrática-Tiempo	82
Tabla 52.	Correlación de Pearson-variables determinadas en campo en función de los días	83
Tabla 53.	Correlación de Spearman-variables determinadas en campo en función de los días	83
Tabla 54.	Magnitud y signo del estadístico de la correlación de Pearson variables relacionables	85
Tabla 55.	Coefficiente de Regresión Cuadrática-Día	86
Tabla 56.	Magnitud y signo del estadístico de correlación de Pearson y Spearman para las variables relacionables.	87
Tabla 57.	Coefficiente de Regresión Cuadrática en variables relacionables	88
Tabla 58.	Relación DBO/DQO en el afluente y efluente	89
Tabla 59.	Cargas Contaminantes	91

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tipo de distribución de probabilidades	22
Figura 2. Escala para los valores de pH	23
Figura 3. Multiparámetro Orion 5-Star Plus	30
Figura 4. Histogramas de frecuencia para la determinación de la precisión intermedia en la medición de conductividad	44
Figura 5. Variación de temperatura en campo	79
Figura 6. Variación de pH en campo	79
Figura 7. Variación de conductividad en campo	80
Figura 8. Variación de OD en campo	80
Figura 9. Dispersión gráfica con linealidad esperada en función de las relaciones encontradas	86

LISTA DE ACRÓNIMOS

CRC:	Corporación Autónoma Regional del Cauca
NTC:	Norma Técnica Colombiana
ISO:	Organización Internacional de Normalización
IEC:	Comisión Electrónica Internacional
IDEAM:	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
MR:	Material de referencia
NIST:	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PTB:	<i>Physikalisch -Technische Bundesanstalt</i>
VIM:	<i>Vocabulary International of Metrology</i>
MRC:	Material de referencia certificado
MO:	Materia orgánica
OD:	Oxígeno Disuelto
Cond:	Conductividad
Temp:	Temperatura
DQO:	Demanda Química de Oxígeno
DBO ₅ :	Demanda Bioquímica de Oxígeno-5 días de ensayo
μS/cm:	Micro Siemens por centímetro
U-pH:	Unidades de pH
mg/L:	Miligramos por litro
%R:	Porcentaje de Recuperación
K:	Factor de cobertura
CV:	Coefficiente de variación
S:	Desviación Estándar
ANOVA	Análisis de varianza
Sig.:	Significancia
U:	Incertidumbre
uA:	Incertidumbre tipo A

u_c	Incertidumbre combinada
u_b	Incertidumbre en el balón aforado
u_B	Incertidumbre tipo B
u_C	Incertidumbre combinada
u_{cal}	Incertidumbre en la calibración
u_{cond}	Incertidumbre del conductímetro
u_{MRC}	Incertidumbre del material de referencia certificado
u_{MRCc}	Incertidumbre del material de referencia certificado utilizado para calibración
u_{MRC}	Incertidumbre del material de referencia certificado
u_{Est}	Incertidumbre estándar
u_p	Incertidumbre en la precisión

INDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	11
1. JUSTIFICACIÓN	12
2. HIPOTESIS	12
3. OBJETIVO	13
3.1. Objetivo General	
3.2. Objetivos Específicos	
4. INTRODUCCIÓN	14
5. MARCO TEORICO	15
5.1. Norma NTC-ISO/IEC 17025 aplicables al objeto de trabajo	15
5.2. Generalidades	15
5.2.1. Verificación	16
5.2.2. Beneficios del proceso de verificación en un equipo de medida	17
5.2.3. Proceso de verificación	17
5.2.4. Alcance de la verificación	18
5.2.5. Calidad en el desempeño del equipo	18
5.3. PARÁMETROS DE CALIDAD	19
5.3.1. Exactitud	19
5.3.2. Precisión	19
5.3.3. Límite de detección	20
5.3.4. Límite de cuantificación	20
5.4. INCERTIDUMBRE	20
5.4.1 Tipos de incertidumbre	21
5.4.2. Estimación de la incertidumbre tipo combinada	22
5.4.3. Incertidumbre expandida	22
5.5 VARIABLES DETERMINADAS EN EL EQUIPO DE MUESTREO	22
5.5.1. Potencial de hidrógeno-pH	22
5.5.2. Conductividad Eléctrica	23
5.5.3. Oxígeno Disuelto-OD	24
5.5.4. Temperatura	25
5.6. OTRAS VARIABLES DE EVALUACIÓN	25
5.6.1. Demanda Química de Oxígeno-DQO	25
5.6.2. Demanda Bioquímica de Oxígeno-DBO	25
5.6.3. Sólidos Suspendidos Totales	26
5.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	26

5.7.1.	Prueba de significación	27
5.7.2.	Pruebas de normalidad	27
5.7.3.	Pruebas paramétricas	27
5.7.4.	Pruebas No paramétricas	28
6.	METODOLOGÍA	29
6.1.	Métodos de análisis para la determinación de variables en agua que permiten la verificación del equipo de muestreo	29
6.2.	VERIFICACIÓN DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EN EL LABORATORIO AMBIENTAL CRC	29
6.2.1.	Equipo, reactivos y materiales	30
6.2.2.	Toma y preservación de la muestras	32
6.2.3.	Calibración del equipo	32
6.2.4.	Determinación de variables	32
6.2.4.1.	Determinación de pH	32
6.2.4.2.	Determinación de Conductividad	33
6.2.4.3.	Determinación de Oxígeno Disuelto	34
6.2.4.4.	Determinación de temperatura	36
6.3.	VERIFICACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL EQUIPO Y DISEÑO DEL MUESTREO PARA EL ANÁLISIS EN CAMPO	36
6.3.1.	Ubicación punto de muestreo	36
6.3.2.	Equipos y reactivos	37
6.3.3.	Procedimiento para la determinación de las variables en los puntos de muestreo establecidos	37
6.3.4.	Medición del Caudal	37
7.	RESULTADOS	38
7.1.	VERIFICACIÓN DEL MULTIPARÁMETRO EN LAS INSTALACIONES DEL LABORATORIO AMBIENTAL	38
7.1.1.	ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD EN AGUA	38
7.1.1.1.	Límite de detección	38
7.1.1.2.	Límite de cuantificación	38
7.1.1.3.	Precisión del equipo	39
7.1.1.4.	Exactitud en relación a la respuesta del equipo-metodología aplicada para la determinación de conductividad	45
7.1.2.	Estimación de las Fuentes de Incertidumbre en la determinación de conductividad	46
7.1.2.1.	Incertidumbre tipo A	46
7.1.2.2.	Incertidumbre tipo B	49
7.1.2.3.	Incertidumbre típica combinada	49
7.1.2.4.	Incertidumbre expandida	49
7.1.3.	Desempeño del equipo en relación a la medición de conductividad en muestras de agua natural.	50
7.1.4.	ANÁLISIS DE pH EN AGUA	51

7.1.4.1.	Límite de detección y cuantificación	51
7.1.4.2.	Precisión del equipo-metodología	52
7.1.4.3.	Exactitud en relación a la respuesta del equipo-metodología aplicada para la determinación de pH.	60
7.1.5.	Estimación de las fuentes de Incertidumbre en la determinación de pH en gua	60
7.1.5.1.	Incertidumbre tipo A	60
7.1.5.2.	Incertidumbre tipo B	62
7.1.5.3.	Incertidumbre típica combinada	63
7.1.5.4.	Incertidumbre expandida	63
7.1.6.	Desempeño del equipo en relación a la metodología aplicada en muestras de agua natural.	63
7.1.7.	ANÁLISIS DE OXÍGENO DISUELTOS EN AGUA	64
7.1.7.1.	Límite de detección y cuantificación	64
7.1.7.2.	Precisión del equipo	64
7.1.7.3.	Exactitud por comparación de métodos.	70
7.1.8.	Estimación de las Fuentes de Incertidumbre en la determinación de oxígeno disuelto en agua	70
7.1.8.1.	Incertidumbre tipo A	70
7.1.8.2.	Incertidumbre tipo B	74
7.1.8.3.	Incertidumbre típica combinada	74
7.1.8.4.	Incertidumbre expandida	74
7.1.9.	Desempeño del equipo en relación a la metodología aplicada en muestras de agua natural	75
7.1.10.	DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA	76
7.1.11	Determinación de incertidumbre en la medida de temperatura	77
7.2.	VERIFICACIÓN DEL MULTIPARAMETRO EN CAMPO	78
7.2.1.	EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES EN CAMPO	86
7.2.2.	EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES EN CAMPO Y LAS VARIABLES DETERMINADAS EN EL LABORATORIO AMBIENTAL	86
7.2.3.	DIAGNÓSTICO DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS EN FUNCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO Y LAS DETERMINACIONES DE TEMPERATURA, pH, CONDUCTIVIDAD, OD, DQO, DBO ₅ , SST Y EL CAUDAL	89
8.	CONCLUSIONES	93
9.	RECOMENDACIONES	95
10.	BIBLIOGRAFÍA	96
	ANEXO A	98
	ANEXO B	100

ANEXO C	104
ANEXO D	110
ANEXO E	117
ANEXO F	121

RESUMEN

Este trabajo está enfocado en la verificación del desempeño del equipo Orion 5 star utilizado por el laboratorio de la CRC para la medición de variables ambientales en campo sobre el recurso hídrico como pH, conductividad, oxígeno disuelto (OD) y temperatura. En el marco de lo anterior, se determinó la incertidumbre de dichas medidas en muestras de agua como un aporte al sistema de calidad del Laboratorio Ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca (C.R.C); con la finalidad de generar información técnica confiable como apoyo a la gestión Corporativa.

Los métodos implementados se siguieron de acuerdo a los procedimientos de los protocolos de análisis de las variables ya establecidos en el Laboratorio Ambiental, los cuales están basados en el libro para análisis de aguas “Standard Methods for the Examination to Water and Wastewater” [1].

Con el análisis estadístico realizado a los resultados obtenidos en la verificación del equipo de muestreo del laboratorio; para cada una de las variables se calculó la precisión por repetibilidad y reproducibilidad, exactitud en los métodos implementados y se determinó su incertidumbre.

Para la estimación de las incertidumbres tipo A y B, se consideró información necesaria como los resultados de los reportes de calibración de los equipos, materiales y reactivos necesarios para los análisis. Luego de los análisis estadísticos se determinaron los dos tipos de incertidumbre aplicando la ley de propagación de errores, obteniendo así la denominada incertidumbre combinada y finalmente se expresó como incertidumbre expandida, obteniendo valores como 3,0%, 4,04 y 1,5%, para los parámetros de conductividad, pH y OD respectivamente.

Finalmente se logró verificar el instrumento, establecer las respectivas incertidumbres, implementación del procedimiento que se lleva a cabo durante la ejecución de un plan de muestreo en campo y dejar soportes en el sistema de calidad del Laboratorio Ambiental de la C.R.C. en cuanto a los requisitos técnicos con los que debe cumplir el equipo en estudio; y también, dar cumplimiento a un ítem de la norma NTC-ISO/IEC 17025^[2], para acreditación de laboratorios de ensayo.

1. JUSTIFICACION

La Corporación dentro de sus funciones debe monitorear, evaluar y controlar los recursos naturales, entre ellos, el recurso hídrico y su impacto por aguas residuales, vertimientos industriales, emisión o inmisión de sustancias o residuos líquidos, sólidos o gaseosos, que puedan causar daño o poner en peligro el ambiente y la salud humana [3]. Como herramienta de apoyo a la toma de decisiones, la CRC cuenta con un laboratorio que tiene la capacidad para realizar las diferentes actividades de muestreo y análisis de aguas superficiales y residuales.

El Laboratorio Ambiental de la C.R.C, dentro de su proceso de acreditación ha implementado su sistema de gestión de calidad con base a los requisitos de gestión y técnicos exigidos en la norma, en relación a la organización, competencia del personal, métodos de análisis, documentación y equipos, lo anterior le permitió llegar a la auditoría inicial de acreditación por parte del IDEAM, la cual se realizó los días 19, 20 y 21 de junio del año 2012. Como resultado de dicha auditoría, se establecieron algunas no conformidades, las cuales deben cerrarse satisfactoriamente por el laboratorio con el objeto de optar a la respectiva acreditación.

Siguiendo con el proceso de acreditación bajo la normatividad vigente y dando respuesta a una de las no conformidades establecidas en la auditoría, surge la necesidad de confirmar las variables analíticas de pH, conductividad y oxígeno disuelto con alcance al equipo Multiparametro Orion 5-Star Plus disponible en el laboratorio para el muestreo de aguas.

2. HIPÓTESIS

La verificación del Multiparámetro Orion 5 Star Plus, utilizado para la determinación de pH, conductividad, Oxígeno disuelto (OD) y Temperatura en las diferentes actividades de muestreo (determinaciones en campo) comprobará su capacidad para cumplir consistentemente con las especificaciones establecidas por el fabricante y el certificado de calibración; y el seguimiento de los requisitos de la Norma NTC-ISO/IEC 17025 [2].

3. OBJETIVO

3.1. O. General

Implementar un proceso de verificación del Multiparámetro Orion 5-Satr Plus para aplicar los métodos en la determinación de pH, Conductividad, Oxígeno disuelto y temperatura con alcance al muestreo de aguas superficiales y residuales en el laboratorio ambiental de la CRC con el objeto de cumplir con los requisitos de la norma NTC-ISO/IEC 17025 y evidenciar la capacidad y competencia del mismo.

3.2. O. Específicos

- 3.2.1. Elaborar la guía del proceso general de verificación de las metodologías analíticas utilizadas con alcance a los equipos de muestreo de aguas superficiales y residuales (domesticas e industriales) en el Laboratorio Ambiental, C.R.C.
- 3.2.2. Determinar los parámetros de calidad característicos de cada método por verificar, como son: precisión en términos de reproducibilidad y repetibilidad, exactitud, límites de detección y cuantificación.
- 3.2.3. Calcular la incertidumbre asociada a la medición de cada método implementado.
- 3.2.4. Elaborar el respectivo informe de verificación de los métodos implicados en este estudio.
- 3.2.5. Determinar in situ y en el laboratorio las variables fisicoquímicas de un vertimiento de agua residual en el marco del proceso de verificación del equipo.
- 3.2.6. Determinar in situ y en el laboratorio las variables fisicoquímicas en la fuente receptora en el marco del proceso de verificación del equipo.
- 3.2.7. Comparar los resultados obtenidos de la fuente hídrica y del vertimiento con los valores de calidad establecidos en la norma nacional vigente.

4. INTRODUCCIÓN

El Laboratorio Ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca-C.R.C presta los servicios de toma de muestras de aguas superficiales, residuales: domésticas e industriales y los análisis fisicoquímicos necesarios para la caracterización de las mismas. Teniendo en cuenta que éste tipo de servicios debe ser realizado por laboratorios que posean el certificado de acreditación correspondiente otorgado por entidades competentes y en cumplimiento de la Norma ISO 17025; por tanto, el Laboratorio Ambiental-C.R.C está implementando un sistema en gestión de calidad, desde el año 2011, con los avances de los trabajos de grado en modalidad de pasantía denominados: “Contribución a la Implementación del Sistema de Calidad en el Laboratorio Ambiental de la CRC bajo la Norma NTC-ISO/IEC 17025” desarrollado por la Qca. Mónica Marcela Carvajal; continuando el proceso, se llevó acabo la “Validación de parámetros de pH y Conductividad en aguas superficiales y residuales; domésticas e industriales en el Laboratorio Ambiental de la CRC bajo la Norma NTC-ISO/IEC 17025” por la Qca. Johana Carolina Castro, cuya finalidad ha sido la de alcanzar la Acreditación.

Es de aclarar que, la entidad delegada para promover, definir y puntualizar; a través de auditorías, la certificación de acreditación de laboratorios cuya actividad esté relacionada con la producción de datos fisicoquímicos y bióticos del medio ambiente en toda la República de Colombia es el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales-IDEAM ^[4]. Y es ésta entidad que haciendo uso de los estándares sobre aseguramiento de la calidad; denominados SERIES ISO; reconocidas y aceptadas a nivel mundial, toma como guía los lineamientos para la acreditación establecidos en la norma ISO/IEC 17025: “Requisitos generales para la competencias de laboratorio de ensayo y calibración”. La cual fue editada por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificaciones (ICONTEC) como la norma NTC-ISO/IEC 17025.

El avance del laboratorio en el proceso de acreditación es el siguiente; en el mes de junio del 2012, el IDEAM llevó acabo la auditoría inicial de acreditación que en primera instancia resultó satisfactoria, pero que así mismo generó algunas no conformidades, las cuales debe resolver el laboratorio con el objeto de optar a la respectiva acreditación. Siguiendo el proceso para dar respuesta a cada una de las no conformidades es donde surge la necesidad de confirmar las variables analíticas de pH, conductividad y oxígeno disuelto con alcance al equipo Multiparametro Orion 5-Star Plus disponible en el laboratorio para el muestreo de aguas. Lo anterior, tiene como finalidad evidenciar el buen desempeño del equipo de muestreo con información técnicamente válida y

confiable, disponible en el laboratorio para el mejoramiento en el sistema de gestión de la calidad y en los procesos de control y vigilancia en el funcionamiento o mantenimiento preventivo del equipo.

Así, el objetivo del presente trabajo consiste en demostrar, en lo posible y de forma clara, el procedimiento llevado a cabo para la verificación del equipo Multiparametro Orion 5-Star Plus, para garantizar el buen desempeño durante el uso del mismo en actividades de muestreo de aguas superficiales y residuales; y documentar la información estadística que confirman que las medidas realizadas con el equipo son confiables, precisas y exactas.

5. MARCO TEORICO

Dentro del sistema de gestión de calidad de un laboratorio, los equipos constituyen una herramienta principal de trabajo; de ahí que, todo lo relacionado con ellos es de gran importancia, así se puede tener evidencia de que los ensayos, calibraciones, validaciones y verificaciones se ejecutan correctamente; y finalmente demostrar que se entregan resultados analíticos fiables y con la precisión requerida.

5.1. Requisitos de la Norma NTC-ISO/IEC 17025 aplicables al objeto del trabajo

Lo relacionado a los equipos; se encuentra establecido dentro de los requisitos técnicos en la norma en el numeral 5.5 *Equipos*, donde se especifica que:

Ítem 5.5.2: “antes de poner en servicio un equipo (incluido el utilizado para el muestreo) se lo debe calibrar y/o verificar con el fin de asegurar que responde a las exigencias específicas del laboratorio... El equipo debe ser verificado y/o calibrado antes de su uso”.

En el ítem 5.5.4 se establece que el laboratorio debe reflejar que “cada equipo y su software utilizado para los ensayos..., en lo posible, deben estar unívocamente identificado”.

En el ítem 5.5.6 dice que se debe implementar “procedimientos para la manipulación, almacenamiento, uso y el mantenimiento planificado de cada equipo de medición con el fin de asegurar el funcionamiento y de prevenir la contaminación o el deterioro”.

5.2. Generalidades

Obtener y emitir resultados de mediciones exactas y confiables, es un requisito fundamental para toda organización que desee estar entre las más competitivas dentro del mundo donde impera la protección del medio ambiente.

Tal es el caso, del Laboratorio Ambiental de la C.R.C que busca dar respuesta a un requisito sugerido por el IDEAM; siendo ésta, la entidad encargada de otorgar la Acreditación, luego de haber realizado la Auditoría.

El requisito sugerido para este trabajo es evidenciar a través de un proceso de verificación; el desempeño del equipo utilizado para los muestreos y las medidas que a través de él se obtienen, que son: pH, temperatura, conductividad y oxígeno disuelto.

5.2.1. Verificación

Según los conceptos establecidos en el vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología, (VIM) [5]; es la confirmación por medio de aportación de evidencia objetiva, de que un elemento dado satisface los requisitos especificados.

El elemento puede ser, un proceso, un procedimiento de medida, un material, un compuesto o un sistema de medida; y los requisitos especificados pueden ser, por ejemplo los asignados por el fabricante o la misma empresa para su funcionamiento.

Por lo tanto, la verificación proporciona una confirmación, por examen y recogida de evidencias, que los requisitos especificados se han alcanzado; es decir, comprobar si las desviaciones individuales de un equipo y los valores conocidos de una magnitud medida son menores que el máximo error definido en una norma, reglamento o especificación particular.

5.2.1.1. ¿Por qué se hace necesario la verificación de un equipo de medida?

Todos, los laboratorios deben establecer un “Plan de calibración y/o verificación” de sus equipos, para asegurar la fiabilidad de los resultados que aportan los mismos, con un grado de incertidumbre apropiado como requisito para dicha medición.

5.2.1.2. ¿Cómo es afectada la estructura de un laboratorio al estar por fuera esta especificación?

La corporación autónoma regional del Cauca; con apoyo del Laboratorio Ambiental, cumple una serie de funciones, como la de monitorear la calidad del agua en las diferentes cuencas hidrográficas y el vertido de efluentes residuales sobre el sistema de aguas naturales superficiales, y demás análisis solicitados por clientes externos que necesitan la caracterización y calidad de las mismas. Por lo tanto, si se entregan resultados sin cumplir con la normatividad vigente y sus especificaciones, se incrementa el riesgo de obtener

medidas erróneas; es decir, fuera de las especificaciones, y si éstas llegan al cliente interno o externo, se iniciaría un proceso de quejas por inconformidad. Y como parte fundamental, dentro del proceso de acreditación, el no dar respuesta a una no conformidad trae como consecuencia la “no acreditación” y por ende las autoridades ambientales, en el ejercicio de sus funciones, no aceptarán los resultados emitidos por el laboratorio.

5.2.1.3. Calidad de la medición

Aquí se contempla el nivel de calidad admitido para que el equipo arroje una medición, teniendo en cuenta su significado y valor bajo ciertas condiciones de operación, como son: influencia del operador, el lugar de medición, y distintas fuentes que puedan alterar la obtención de una medida. De aquí, se buscan puntos de control para que el equipo cumpla con las especificaciones requeridas o de lo contrario identificar acciones que permitan mejorar la medición.

5.2.2. Beneficios del proceso de verificación de un equipo de medida

Son muchos en beneficio del nombre de un laboratorio, pero entre ellos se destacan:

- ✓ Demuestra que el equipo y su sistema de medición funcionan correctamente y cumple con las condiciones que se especifican en el certificado de calibración.
- ✓ Reglamentar, para su buen funcionamiento, que se debe verificar antes y después de ser usado en la determinación de medidas en campo.
- ✓ Se puede, en buena hora, tomar la decisión de permitir que el equipo siga en uso o darlo de baja por averías y/o mal funcionamiento.

5.2.3. Proceso de verificación

“Todo equipo que tenga influencia directa o indirecta en los resultados de un análisis debe estar sujeto al plan de verificación”. Esta frase, tiene como propósito de asegurar y evidenciar que las mediciones de pH, conductividad, temperatura y oxígeno disuelto obtenidas con el Multiparámetro Orion 5-Star Plus en las actividades de muestreo, complementen el análisis que define la caracterización de las aguas y que son de alta confiabilidad.

Estas variables determinadas en primera instancia son de gran valor, pues reflejan la calidad del agua, es decir, con ello se puede establecer si a la fuente de agua natural le descargan vertimiento de efluentes residuales: domésticas o industriales; tratadas o sin tratar. De ahí, se hace necesario; casi obligatorio, que los vertidos sean sometidos previamente a un sistema de tratamiento para

remover dicha contaminación y así cumplir ciertas características que, al mezclarse con la fuente receptora permitan la conservación del recurso hídrico en cantidad y calidad adecuada, en cumplimiento de las normas ambientales. Entrando en detalle en el proceso de verificación; el primer paso antes de iniciar, es el de detallar las especificaciones dadas en el certificado de calibración y las del manual de manipulación del equipo para identificar los puntos críticos que se deben considerar antes de empezar a usar el mismo y así, establecer las actividades que se realizarán durante la verificación y que servirán para concretar el instructivo para la operación del Multiparámetro Orion 5–Star.

5.2.4. Alcance de la verificación

El alcance de este proceso de verificación tiene como propósito probar el buen desempeño del equipo utilizado para las actividades de muestreo ligado a la capacidad y calidad de las determinaciones de las variables pH, temperatura, conductividad y oxígeno disuelto (OD); esto sobre la base de ciertos parámetros de calidad estadísticos establecidos internamente en el laboratorio.

5.2.5. Calidad en el desempeño del equipo de muestreo

La verificación dependerá de los resultados obtenidos por la repetición y reproducción de datos en el proceso; así se demostrará que el sistema de operación del equipo es capaz o no, repetidamente de proporcionar resultados dentro de las especificaciones y en base al control de las mismas.

La recolección de datos para este procedimiento se llevará a cabo en tiempo real; como primera fase dentro de las instalaciones del laboratorio y como fase final en campo. Los datos deben ser recopilados en un formato apropiado. El propósito de llevar la primera fase, es simular el funcionamiento del equipo haciendo la determinación de las variables utilizando material de referencia certificado y con muestras de agua natural, para observar el desempeño del equipo antes de introducir el mismo en la actividad de muestreo en campo.

Todos los datos de la primera fase deben cumplir con éxito los criterios establecidos, cualquier desviación encontrada será reportada y después de tomar medidas correspondientes se hará necesario el reiniciar el proceso de verificación del equipo. Para garantizar el éxito del procedimiento de desempeño del equipo y en los métodos de ensayo implementados, se realizará una base estadística con los datos para determinar los parámetros de calidad que permitirán demostrar que el equipo cumple con las especificaciones para el cual fue diseñado y que las medidas obtenidas son confiables.

5.3. PARÁMETROS DE CALIDAD

5.3.1. EXACTITUD

Grado de concordancia entre el valor obtenido de una gran serie de resultados y el valor real o aceptado como referencia.

Este parámetro de calidad incluye componentes aleatorios como los componentes sistemáticos de las mediciones. Normalmente, la exactitud se estudia en dos componentes: la veracidad y la precisión. La precisión se describirá más detalladamente en el siguiente numeral ^[6].

- **Veracidad:** es el grado de coincidencia entre el valor obtenido de una cantidad medida y el valor real de la misma, siendo ésta un error sistemático. Veracidad es una forma de expresar de que tan cerca se encuentra la media de un conjunto de resultados generados durante la corrida de un ensayo respecto del valor real^[6]; este parámetro es calculado aplicando la siguiente ecuación:

$$Er (\%) = \frac{(\text{Valor experimental} - \text{Valor teórico})}{\text{Valor teórico}} \times 100 \qquad \text{Ecuación 1}$$

5.3.2. PRECISIÓN

Grado de concordancia existente entre una serie de medidas tomadas independientes entre sí; en determinadas condiciones, de un ensayo a partir de una muestra homogénea^[6].

Éste parámetro generalmente se expresa dependiente de la desviación estándar y depende de la distribución de los errores aleatorios, por lo cual se puede considerar tres formas de evaluar la precisión:

- **Precisión por Repetibilidad:** ésta precisión se genera en condiciones bajo las cuales se obtienen resultados cercanos entre sí, con el mismo método, sobre muestras idénticas, en las mismas condiciones (laboratorio, analista, etc.) y utilizando los mismos equipos de medición durante un periodo de tiempo establecido. La repetibilidad se puede expresar en forma cuantitativa, en función de las características de dispersión de los resultados ^[6].
- **Precisión intermedia:** precisión que expresa la variación del método dentro del laboratorio, teniendo en cuenta: los días durante los cuales se corre el ensayo, los analistas, los equipos de medición, entre otros que pueden afectar los resultados del ensayo^[6].
- **Precisión por Reproducibilidad:** ésta precisión se genera en condiciones bajo las cuales se obtienen resultados cercanos entre sí con el mismo método de ensayo, muestras idénticas, pero bajo condiciones diferentes (laboratorios, analista y equipos) de medición, y solo puede

ser medido en estudios interlaboratoriales ^[6]. Para la determinación de este parámetro es usual hacerlo aplicando la ecuación 2, como sigue:

$$\%CV = \frac{S}{X} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde S es la desviación estándar y X la media.

5.3.3. LÍMITE DE DETECCIÓN:

Según las normas ISO, este término está definido como “valor mínimo detectable de estado definida ^[7]; en química esto es “valor de concentración mínima detectable”. Por lo anterior, para propósitos de validación-verificación es suficiente proporcionar la aproximación de los valores promedios del blanco más tres veces la desviación estándar; de esta manera expresar la concentración del analito.

$$LOD = Y_o + 3S_{Y_o} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde Y_o es el promedio de las medidas del blanco, S_{Y_o} es la desviación estándar de medidas.

5.3.4. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:

Es un parámetro que nos informa acerca de la menor cantidad de analito que puede ser determinada, en una muestra con un nivel de incertidumbre aceptable, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%).

$$LOC = Y_o + 10 S_{Y_o} \quad \text{Ecuación 4}$$

5.4. INCERTIDUMBRE^[8]

La incertidumbre es el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analizado (mensurando); es decir que, hace referencia al analito o a la propiedad fisicoquímica determinada.

Dentro de una medición, éste parámetro no implica duda acerca de la validez de la misma; sino que, implica el incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

En general, cuando se realiza cualquier medición, ésta es afectada por factores que provienen de errores humanos, efectos por instalaciones y condiciones ambientales, por el mismo método, los equipos entre otros; por tanto, éstas representan las fuentes de incertidumbre y el grado con la cual dichos factores contribuyen a la incertidumbre total de una medición. A estos factores se los ha agrupado en dos grandes grupos: incertidumbre tipo A e incertidumbre tipo B.

5.4.1. Tipos de Incertidumbre

El método de evaluación de tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones mientras que el método de evaluación tipo B comprende las demás maneras de estimar la incertidumbre.

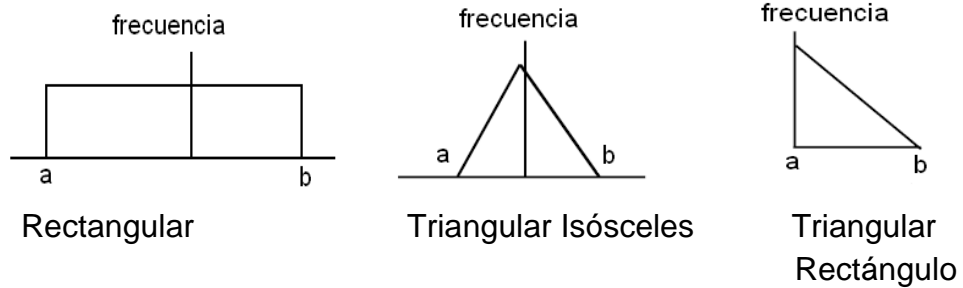
5.4.1.1. Incertidumbre tipo A Se basa en la estimación de la desviación típica de los resultados obtenidos al medir repetidamente el mesurando. Siempre que sea posible se tiene que aplicar este tipo de estimación.

5.4.1.2. Incertidumbre tipo B 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 la triangular rectángulo.

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



5.4.2. 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.

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

Ecuación 5

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.

5.4.3. 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)

$$U = u_C \times k$$

Ecuación 6

5.5. VARIABLES DETERMINADAS CON EL EQUIPO DE MUESTREO

5.5.1. Potencial de Hidrógeno-pH

El pH es una forma de expresar la concentración de los iones hidrógeno; o de una forma más clara la actividad del ion hidrógeno.

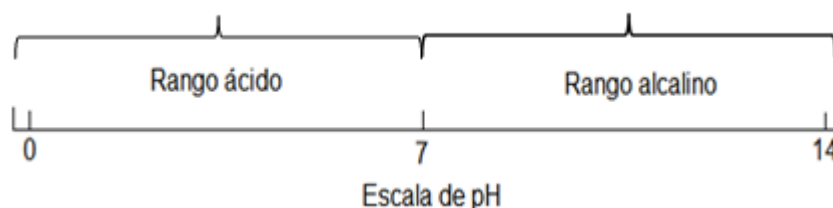
La determinación de esta variable en aguas tanto naturales como residuales, es de gran importancia, pues a través de su valor se puede considerar aspectos que permiten mejorar la calidad del agua por medio de tratamientos químicos y/o biológicos; además, se conoce que el pH en aguas tiene diversos orígenes, como por ejemplo el anhídrido carbónico disuelto que proviene de la atmósfera e infiltraciones del suelo producido por la respiración de organismos vivos.

Expresar esta variable en términos de concentración molar es bastante complicado; con el fin de superar esta dificultad, Sorensen propuso expresar estos valores en términos de sus logaritmos negativos y llamarlos P_{H^+} , pero ésta ha sido reemplazada simplemente por pH, expresándose como:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad \text{ó} \quad \text{pH} = \frac{1}{[H^+]} \quad \text{Ecuación 7}$$

La representación del valor del pH en la escala oscila de 0 a 14 (ver figura 2), en la que el valor de pH 7 a 25 °C representa la neutralidad absoluta.

Figura 2. Escala para los valores de pH.



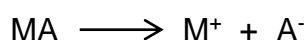
Para la medición de pH, se usa universalmente el electrodo de vidrio; el electrolito que está dentro del electrodo es una solución ácida de fuerza determinada, que desarrolla un potencial de acuerdo con la actividad de iones hidrógeno, en la solución a la cual se le realiza la medida [9].

5.5.2. Conductividad Eléctrica

La conductividad electrolítica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura.

Esta variable, da una idea del grado de mineralización del agua ya sea natural, residual doméstica o industrial; y es por eso que este valor es regulado por las normas ambientales donde es permisible un límite máximo en descargas de aguas residuales sobre fuentes receptoras.

El método directo para la determinación de conductividad electrolítica se basa en la propiedad que adquiere el agua de conducir la corriente eléctrica cuando tiene iones disueltos. La conducción de la corriente eléctrica en agua, puede explicarse por medio de la disociación electrolítica. Cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una porción se disocia en iones positivos y otra en negativos, así:



Los iones se mueven independientemente y se dirigen a los electrodos de carga opuesta mediante la aplicación de un campo eléctrico^[10].

5.5.3. Oxígeno Disuelto-OD

Existen dos procedimientos estándares para la medición de OD, el primero se realiza a través de una titulación de oxidación-reducción utilizando procedimientos yodométricos; y el segundo es una adaptación especializada de la polarografía, donde se emplea un electrodo cubierto por una membrana^[9].

En el método electrométrico los electrodos de membrana sensible al oxígeno, ya sean galvánicos o polarizados están constituidos por dos electrodos de metal en contacto con un electrolito soporte, separado de la disolución de muestra por medio de una membrana selectiva.

En el cátodo, que usualmente es oro o platino, ocurre la reducción del oxígeno mientras que en el ánodo ocurre la oxidación del metal (plata o plomo). La diferencia básica entre el sistema galvánico y el polarizado es que en el primero la reacción en el electrodo ocurre espontáneamente, mientras que en el segundo es necesario aplicar un potencial externo para polarizar el electrodo indicador. Generalmente se utilizan membranas de polietileno y fluorocarbón que son permeables al oxígeno molecular y relativamente rugosas^[11].

Evaluar el nivel de OD en las fuentes de aguas es muy necesario, de esta manera se asegura las condiciones saludables de vida acuática; puesto que, todos los organismos vivientes dependen de una forma u otra del oxígeno para mantener los procesos metabólicos que producen la energía para el crecimiento y la reproducción. Por tanto, es la principal medida que se usa para evaluar la magnitud de la contaminación de los desechos domésticos e industriales.

5.5.4. Temperatura

Esta variable es de vital importancia para determinar la calidad del agua; es indicador de los procesos biológicos, químicos y físicos que en ella pueden estar ocurriendo; para lo cual, se debe medir la temperatura del cuerpo de agua “in situ”; es decir en el lugar de muestreo.

Las mediciones de temperatura pueden hacerse con cualquier termómetro centígrado de mercurio bien calibrado, o mediante un termistor; el instrumento debe verificarse rutinariamente contra un termómetro de precisión certificado. El principio para esta contraerse con los cambios de temperatura ó a propiedades eléctricas y físicas de los materiales con los que se realizará la medición; estas propiedades son siempre las mismas para una temperatura dada lo que permite graduar los instrumentos de medición.

5.6. OTRAS VARIABLES DE EVALUACIÓN.

5.6.1. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es una prueba utilizada para medir la concentración de materia orgánica en los residuos doméstico e industriales. Esta prueba consiste en determinar la cantidad total de oxígeno que se requiere para la oxidación de la MO a dióxido de carbono y agua; mediante la acción de agentes oxidantes fuertes en medio ácido. La principal ventaja de la medición de esta variable es el corto tiempo en que se obtienen los resultados y su desventaja es la imposibilidad de diferenciar entre materia biológicamente oxidable y materia biológicamente inerte ^[12].

En las instalaciones del laboratorio la DQO se determina utilizando un kit, donde viene dosificada la cantidad necesaria de Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$; agente oxidante) en medio ácido y sulfato mercúrico (evita la formación de interferencias) de acuerdo al rango de contaminación que puede presentar la muestra de agua. Luego, la solución resultante se somete a digestión por 2h, después de este proceso el dicromato no reducido se determina fotométricamente.

5.6.2. Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

La DBO es una manera de obtener un valor muy aproximado de oxígeno que requieren las bacterias durante la estabilización de la MO susceptible de descomposición, en condiciones aeróbicas; esto es, la MO sirve de alimento a las bacterias y su oxidación genera energía. Esta variable se utiliza mucho para

determinar el poder contaminante de los residuos domésticos e industriales, en término de la cantidad de oxígeno que requieren si son descargados a corrientes de aguas naturales donde existen las condiciones aerobias; y para realizar estudios que evalúan la capacidad de purificación de cuerpos de aguas receptores.

Esta variable es determinada aplicando un método experimental, tipo bioensayo, que mide el oxígeno requerido por microorganismos en sus procesos metabólicos al consumir la MO presente en la muestra de agua (superficial o residual), en condiciones semejantes a las de la naturaleza, es decir, incubación en la oscuridad a 20°C, generalmente durante 5 días. Garantizando la existencia de oxígeno disuelto, ausencia de sustancias tóxicas, y disponibilidad de nutrientes necesarios para el crecimiento bacteriano, encargados de la oxidación final de la MO hasta CO₂ y agua ^[13].

5.6.3. Determinación de los Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los sólidos hacen referencia al material suspendido o disuelto en aguas naturales y residuales; los cuales, dependiendo de su cantidad afectan la calidad del efluente de manera adversa. Un alto contenido en SST puede ser estéticamente insatisfactorio para muchos procesos en los cuales la calidad del agua es importante. Esta variable evalúa la concentración de residuos y determina la eficiencia de las plantas de tratamiento; en corrientes de aguas se considera que los sólidos suspendidos se sedimentan por floculación biológica y química; pero son de gran importancia como la determinación de la DBO.

Para determinar los SST, la muestra bien mezclada se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio estándar y el residuo retenido en el filtro se seca hasta peso constante entre 103-105°C; el aumento del peso del filtro representa los sólidos suspendidos totales ^[14].

5.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El programa SPSS (Statistical Product and Service Solutions) es un conjunto de herramientas estadísticas que permite realiza: análisis descriptivos, análisis exploratorios, análisis de variables categóricas (tablas de contingencia), contrastar medias a través de la prueba T: de una muestra, de muestras independientes, de muestras relacionadas y análisis de varianzas de un factor y de varios factores, análisis pruebas paramétricas y no paramétricas. 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 ^[15].

5.7.1. Prueba de significación Junto con cada coeficiente o estadístico de las diferentes pruebas, el visor del programa ofrece la información necesaria para contrastar la hipótesis nula en relación a los valores que éste pueda tomar. El SPSS dependiendo de la prueba selecciona el nivel crítico deseado; estos son:

- **Bilateral:** Probabilidad de obtener resultados tan extremos como el obtenido, y en cualquier dirección, cuando la hipótesis nula es cierta. Un nivel de significación bilateral (de dos colas) contrasta una hipótesis nula en la que la dirección del efecto no se especifica de antemano.
- **Unilateral:** Probabilidad de obtener un resultado tan extremo como el observado, y en la misma dirección, cuando la hipótesis nula es cierta. Contrasta la hipótesis nula en la que se especifica con antelación la dirección del efecto.

5.7.2. Prueba de Normalidad de shapiro-Wilk: prueba útil cuando se cuenta con un tamaño muestral inferior a 50, esta prueba permite contrastar la hipótesis nula de que los datos muestrales provienen de poblaciones con distribuciones 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 ($\text{sig.} <0,05$) se debe aplicar pruebas no paramétricas.

5.7.3. 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 δ 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 se 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 Scheffé** Al rechazar la hipótesis del ANOVA, y antes de tomar una solución radical en cuanto a la igualdad o diferencia de las medias poblacionales, se busca a través de las opciones del cuadro del Post-hoc... una comparación multivariable que permita analizar el momento que hace que ANOVA se rechace. Esta prueba permite hacer comparaciones entre las diferentes medias tomadas de dos en dos, presentando la ventaja de realizar diferentes contraste con el valor fijo de probabilidad o nivel de error tipo I.
- **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.
- **Correlación de Pearson** Es una medida de la asociación lineal entre dos variables. Los valores del coeficiente de correlación van de -1 a 1. El signo del coeficiente indica la dirección de la relación y su valor absoluto indica la fuerza. Los valores mayores indican que la relación es más estrecha.

5.7.4. 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.

- **Correlación de Sperman** Versión no paramétrica del coeficiente de correlación de Pearson, que se basa en los rangos de los datos en lugar de hacerlo en los valores reales. Resulta apropiada para datos ordinales, o los de intervalo que no satisfagan el supuesto de normalidad. Los valores del coeficiente van de -1 a +1. El signo del coeficiente indica la dirección de la relación y el valor absoluto del coeficiente de correlación indica la fuerza de la relación entre las variables. Los valores absolutos mayores indican que la relación es mayor.

6. METODOLOGÍA

6.1. MÉTODOS DE ANALISIS PARA LA DETERMINACION DE LAS VARIABLES EN AGUAS QUE PERMITEN LA VERIFICACIÓN DEL EQUIPO DE MUESTREO

Considerando la experiencia del laboratorio en la ejecución de análisis dentro de las instalaciones y en campo; y teniendo en cuenta los fundamentos bibliográficos, se realizó la verificación del equipo en mención, a fin de reflejar las condiciones adecuadas de funcionamiento del mismo durante las actividades de muestreo; para lo cual, se seguirá en primer instancia un proceso de verificación de funcionamiento del equipo para la determinación de las variables en las instalaciones del laboratorio y una etapa final de verificación del desempeño del equipo en la determinación de las mismas variables en campo; es decir, in situ.

6.2. VERIFICACIÓN DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EN EL LABORATORIO

Para los métodos de ensayo que permiten llevar a término el proceso de verificación en la determinación de pH y la conductividad en aguas; se utiliza como guía los procedimientos establecidos en los protocolos de validación de las mismas variables implementados por el Laboratorio Ambiental de la C.R.C. Para los métodos de ensayo en la determinación de OD y temperatura, se utiliza como guía los procedimientos establecidos en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater y la respectiva comparación del método tradicional con el método instrumental. La tabla 1 muestra los métodos de ensayo utilizados para la primera etapa del proceso de verificación.

Tabla 1. Métodos de ensayo del alcance del equipo

VARIABLE	MÉTODO	
	INSTRUMENTAL	COMPARACIÓN
pH	Electrométrico*	No aplica
Conductividad	Electrométrico*	No aplica
OD	Electrométrico*	Yodométrico-Winkler*
Temperatura	Resistencia Interna de compensación	Termómetro digital Certificado*

* Métodos para análisis de agua según el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health. 21th ed. 2005* [1].

6.2.1. Equipo, reactivos y materiales

➤ Equipos

- Multiparámetro Orion 5-Star Plus con 3 sondas: conductividad, pH, OD, acoplado a una resistencia con capacidad de medir y compensar la temperatura (Figura 3).
- Balanza
- Pinza para Bureta
- Soporte universal

Figura 3. Multiparámetro Orion 5-Star Plus



➤ *Reactivos*

Soluciones de calibración de conductividad y de pH

Agua desionizada y destilada

Muestras de agua superficial y residual

Solucion de KCl

Material de referencia certificado para conductividad y pH.

Cloruro de cobalto (CoCl_2)

Sulfito de sodio (Na_2SO_3)

Sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Hidróxido de potasio (KOH) / Hidróxido de sodio (NaOH)

Yoduro de potasio (KI)

Azida de sodio (NaN_3)

Almidón soluble

Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Ácido salicílico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$)

Todas las sustancias químicas usadas para las metodologías son grado reactivo.

➤ *Materiales*

Probetas de 25 mL

Beakers de 50 mL

Frasco lavador

Papel absorbente

Botellas de incubación para la DBO de 300 mL de capacidad.

Pipeta aforada (10 mL, 5 mL, 2 mL)

Balón aforado (500 mL, 100 mL, 50 mL, 20 mL)

Beakers (250 mL, 100 mL, 50 mL)

Bureta (10 mL)

Probeta (100 mL)

Erlenmeyer (250 mL)

Propipeta

Vidrio reloj y varilla de vidrio

Goteros

Frascos (Plástico y opacos)

El material volumétrico usado en este proceso es de clase A

6.2.2. Toma y preservación de las muestras

Con base en el instructivo para toma de muestras de aguas regulado por el laboratorio cuyo código es IN-PDPA-LA039 ^[16], en el numeral 5.3 se especifica el tipo de recipiente que puede ser usado para la recolección de la muestra; para este caso se usaron envases de plástico (polietileno de alta densidad); luego de llenar cada recipiente, éstos se identificaron de forma unívoca y fueron sellados hasta el inicio de los análisis. Para la preservación de la muestra; se siguió el numeral 9 del instructivo mencionado anteriormente, esto es, que las muestras se refrigeraron a una temperatura aproximada de 4°C. Se aclara que, al iniciar el análisis, se llevan las muestras a temperatura ambiente.

6.2.3. Calibración del equipo

Antes de iniciar con el proceso de verificación, el equipo se “calibra” siguiendo los pasos del instructivo con código IN-PDPA-LA035 establecido por el laboratorio, tomando como guía el manual del equipo ^[17]. (Anexo A, numeral 1,2 y 3)

6.2.4. Determinación de Variables

6.2.4.1. Determinación de pH

Para este proceso se tomaron las medidas de pH a un conjunto de muestras especificado en la Tabla 2. El ensayo se corrió por un periodo de cinco (5) días consecutivos como condición de reproducibilidad. Se registraron cinco (5) réplicas; como condición de repetibilidad, por cada medida realizada sobre las muestras, obteniéndose un total de 45 datos al día. Los datos generados en los ensayos fueron registrados en el formato correspondiente.

Tabla 2. Conjunto de muestras para la determinación de pH

Muestra	Detalle
Std ₁	Estándar de pH 4.01
Std ₂	Estándar de pH 7.00
Std ₃	Estándar de pH 10.00
MRC ₁	Material de Referencia Certificado: pH 4.01 (MERCK Lote HC962964 vence
MRC ₂	Material de Referencia Certificado: pH 7.00 (MERCK Lote HC083197 vence
MRC ₃	Material de Referencia Certificado: pH 10.00 (MERCK Lote HC087368 vence
Mn ₁	Agua destilada
Mn ₂	Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán
Mn ₃	Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

➤ **Procedimiento:**

Una vez calibrada las sondas del Multiparámetro, se introduce el electrodo para la medida de pH en la muestra, se busca que la pantalla del equipo muestre el modo de lectura de pH, se procede a presionar la tecla “**measure**”, la lectura finaliza cuando la señal de auto lectura (AR); mostrada en la parte superior derecha de la pantalla, deja de parpadear. Se hace el registro del valor de pH obtenido.

Se retira el electrodo de la muestra y se lava con agua destilada.

6.2.4.2 Determinación de Conductividad

Para la determinación de la conductividad; se consideró el rango de trabajo experimentado por el laboratorio, y en base a eso se seleccionó el conjunto de muestras detallado en tabla 3. El ensayo se corrió por un periodo de cinco (5) días consecutivos como condición de reproducibilidad, se tomaron registros de cinco (5) réplicas como condición de repetibilidad para cada medida realizada en las muestra; obteniendo un total de 35 datos por día. Los datos generados en los ensayos fueron registrados en el formato correspondiente.

Tabla 3. Conjunto de muestras para la determinación de conductividad

Muestra	Detalle
Std ₁	Estándar de concentración baja, 147 μ S/cm
Std ₂	Estándar de concentración media, 1413 μ S/cm
Std ₃	Estándar de concentración alta, 12.88 Ms/cm
MRC	Material de Referencia Certificado: 1.41ms/cm (MERCK Lote HCO72578 vence 28/02/2013)
Mn ₁	Agua destilada
Mn ₂	Agua superficial: Rio Cauca, Puente metálico Vereda Gonzales, Popayán
Mn ₃	Agua residual: alcantarillado al interior vivero CRC

➤ **Procedimiento:**

Una vez calibrada las sondas del Multiparámetro, se introduce el electrodo para la medida de conductividad en la muestra, se busca que la pantalla del equipo muestre el modo de lectura de conductividad, se procede a presionar la tecla “**measure**”, la lectura finaliza cuando la señal de auto lectura (AR); mostrada en la parte superior derecha de la pantalla, deja de parpadear. Se hace el registro del valor de conductividad obtenida.

Se retira el electrodo de la muestra y se lava con agua destilada.

6.2.4.3 Determinación de Oxígeno Disuelto (OD)

Este proceso de medida se hizo por comparación, haciendo referencia a la obtención de medidas de OD por el método yodométrico modificado con azida y con electrodo de membrana con compensación automática de temperatura y presión. Se prepararon los estándares de OD haciendo uso de un material de referencia para DBO con la finalidad de obtener diferentes concentraciones de oxígeno disuelto; las cuales hacen parte del conjunto de muestras (Tabla 4) con las que se llevó a cabo el ensayo, por un periodo de cinco (5) días (condiciones de reproducibilidad), con tres (3) réplicas (condiciones de repetibilidad) por muestra para obtener 18 datos por día. Los datos generados en los ensayos fueron registrados en el formato correspondiente.

Tabla 4. Conjunto de muestras para la determinación de OD.

Muestra	Detalle
Std 0	Solución estándar de concentración nula.
Std 1	Solución estándar obtenida a partir de MRC para DBO 210+/-20mg/L
Std 2	Solución estándar obtenida a partir de MRC para DBO 210+/-20mg/L
Mn1	Muestra natural de concentración baja: agua residual-alcantarillado-
Mn 2	Muestra natural de concentración media: agua superficial-Río Cauca
Mn 3	Muestra de agua destilada (con rango de pH 5.0-8.0 y de conductividad máximo de

➤ **Procedimiento:**

6.2.4.3.1 Método Yodométrico-modificación con azida

a. Disoluciones

Preparación de disoluciones para realizar la determinación de OD (Anexo B)

b. Calculo para determinar la normalidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

La determinación de la normalidad real de la solución de Tiosulfato de sodio se realiza con la ecuación 8, mostrada a continuación:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} * N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ gastado}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde;

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ es la Normalidad del Tiosulfato de sodio en equivalentes-gramo/L

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ es el volumen de Dicromato de potasio utilizado

$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ es la Normalidad del Dicromato de potasio

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ es el volumen de Tiosulfato de sodio gastado para la titulación.

c. Calculo para determinar la normalidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

La determinación de la normalidad real de la solución de Dicromato de potasio se realiza con la ecuación 9, mostrada a continuación.

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{g_{K_2Cr_2O_7}}{\text{peso eq} - g_{K_2Cr_2O_7} * L_{\text{solución}}}$$

Ecuación 9

Donde;

$g_{K_2Cr_2O_7}$ son los gramos de Dicromato de potasio utilizados

$\text{peso eq} - g_{K_2Cr_2O_7}$ es el peso equivalente-gramo del Dicromato de potasio (49,03g/eq).

$L_{\text{solución}}$ es la cantidad en litros preparada.

d. Parte experimental

- Se adicionaron 300 mL de muestra en la botella tipo winkler, se fijó la cantidad de OD presente en la muestra adicionando 1 mL de la disolución de sulfato manganeso, luego 1 mL de la disolución alcalina de yoduro-azida. Se tapó la botella tipo winkler y se agitó vigorosamente.
- Se dejó sedimentar el precipitado, cuando esto ocurrió se adicionó 1 mL de solución de ácido sulfúrico concentrado, se volvió a tapar y se mezcló por inversión hasta que el precipitado se disuelva.
- Se tomaron 100 mL de la muestra tratada anteriormente y se procedió a la titulación con la disolución estándar de Tiosulfato de sodio 0,025 M, hasta que la coloración del yodo fue pálida; en este momento se adicionó el indicador de almidón, 5 mL; y se continuó con la titulación hasta que la solución se volvió incolora.

e. Calculo para determinar la concentración de OD

La obtención de la concentración de OD en la muestra se realizó con la ecuación 10, mostrada a continuación:

$$OD \text{ (mg/L)} = \frac{N * \text{mL de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5 \text{ H}_2\text{O gastados} * 8000 * \text{Vol Botella}}{\text{mL M valorada} * (\text{Vol Botella} - 2)}$$

Ecuación 10

Donde;

N es la Normalidad de la disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5 \text{ H}_2\text{O}$

8000 son los miligramos-equivalentes de oxígeno

Vol Botella es la capacidad en mL de la botella winkler

En el divisor se encuentra el factor de corrección de volumen por el desplazamiento de los reactivos agregados a la botella de winkler.

6.2.4.3.2. Método electrométrico

Una vez calibrada las sondas del Multiparámetro, se introduce el electrodo para la medida de OD en la muestra, se busca que la pantalla del equipo muestre el modo de lectura de OD, se procede a presionar la tecla “**measure**”, la lectura finaliza cuando la señal de auto lectura (**AR**); mostrada en la parte superior derecha de la pantalla, deja de parpadear. Se hace el registro del valor de OD obtenido en mg/L y/o en % de saturación.

Se retira el electrodo de la muestra y se lava con agua destilada.

Nota: para simular el movimiento del agua y se registre el valor real de OD en la muestra, se induce a agitación magnética.

6.2.4.4 Determinación de Temperatura

Este proceso de medida se hizo por comparación, haciendo referencia a la obtención de medidas de temperatura con el sistema del Multiparámetro y un termómetro digital calibrado. El conjunto de muestras consistió en agua destilada a diferentes temperaturas, se llevó a cabo el ensayo por un día debido a la inestabilidad de la temperatura del agua en las temperaturas trabajadas.

6.3 VERIFICACIÓN DE DESEMPEÑO DEL EQUIPO Y DISEÑO DE MUESTREO PARA ANÁLISIS EN CAMPO

Antes de ejecutar el plan de muestreo y la determinación de variables en campo; el equipo en primera instancia se prende y se conectan las sondas para permitir la polarización de los electrodos, el equilibrio con el ambiente y/o lugar; luego se procede a la calibración siguiendo el procedimiento establecido por el mismo, con código IN-PDPA-LA035 y registrando los valores; de esta manera se garantiza que el equipo se encuentra en buen estado y óptimas condiciones.

6.3.1 Ubicación punto de muestreo

Se toman muestras puntuales de 2 L de agua proveniente del cauce del Río Molino así: 100 metros antes del vertimiento doméstico (red de alcantarillado), en el vertimiento y 100 metros después del vertimiento; estos puntos están ubicados sobre el Barrio Pandiguando. Se tomaron 2 muestras diarias de cada punto; una en la mañana y otra en la tarde, por un periodo de 5 días; para un total de 30 muestras para el tiempo mencionado y según lo diseñado en la tabla 5.

Tabla 5. Diseño de muestreo para análisis en campo

Lugar	Hora		Puntos	Vol. Muestra/L	# Muestras/día
Río Molino sobre la Carrera 21C con Calle 1ª	10:00 am	3:30 pm	100 mt Antes	2	6
			Vertimiento		
			100 mt Después		
# Total de muestras en la semana					30

6.3.2 Equipo, reactivos

➤ *Equipos*

- Flujómetro (Medición caudal)
- Multiparámetro

➤ *Reactivos*

Soluciones de calibración de pH (4,01; 7,00 y 10,00 U-pH)

Solución de calibración de conductividad (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

Agua destilada

6.3.3 Procedimiento para la determinación de las variables en los puntos de campo establecidos.

Las variables de pH, conductividad, OD y temperatura se determinaron in situ y de forma simultánea en el afluente del Río Molino y en el efluente de agua residual (alcantarillado). Una vez conectadas y estabilizadas las sondas ó electrodos al Multiparámetro como está establecido en el instructivo de operación del equipo, con código IN-PDPA-LA036 ^[18], se realizaron las respectivas medidas y éstas se registraron en el formato de captura de datos en campo, con código FT-PDPA-LA045^[19].

Se recolectó una muestra por cada punto, aplicando el instructivo de toma de muestra, con código IN-PDPA-LA023 ^[20], para llevar a cabo la determinación de otras variables en el laboratorio como la DBO₅; para correlacionar la concentración de OD medida en campo; la DQO y los SST. Así; de forma ligera, puntualizar el problema ambiental existente en el lugar. Los métodos implementados en el laboratorio se describen en la tabla 6.

Tabla 6. Métodos de ensayo para caracterización fisicoquímica preliminar de las muestras tomadas en campo

VARIABLE	MÉTODO PARA DETERMINACIÓN	CODIGO SM ^[1]
DQO	Colorimétrico, Reflujo cerrado	Análogo a SM 5220-D
DBO ₅	Prueba de bioensayo 5 días-Electrodo de membrana	SM 5210-B SM 4500-OG
SST	Gravimétrico; sólidos suspendidos totales secados a 103-105°C	SM2540D

6.3.4 Medición del Caudal

Se determina el caudal del vertimiento y la fuente receptora; para determinar la carga total de los diferentes contaminantes; cuantificados previamente en las instalaciones del laboratorio. Con los datos obtenidos se analiza la capacidad que presenta la fuente receptora para diluir la carga contaminante proveniente

del vertimiento; es decir, la posibilidad de recuperar el ambiente biótico y no deteriorar la calidad del recurso hídrico.

7 RESULTADOS

7.1. VERIFICACIÓN DEL MULTIPARÁMETRO EN LAS INSTALACIONES DEL LABORATORIO

Para comprobar el adecuado funcionamiento del equipo Multiparámetro Orion 5-Star Plus se implementó la verificación de la medición de las variables para las cuales fue diseñado; haciendo referencia exclusiva a la serie pH/Conductividad/OD; por tanto, se detallan a continuación los parámetros que justifican el proceso como es: la precisión, exactitud, límites de detección y cuantificación y la incertidumbre asociada a la medida con respecto a la respuesta del equipo y el respectivo tratamiento estadístico de los datos haciendo uso del programa SPSS versión 20.

7.1.1. ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD EN AGUAS

La medida en cuanto a esta variable; hace referencia a la cantidad de corriente eléctrica que conducen las sales o electrolitos inorgánicos contenidos en una muestra.

7.1.1.1. Límite de detección:

Para calcular este parámetro se tomaron datos obtenidos en la medición en agua des ionizada, estableciéndose agua des ionizada como el blanco.

En la tabla 1 del Anexo C, se especifica las medidas realizadas sobre un blanco de muestra, se aprecia que el valor de la desviación estándar es 0,005 y el coeficiente de variación es 0,31%; cumpliendo con el requisito de variabilidad menor al 5%. Por lo tanto, se procede a calcular el límite de detección aplicando la ecuación 3, obteniéndose:

LOD = 1,24 μ S/cm.

7.1.1.2. Límite de cuantificación:

Para calcular este parámetro se utilizaron los datos de la tabla 1 del Anexo C, aplicando los valores adecuados en la ecuación 2 y de esta manera obtener:

LOC=1,27 μ S/cm.

7.1.1.3. Precisión del Equipo

Para establecer la precisión en términos de repetibilidad se analizaron 3 soluciones estándar de conductividad (MR), en un día bajo las mismas condiciones (tabla 7); y para la precisión por reproducibilidad o intermedia se analizaron las 3 soluciones estándar de conductividad (MR) por un periodo de 5 días (tabla 12).

➤ Precisión por repetibilidad.

Tabla 7. Medidas de conductividad (1 día)

Estándar	Replica					Media
	1	2	3	4	5	
147 μ S/cm	147,5	147,3	147,3	147,4	146,8	147,3
1413 μ S/cm	1411	1411	1410	1412	1412	1411,2
12,88 mS/cm	12,89	12,88	12,88	12,9	12,9	12,9

Una vez obtenido los datos para la determinación de la precisión por repetibilidad, lo principal por analizar en ellos es, comprobar si cumplen la distribución normal, aplicando la prueba de Shapiro-Wilk; en relación a que se cuenta con un tamaño muestral inferior a 30, y estableciendo las hipótesis del caso como: hipótesis nula; H_0 , los datos siguen una distribución normal y la Hipótesis alternativa, H_1 , los datos no siguen una distribución normal. Considerar el nivel de confianza al 95% y el nivel de error al 5%; es decir una probabilidad de 0,05.

Tabla 8. Prueba de Shapiro-Wilk-Precisión por repetibilidad (1 día).

Estándar	Normalidad		
	Estadístico	gl	Sig.
Std 147 μ S/cm	0,820	5	0,117
Std 1413 μ S/cm	0,881	5	0,314
Std 12,88 mS/cm	0,821	5	0,119

La hipótesis para la prueba de Shapiro-Wilk se acepta si el valor de Sig. es mayor de 0,05; se rechaza si el valor de Sig. es menor o igual a 0,05; de los resultados mostrados en la tabla 8, se acepta la H_0 pues; el valor estadístico de la prueba asociado a la Sig es mayor a 0.05 para cada estándar. Dada esta justificación de normalidad de datos, se procede a realizar pruebas paramétricas: prueba T y ANOVA para observar la existencia de diferencias significativas en los datos por estándar analizado.

Siguiendo con el análisis estadístico, se realiza la prueba t para observar si existen diferencias significativas teniendo en cuenta el valor de la media del estándar y los valores obtenidos con la sonda de medida. Las hipótesis del

caso son: H_0 , los datos no difieren del valor de la media y H_1 , los datos presentan diferencias significativas al valor de la media.

Tabla 9. Prueba t para la precisión por repetibilidad.

Medida	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	95% Int. Confianza para la diferencia	
					Inf.	Sup.
Estándar 147 μ S/cm	<i>Valor de la prueba = 147,3</i>					
	2,15	4	0,098	0,26	-0,076	0,60
Estándar 1413 μ S/cm	<i>Valor de la prueba = 1411,2</i>					
	-2,14	4	0,099	-0,80	-1,84	0,24
Estándar 12,88 mS/cm	<i>Valor de la prueba = 12,89</i>					
	2,24	4	0,089	0,01	-0,002	0,02

El valor crítico de t para una muestra en esta prueba; teniendo en cuenta los grados de libertad es de 2,78 a un nivel de confianza del 95% y a un nivel de error del 5% [21]; de la tabla 9 se observa que los valores $|t|$ son inferiores al valor crítico; y considerando el valor de la significancia bilateral ($0,05/2 = 0,025$) éstos son superiores al valor crítico; por lo tanto, la H_0 se retiene, aceptando que no hay evidencias de diferencias significativas entre las medias obtenidas y el valor real del estándar.

Sin embargo, para constatar el resultado de la prueba t se realizó otro análisis estadístico con el ANOVA, los resultados se muestran en la tabla 10.

Para este análisis tener en cuenta las siguientes hipótesis:

H_0 : Los valores de las medias son iguales.

H_1 : Los valores de las medias son distintos.

Tabla 10. Prueba ANOVA- 1 día.

Medidas	Suma de cuadrados	gl	F	Sig.
Inter-grupos	5,95*10 ⁶	2	1,15*10 ⁷	0,000
Intra-grupos	3,09	12		
Total	5,95*10 ⁶	14		

La tabla 10 muestra el resultado de la prueba de comparación múltiple, ANOVA, el resultado de interés es el valor de Sig. (95% nivel de confianza y 5% nivel de error); se evidencia que no hay igualdad de medias, ya que el valor de Sig. es 0,0. En conclusión, los datos presentan diferencias significativas entre sí, esto es claro ya que se están tratando grupos de datos de diferente población y comparación de medias distintas.

Con el análisis realizado a los datos y comprobando que no hay diferencia significativas, entonces, se calcula la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación en porcentaje (CV%) para observar la variabilidad y error relativo del método con respecto al equipo utilizado.

Tabla 11. Datos de Precisión por repetibilidad

Estadístico	Valor de Estándar de Conductividad		
	147 μ S/cm	1413 μ S/cm	12,88 mS/cm
Promedio	147,3	1411,2	12,89
S	0,27	0,84	0,01
CV _r (%)	0,18	0,06	0,08

De la tabla 11, se observa la variación entre los resultados; sin embargo esto no indica que el método sea impreciso, pues los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites aceptados; cuya variabilidad en cuanto al nivel de error es menor al 5%. Por lo tanto se puede afirmar que el método implementado con el equipo de campo es preciso por repetibilidad.

➤ **Precisión por reproducibilidad y Precisión Intermedia (%R)**

A continuación, se realiza el análisis estadístico de las medias presentes en la tabla 12 para determinar la precisión en términos de reproducibilidad; teniendo en cuenta que las medias fueron obtenidas a partir de los datos registrados durante la corrida del ensayo en 5 días (tabla 2 del Anexo C), cambiando día-día la solución de cada estándar, bajo las mismas condiciones durante los 5 días.

Tabla 12. Medias de conductividad durante 5 días de ensayo.

Día	Std 147 μ S/cm	Std 1413 μ S/cm	Std 12,88 mS/cm
1	147,3	1411,2	12,89
2	147,0	1411,0	12,91
3	147,4	1412,2	12,87
4	146,8	1412,0	12,90
5	147,6	1412,2	12,86

A los datos de la tabla 12 se les aplicó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, se considera nuevamente las hipótesis del caso como: hipótesis nula; **H₀**, los datos provienen de una distribución normal y la Hipótesis alternativa, **H₁**, los datos no se ajustan a la distribución normal.

Tabla 13. Prueba de Shapiro-Wilk - Precisión por reproducibilidad en función de los 5 días.

Estándar	Normalidad		
	Estadístico	gl	Sig.
Std 147 μ S/cm	0,913	25	0,056
Std 1413 μ S/cm	0,940	25	0,147
Std 12,88 mS/cm	0,945	25	0,192

La hipótesis para la prueba de Shapiro-Wilk se acepta si el valor de Sig. es mayor de 0,05 o se rechaza si el valor de Sig. es menor o igual a 0,05; esto en base a la probabilidad de 0,05. La tabla 13, presentan el valor de Sig.

superiores al valor crítico; por lo tanto, la H_0 se acepta; definiendo que, los datos se ajustan a la normalidad, en cuanto al análisis por agrupación de los 25 datos obtenidos durante los 5 días y por cada día de ensayo (tabla 3 del Anexo C). Comprobado este ajuste de normalidad se prosigue el análisis estadístico con pruebas paramétricas.

La Prueba de Levene se realizó para comprobar que las medidas obtenidas durante los 5 días de ensayo presentan una igualdad de varianzas; las hipótesis para la comparación de homogeneidad de varianzas son: H_0 : se puede asumir una igualdad de varianzas y la H_1 : las varianzas entre los datos difieren. Los resultados mostrados en la tabla 4 del Anexo C, hacen referencia a la prueba realizada, donde el valor crítico del estadístico de Levene se encuentra asociado al valor de Sig (0,05 con 95% nivel de confianza y 5% nivel de error) y se observa valores basados en la media de 0,145 para el Std 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 0,826 para el Std 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 0,989 para el Std 12,88 mS/cm ; que son mayores a 0,05 por lo tanto, la H_0 se retiene y se acepta que, en las medias de conductividad de cada estándar para los cinco días de ensayo hay igualdad de varianzas.

Para continuar con la comparación de los datos, se realizó el análisis con las diferentes aplicaciones de la prueba t para estudiar la evidencia de diferencias significativas entre las medias de conductividad durante los 5 días. Los resultados se muestran en la tabla 5 del Anexo C; ahí se puede observar el análisis de comparación de medias; es decir, la presencia de posibles diferencias relacionándose los días en que se corrió el ensayo. Los valores críticos de Sig. obtenidos; asociados a la prueba t, son superiores a 0,05, por tanto, la H_0 se acepta, hay igualdad de medias lo que implica que no se evidencia diferencias significativas entre los días en los que se obtuvieron las medidas de los estándares bajo las mismas condiciones.

Esta aceptación de la hipótesis nula de la prueba t donde se asocia los datos medidos en los diferentes días, se puede concretar con la prueba de ANOVA, donde, igualmente se compara las medias entre grupos.

La tabla 6 del Anexo C, muestra los resultados de la prueba de ANOVA de un factor, la cual nos permite analizar si hay variación significativa entre las medias de los datos agrupados por días dependiendo del valor de conductividad analizado. El valor crítico de la prueba es el estadístico F que, nuevamente para su interpretación es asociado al valor de la Sig.; y los valores son 0,083 para Std 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 0,062 para el Std 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 0,461 para el Std 12,88 mS/cm ; superiores a 0.05. Se concluye que, el análisis de las medias

no presenta diferencias significativas, es decir, el día no influye en la medida de la conductividad.

En general, con los análisis estadísticos realizados sobre los datos obtenidos de conductividad en los estándares de 147 $\mu\text{S/cm}$, 1413 $\mu\text{S/cm}$ y 12,88 mS/cm durante los 5 días no presentan diferencias significativas entre sí, ni entre días; por tanto, los datos son aptos para determinar la precisión por reproducibilidad del método asociado a las medidas que reporta el equipo, determinándose la S y CV% para observar el intervalo de variabilidad..

Tabla 14. Datos de Precisión por reproducibilidad

Estadístico	Valor de Estándar de Conductividad		
	147 $\mu\text{S/cm}$	1413 $\mu\text{S/cm}$	12,88 mS/cm
Promedio	147,2	1411,7	12,88
S	0,32	0,89	0,02
CV _R (%)	0,22	0,06	0,16

La tabla 14, muestra los valores de S y el % CV, inferiores al 5% como nivel de error permitido por las políticas de calidad del laboratorio; y se establece que el método de medida utilizando el equipo cumple el criterio de precisión por reproducibilidad.

Para la determinación de la precisión intermedia se calcularon los %R a partir de los datos obtenidos para la determinación estadística de la precisión por reproducibilidad, por lo tanto, son aptos para el cálculo respectivo.

Tabla 15. Medias de los Porcentajes de Recuperación.

Día	%R Std 147 $\mu\text{S/cm}$	%R Std 1413 $\mu\text{S/cm}$	%R Std 12,88 mS/cm
1	100,17	99,87	100,08
2	100,01	99,86	100,20
3	100,30	99,94	99,92
4	99,89	99,93	100,16
5	100,37	99,96	99,84

A los datos de la tabla 7 del Anexo C, se les aplicó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk; donde se establece como **H₀**: el intervalo de trabajo comprendido entre los 3 estándares no afecta la variabilidad en los porcentajes de recuperación y **H₁**: las medidas de los estándares afectan la variabilidad de los porcentajes de recuperación.

En la tabla 8 del Anexo C, se observa el ajuste de la normalidad de los porcentajes de recuperación (%R) obtenidos a partir de los datos de cada estándar, cuyos valores de Sig. son 0,754 para el Std de 147 $\mu\text{S/cm}$ y 0,254 para el Std de 12,88 mS/cm ; superiores a 0,05; mientras que para el estándar

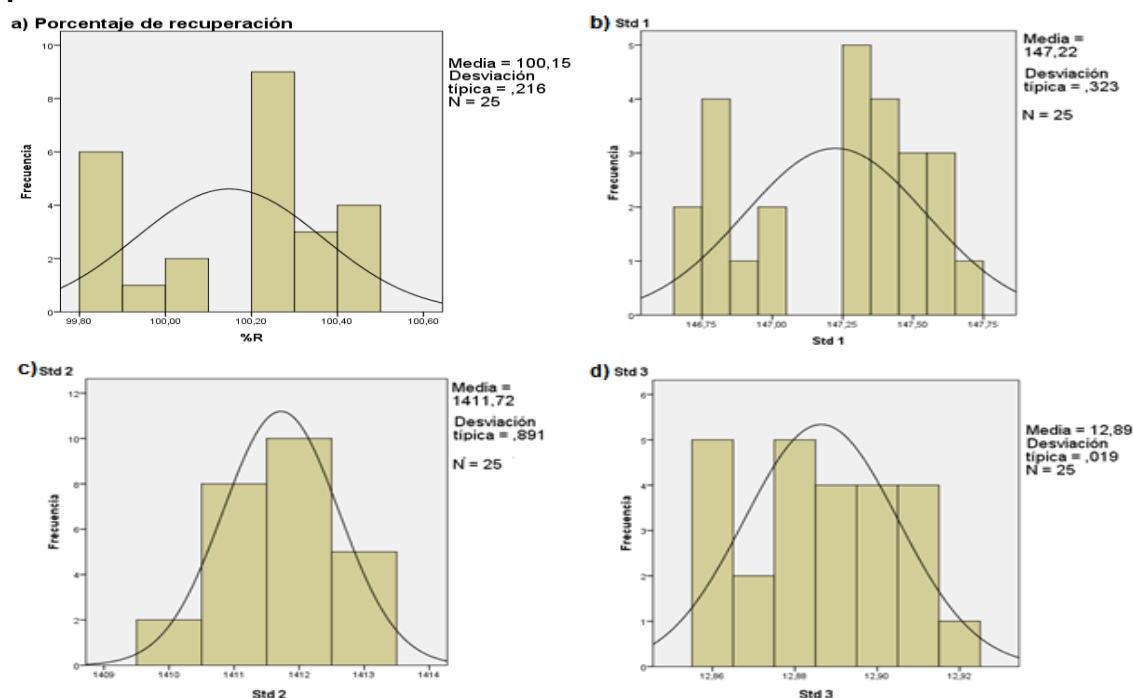
de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, el valor de Sig. es cero (0,00) lo cual indica que entre los %R para este estándar hay posibilidad que exista diferencias significativas; pero antes de concluir que aquellos %R no se ajustan a la normalidad, se procedió a realizar la Prueba de Levene para analizar si existe la probabilidad de igualdad de varianzas; los resultados de esta prueba (Anexo C, tabla 9); muestra que la igualdad de varianzas solo se da basándose en la mediana. Sin embargo, se continúa el contraste de significancia entre los %R con el análisis de la prueba de ANOVA.

Tabla 16. Prueba de ANOVA con los %R-Precisión intermedia.

Porcentajes de recuperación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,144	2	0,072	2,769	0,103
Intra-grupos	0,312	12	0,026		
Total	0,456	14			

De la tabla 16, se puede observar el estadístico de la prueba (F) que, para su interpretación es asociado con el valor de Sig.; resultando superior de 0,05; por lo tanto, se concluye que el valor de las medias de los estándar no influye significativamente en los %R; entonces se puede decir que los %R se obtiene de una forma invariable. Lo anterior se puede observar en la figura 4.

Figura 4. Histogramas de frecuencias para determinación de conductividad para precisión intermedia en la medición de conductividad



a) Distribución de los %R para los 25 datos obtenidos en los 5 días. Distribución de las 25 medidas de cada estándar obtenidas en los 5 días de ensayo del método en el equipo: b) Std 1=Estándar 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$; c) Std 2= Estándar 1413; d) Std 3= Estándar 12,88 mS/cm .

De la figura 4, en la distribución de los %R (a) se observa una distribución aproximada a la normal con una asimetría ligeramente positiva y presentando una desviación típica de 0,216, un rango de variabilidad conforme a la verificación del método y el equipo. En b); c) y d) se observa la dispersión de las medidas de conductividad para cada estándar en el periodo de análisis comprendido.

Los datos analizados son coherentes para considerar el cálculo de la S y el %CV, finalmente determinar la precisión intermedia de la metodología.

Tabla 17. Datos Precisión Intermedia en función al %R.

Estadístico	Valor de Estándar de Conductividad		
	147 $\mu\text{S/cm}$	1413 $\mu\text{S/cm}$	12,88 mS/cm
Promedio %R	100,15	99,91	100,04
S	0,22	0,07	0,16
CV(%)	0,22	0,07	0,16

La Tabla 17 muestra la media de los porcentajes de recuperación cercanos a 100% con desviaciones estándar bajas y coeficientes de variación inferiores al 5%, resultados conformes para la verificación del equipo implementando el método para la medición. Además, se logró demostrar que el método en relación a la medida reportada por el equipo sí se encuentra dentro del nivel de confianza del 95% y, también que, presenta niveles de error para la medida inferior al 5%.

7.1.1.4. Exactitud en relación respuesta del equipo-metodología aplicada para el análisis de conductividad.

Para evaluar la exactitud se tiene en cuenta, el porcentaje de recuperación obtenido en dos soluciones para la determinación de conductividad; estas soluciones son: el material de referencia certificado de 12,88 mS/cm y el 1,41 mS/cm ; trazables a NIST y a PTB, cuya finalidad es comparar un rango de valores en el mismo intervalo de unidades. Los datos de las medidas y los %R obtenidos se muestran en la tabla 10 del Anexo C.

Tabla 18. Medias de datos y su respectivo %R.

Día	Medias	Porcentajes de recuperación	Medidas	Porcentajes de recuperación
	Std 1,41 mS/cm		Std 12,88 mS/cm	
1	1,410	99,99	12,88	99,97
2	1,412	100,11	12,89	100,10
3	1,411	100,07	12,88	99,97
4	1,412	100,11	12,88	100,02
5	1,412	100,11	12,89	100,06

Se inicia el análisis estadístico con el ajuste de normalidad de datos con la prueba de Shapiro-Wilk, luego la pruebas paramétricas de ANOVA para comprobar que no hay diferencias significativas. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 19. Prueba de Normalidad-Shapiro-Wilk en función de los 5 días

Novedad	Días	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Porcentajes de recuperación	Día 1	,878	10	0,124
	Día 2	,829	10	0,053
	Día 3	,891	10	0,175
	Día 4	,911	10	0,287
	Día 5	,890	10	0,172

La Hipótesis H_0 es que los %R se ajustan a la normalidad si el valor de Sig. es superior a 0,05 y la H_1 los %R no presentan distribución normal si el valor de Sig. es inferior a 0,05. En la tabla 19 observamos que el valor de Sig. es superior al valor de 0,05; por lo tanto los %R provienen de una distribución normal.

Tabla 20. Prueba ANOVA(5 días de ensayo)

Relación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,032	4	0,008	1,435	0,238
Intra-grupos	,249	45	0,006		
Total	,281	49			

Las Hipótesis para la prueba ANOVA son H_0 los %R no difieren significativamente si el valor de Sig. es superior a 0,05 y la H_1 los datos no presentan diferencias si el valor de Sig. es inferior a 0,05. La tabla 20 muestra el estadístico F de la prueba ANOVA, que asociada al valor de Sig. se observa que es superior a 0,05; es decir, que los %R no son afectados con la variación día-día.

Tabla 21. Exactitud en función del %R

Valor Real (mS/cm)	Valor promedio medido (mS/cm)	Er	%R
1,410*	1,411	0,07	100,05
12,88**	12,89	0,08	
S			0,08
CV (%)			0,42

* Materia de referencia certificado

** Material de referencia, solución estándar.

En la tabla 21 se puede evidenciar que los valores de la S y el CV (%) no superan el nivel de error del 5%; por lo tanto, se establece que el método implementado con el equipo de campo cumple con las condiciones de exactitud.

7.1.2. ESTIMACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD EN AGUA

7.1.2.1. Incertidumbre tipo A

Para calcular la dispersión de la medida de conductividad en agua, se procede a determinar cierto tipo de incertidumbres que hacen que el valor de la medida varíe dentro de un rango de trabajo causado por efectos aleatorios incontrolables; pero que de alguna forma permitirán verificar la medida adecuada que el equipo reporta.

Con los datos de medida obtenidos para verificar el equipo aplicando el método para determinar conductividad se define el aporte de incertidumbre tipo A.

Este tipo de incertidumbre se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$u_A = u_t \quad \text{Ecuación 11}$$

$$u_t = \sqrt{u_p^2 + u_{MRC}^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde u_p es la incertidumbre de precisión de método y u_{MRC} es la incertidumbre asociada a los estándares de conductividad con que se corrieron los ensayos para la determinación de la exactitud para la medición de conductividad.

➤ **Incertidumbre de Precisión u_p** : Con los resultados de los datos para determinar la precisión por reproducibilidad, calcular los %R, los estadísticos de variabilidad: S y CV(%) y especificación de la precisión intermedia; han permitido analizar el mayor número de factores de variación. Ahora, con esos resultados se calcula la incertidumbre de precisión, como se muestra a continuación:

En éste caso se tiene en cuenta la incertidumbre en cuanto a los estándares y se determina por la Ecuación 13:

$$u_p = \frac{DER}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde, n es el número de mediciones, 25 por cada estándar, y se toma el valor del CV (%) por cada estándar como la desviación estándar relativa, respectivamente:

$$u_{p1} = \frac{0,022}{\sqrt{25}} \quad \Longrightarrow \quad u_{p1} = 0,044\%$$

$$u_{p2} = \frac{0,07}{\sqrt{25}} \quad \Longrightarrow \quad u_{p2} = 0,014\%$$

$$u_{p3} = \frac{0,16}{\sqrt{25}} \implies u_{p3} = 0,032\%$$

La incertidumbre de precisión relaciona los tres estándares utilizados así: u_{p1} al estándar de 147 $\mu\text{S/cm}$, u_{p2} al estándar de 1413 $\mu\text{S/cm}$ y u_{p3} al estándar de 12,88 mS/cm . Aplicando la ley de propagaciones, se calcula la incertidumbre de precisión global con:

$$u_{pG} = \sqrt{(u_{p1})^2 + (u_{p2})^2 + (u_{p3})^2}$$

$$u_{pG} = \sqrt{(0,044)^2 + (0,014)^2 + (0,032)^2}$$

$$u_{pG} = 0,056 \%$$

➤ **Incertidumbre de Material de Referencia para conductividad u_{MRC} :**

Para calcular este tipo de dispersión de los valores reales de los estándares utilizados durante la verificación del equipo aplicando el método para la determinación de conductividad se consideran el límite superior y el inferior de la medida (simétricos con respecto al promedio 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 $\sqrt{12}$. Entonces, la incertidumbre asociada a un estándar viene dada por:

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

Ecuación 14

Donde, A es la amplitud del intervalo que es 2 veces el intervalo de probabilidad de la medida para el MRC.

En la tabla 11 del Anexo C se observan los valores de incertidumbre reportados para el MRC de cada estándar de conductividad, con ellos se determina el primer término de la ecuación que permite calcular la incertidumbre del estándar.

La incertidumbre u_{MRC} se calcula por medio de la ley de propagación de errores, en este caso como se utiliza dos (2) estándar, se asume que la incertidumbre asociada al MRC es equivalente a:

$$u_{MRC} = \sqrt{(U_{Est_1})^2 + (U_{Est_2})^2}$$

$$u_{MRC} = \sqrt{(0,78)^2 + (0,85)^2}$$

$$u_{MRC} = 1,15\%$$

Ahora, se reemplaza los valores de u_p y u_{MRC} en la ecuación 12, y se tiene que:

$$u_t = \sqrt{(0,056)^2 + (1,15)^2}$$

$$u_t = 1,15\%$$

Y de la ecuación 11 se obtiene la incertidumbre tipo A:

$$u_A = 1,15 \%$$

De los resultados obtenidos en relación al aporte debido a la precisión y al MRC se puede aclarar que, el aporte de incertidumbre del material de referencia de conductividad es mayor al aporte de la precisión del método, por lo tanto el aporte de incertidumbre de precisión resulta despreciable y se tiene que la incertidumbre debida a la trazabilidad en la implementación del método con el equipo de campo; es decir incertidumbre tipo A, está determinada por el material de referencia certificado.

7.1.2.2. Incertidumbre Tipo B

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 12 del Anexo C muestra el aporte de incertidumbre (obtenida a partir del certificado del estándar de 1,41mS/cm utilizado 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), estableciéndose como el único componente de la incertidumbre Tipo B.

$$u_B = \sqrt{u_{Cond}^2 + u_{Cal}^2 + u_{MRC}^2}$$

$$u_B = \sqrt{(0,458)^2 + (0,474)^2 + (0,71)^2}$$

$$u_B = 0,97\%$$

7.1.2.3. Incertidumbre Típica Combinada

La incertidumbre combinada u_c contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mesurando, ya que considera la incertidumbre Tipo A y Tipo B, según la ecuación 5, de manera que u_c es calculada así:

$$u_c = \sqrt{(1,15)^2 + (0,97)^2}$$

$$u_c = 1,50 \%$$

7.1.2.4. Incertidumbre expandida U

Finalmente se determina el intervalo de expansión que podría tomar el mensurado teniendo en cuenta el factor de cobertura al 95,45% de nivel de

confianza, esta medida se calcula aplicando la ecuación 6, de ahí se obtiene que:

$$U = (1,50 \%) * 2$$

$$U = 3,0 \%$$

Por lo tanto, la incertidumbre de una medición de conductividad obtenida con el equipo viene dada así:

$$\text{Conductividad} = \text{valor medido} \pm (\text{valor medido} \times 0,03)$$

El valor final se debe expresar de acuerdo al número de decimales que se obtienen en la pantalla de lectura de conductividad, en este caso cuatro cifras significativas.

7.1.3. Desempeño del equipo en relación a la medición de conductividad en muestras de agua naturales.

Se analizaron muestras de agua natural tomadas de diferentes fuentes para verificar el rango de trabajo experimentado por el laboratorio. Las muestras están clasificadas como agua destilada-des ionizada, agua superficial o de río, agua residual doméstica o efluente de alcantarillado, tomadas en inmediaciones cercanas al laboratorio para evitar el deterioro de la muestra y no obtener resultados erróneos al aplicar el método para la determinación de conductividad, como ya se había realizado sobre el proceso de verificación con los estándares y MRC.

El rango de trabajo es: rango bajo, muestra de agua destilada, rango medio, muestra de agua superficial y rango alto, muestra de agua residual.

Se realizó el proceso de medida de conductividad durante 5 días consecutivos, registrando 5 réplicas por cada medida, se hizo de la misma forma como fueron procesados los estándares y MRC. En la tabla 13 del Anexo C se muestran los datos obtenidos con el equipo en las instalaciones del Laboratorio Ambiental.

Se utilizó la media obtenida de la medida para cada día para determinar la variabilidad de medición calculando la S y CV (%) para cada una de las muestras analizada.

Tabla 22. Variabilidad de la Medida de conductividad en función de la media.

Muestra de agua	Día	Estadístico		
		Prom	S	CV (%)
Mn 1	1	1,73	0,013	0,78
	2	1,70	0,007	0,42
	3	1,62	0,005	0,34
	4	1,72	0,018	1,05
	5	1,91	0,013	0,70
Mn 2	1	130,3	0,114	0,09
	2	133,5	0,084	0,06
	3	129,9	0,055	0,04
	4	130,3	0,114	0,09
	5	131,6	0,055	0,04
Mn 3	1	797,2	0,837	0,10
	2	805,8	0,447	0,06
	3	802,8	0,837	0,10
	4	787,0	1,000	0,13
	5	792,0	1,225	0,16

Como se puede observar en la tabla 22, la variabilidad con relación a los días de ensayo presentan % CV con un nivel de error inferior al 5%, por lo cual, se concluye que el equipo cumple con los requerimientos establecidos en las políticas de calidad del laboratorio y el requisito de verificación de desempeño del equipo.

7.1.4. ANÁLISIS DE PH EN AGUAS.

Con base a la determinación de esta variable, se dice que, es una forma de expresar la concentración de los iones hidrógeno o, más exactamente, la actividad del ion hidrógeno.

7.1.4.1. Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Estos dos parámetros de validación serán calculados asumiendo el valor de la resolución (r) de la sonda para pH, cuando se obtiene una medida; esto debido a que no se obtuvieron medidas con un blanco de concentración baja o cercana al rango inferior de lectura. Se aplicó la siguiente fórmula donde interviene la resolución del electrodo de pH, equivalente a 0.01.

$$\text{LOD} = 3 \cdot r$$

De ahí que, el límite de detección del equipo en cuanto a la medida de pH es de:

$$\text{LOD} = 3 \cdot 0.01$$

$$\text{LOD} = 0.03 \text{ Unidades de pH}$$

Ahora, para calcular el límite de cuantificación, se aplicó la siguiente fórmula:

$$\text{LOC} = 5 \cdot r$$

De ahí que, el límite de cuantificación del equipo en cuanto a la medida de pH es de:

$$\text{LOC} = 5 \cdot 0.01$$

$$\text{LOC} = 0.05 \text{ Unidades de pH}$$

7.1.4.2. Precisión del Equipo-metodología.

Para establecer la precisión en términos de repetibilidad se analizaron 3 soluciones estándar de pH (MR) y otras 3 soluciones de pH de alta trazabilidad (MRC) en un día bajo las mismas condiciones (ver tabla 23); y para la precisión por reproducibilidad o intermedia, con referencia a las soluciones por un periodo de 5 días (ver tabla 28).

➤ Precisión por repetibilidad

Considerar las siguientes denominaciones para las soluciones utilizadas en los ensayos:

Sdt 1 = Solución estándar de 4,01 U-pH

Std 2 = Solución estándar de 7,00 U-pH

Std 3 = Solución estándar de 10,00 U-pH

MRC 1 = Solución Material de referencia certificado de 4,01 U-pH

MRC 2 = Solución Material de referencia certificado de 7,00 U-pH

MRC 3 = Solución Material de referencia certificado de 10,00 U-pH

Tabla 23. Datos obtenidos en la determinación de pH (1 día)

Solución	Replica					Media
	1	2	3	4	5	
Std 1	4,03	4,02	4,04	4,03	4,02	4,03
Std 2	7,02	7,04	7,03	7,03	7,02	7,03
Std 3	9,97	9,98	9,99	9,99	10,00	9,98
MRC 1	4,03	4,02	4,02	4,01	4,01	4,02
MRC 2	7,02	7,02	7,01	7,00	7,00	7,01
MRC 3	10,03	10,03	10,02	10,01	10,01	10,02

Una vez obtenido los datos para la determinación de la precisión por repetibilidad, se procede a comprobar si cumplen la distribución normal, aplicando la prueba de Shapiro-Wilk; en relación a que se cuenta con un tamaño muestral inferior a 30, y estableciendo las hipótesis del caso como: hipótesis nula; H_0 , los datos siguen una distribución normal y la Hipótesis alternativa, H_1 , los datos no siguen una distribución normal. Considerar el nivel de confianza al 95% y el nivel de error al 5%.

Tabla 24. Prueba de normalidad-Precisión por repetibilidad (1 día)

Solución	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.
Std 1	0,881	5	0,314
Std 2	0,881	5	0,314
Std 3	0,961	5	0,814
MRC 1	0,881	5	0,314
MRC 2	0,821	5	0,119
MRC 3	0,821	5	0,119

La hipótesis para la prueba de Shapiro-Wilk se acepta si el valor de significancia Sig. es mayor de 0,05 o se rechaza si el valor de Sig. es menor o igual a 0,05; es decir que, la H_0 se acepta pues; el valor estadístico de la prueba asociado a la Sig para las soluciones analizadas son superior a 0.05 (ver tabla 24). Dada esta justificación de normalidad de datos, se procede a realizar pruebas paramétricas: prueba t , ANOVA y otras que permiten observar y analizar la existencia de diferencias significativas en los datos por solución medida.

Siguiendo con el análisis estadístico, se realiza la prueba t para muestras relacionadas para observar si existen diferencias significativas teniendo en cuenta el valor de la media de cada solución con las mismas unidades de pH y los valores obtenidos con la sonda. Las hipótesis del caso son: H_0 , los datos no difieren de la media para cada solución con igual unidad de pH y H_1 , los datos presentan diferencias en la media para cada solución con igual unidad de pH

Para el análisis estadístico con pruebas paramétricas, considerar las denominaciones:

Sln 1= Soluciones con 4,01 U-pH

Sln 2= Soluciones con 7,00 U-pH

Sln 3= Soluciones con 10,00 U-pH

Tabla 25. Prueba T para muestras relacionadas (1 día)

Soluciones	Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)
	Media	Desv. típ.	Error típ. media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				
				Inferior	Superior			
Par-Sln 1	0,01000	0,01000	0,00447	-0,00242	0,02242	2,236	4	0,089
Par-Sln 2	0,01800	0,01095	0,00490	0,00440	0,03160	2,074	4	0,051
Par-Sln 3	-0,03400	0,02074	0,00927	-0,05975	-0,00825	-2,166	4	0,051

El estadístico de la prueba t para las diferentes relaciones de soluciones se interpretó asociándolo con el estadístico de la significancia bilateral (Sig.) ; a un nivel de confianza del 95% y a un nivel de error del 5%; entonces, del resultado

de la tablas 25 se observa que los valores de la significancia bilateral ($0,05/2 = 0,025$) son superiores al valor crítico; por lo tanto, la H_0 se retiene; de forma idéntica resulta el análisis independiente de las soluciones, para más detalle ver la tabla 1 del Anexo D. Se acepta que no hay evidencias de diferencias significativas entre la media obtenida y los valores de las soluciones agrupadas.

Con la finalidad de contrastar que no hay diferencias significativas entre los datos de las soluciones agrupadas por presentar el mismo valor en U-pH, se realizó la prueba de ANOVA, las hipótesis para este caso son: hipótesis nula; H_0 , los medias de las soluciones agrupadas son iguales y la Hipótesis alternativa, H_1 , las medias de las soluciones agrupadas son diferentes.

Tabla 26. Prueba ANOVA (1día)

Soluciones		Suma cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Medidas SIn 1	Inter-grupos	,000	1	0,000	3,571	0,095
	Intra-grupos	,001	8	0,000		
	Total	,001	9			
Medidas SIn 2	Inter-grupos	,001	1	0,001	1,529	0,055
	Intra-grupos	,001	8	0,000		
	Total	,001	9			
Medidas SIn 3	Inter-grupos	,003	1	0,003	0,530	0,051
	Intra-grupos	,001	8	0,000		
	Total	,004	9			

En la tabla 26 se tiene el valor F que es el estadístico de la prueba que, para su interpretación se relaciona con el valor de la Sig; podemos observar que el análisis de las medias es no significativa, es decir, que el tipo de agrupación entre las soluciones: Estándar y MRC, no afectan la determinación del valor de pH por repetibilidad.

Con el análisis realizado a los datos y comprobando que no hay diferencia significativas, entonces, con esos datos se procede a calcular la S y CV para observar la variabilidad y error relativo del método con respecto al equipo utilizado.

Tabla 27. Datos de la Precisión por repetibilidad.

Estadístico	Agrupación de soluciones		
	SIn 1	SIn 2	SIn 3
Promedio	4,02	7,02	99,99
S	0,009	0,013	0,021
CV_r (%)	0,24	0,18	0,21

De la tabla 27, se observa que la variación aumenta al aumentar el valor de pH de 7 a 10 unidades entre los resultados analizados; aunque para valores de 4 U-pH la variación es mayor, sin embargo esto no indica que el método sea impreciso, pues los valores obtenidos varían entre 0% a 1%; es decir, la variabilidad se encuentran dentro de los límites aceptados; en cuanto al nivel de error del 5%. Por lo tanto se puede afirmar que el equipo utilizado para correr el método es preciso por repetibilidad.

➤ **Precisión por reproducibilidad- Precisión Intermedia (%R)**

A continuación, se realiza el análisis estadístico de los datos mostrados en la tabla 2 del Anexo D; que permitieron la determinación de las medias mostradas en la tabla 28 y determinar la precisión en términos de reproducibilidad, teniendo en cuenta que el ensayo se corrió durante 5 días, cambiando día-día las soluciones utilizadas llevando a término el método de medida bajo las mismas condiciones.

Tabla 28. Medias de pH-precisión por reproducibilidad (5 días).

Día	Std 1	Std 2	Std 3	MRC1	MRC 2	MRC 3
1	4,03	7,03	9,99	4,02	7,01	10,02
2	4,01	7,01	10,00	4,00	7,04	9,99
3	3,99	6,99	9,99	4,01	7,00	10,03
4	4,03	7,02	10,01	3,99	7,01	9,99
5	4,00	6,99	9,99	4,00	7,02	10,03

En primera instancia se procede a comprobar la distribución normal aplicando la prueba de Shapiro-Wilk; debido a que se cuenta con un tamaño muestral inferior a 30. Las hipótesis del caso son: hipótesis nula; **H₀**, los datos siguen una distribución normal y la Hipótesis alternativa, **H₁**, los datos no siguen una distribución normal. Considerar:

El nivel de confianza al 95% y el nivel de error al 5%, en todas las pruebas.

Sln 1= Soluciones con 4,01 U-pH

Sln 2= Soluciones con 7,00 U-pH

Sln 3= Soluciones con 10,00 U-pH

Para los casos que se necesite.

Tabla 29. Prueba de normalidad- 5 días de ensayo.

U-pH	Solución	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
4,01	Std	0,933	25	0,104
	MRC	0,934	25	0,105
7,00	Std	0,949	25	0,235
	MRC	0,954	25	0,300
10,00	Std	0,922	25	0,057
	MRC	0,938	25	0,130

Como se puede observar en los resultados de la prueba de normalidad de Shapiro Wilk, mostrados en la tabla 29 y asumiendo el valor de Sig para la interpretación; se observa que se cumple con la H_0 , puesto que, todos los valores son superiores al valor crítico de 0,05. Otros análisis de los datos en función del factor día-día mostrado en la tabla 3 del Anexo D y en función de las U-ph mostrado en la tabla 4 del Anexo D; también cumplen con la H_0 . Entonces, se puede inferir que los datos obtenidos provienen y se ajustan a una distribución normal de forma independiente de los factores estudiados; lo anterior, da paso a realizar pruebas paramétricas: prueba T, ANOVA y otras que permiten analizar, con mayor detalle, la existencia de diferencias significativas en los datos.

Pasando a encontrar diferencias estadísticamente significativas entre las medidas con igual valor en unidades de pH se realiza el análisis de la prueba t para muestras independientes. Los resultados de esta prueba exhiben, en detalle las posibles condiciones que se pueden dar en relación a la media; y la varianza.

Las hipótesis para aceptar las condiciones en relación a las prueba son las siguientes: H_0 : entre los datos hay igualdad de varianzas y la H_1 : entre los datos no hay igualdad de varianzas; para la prueba de Levene, y H_0 : las medias de los datos con igual valor en unidades de pH son iguales y la H_1 : las medias de datos son diferentes; para la prueba t. Los resultados de estas pruebas son mostrados en la tabla 5 del Anexo D, en primera instancia, el estadístico de Levene que interpretado con el estadístico Sig. muestra valores de 0,257 para las soluciones con 4 U-pH; 0,663 para las soluciones de 7 u-pH y 0,064 para las soluciones de 10 U-pH; superiores a 0,05; por lo tanto, se acepta la H_0 , hay igualdad de varianza entre los grupos estudiados; para la interpretación de la prueba t, el estadístico t relacionado con el estadístico Sig. para este caso viene dado como $0,05/2=0,025$; valor crítico para las hipótesis; esto debido a que el contraste es bilateral; los resultados obtenidos son 0,04 para las soluciones con 4 U-pH; 0,07 para las soluciones de 7 u-pH y 0,05 para las soluciones de 10 U-pH; superiores al valor crítico . Entonces se acepta la H_0 , se concluye que no se ha encontrado entre las medias de los grupos con igual valor en unidades de pH diferencias significativas.

Ahora se concreta las diferencias estadísticamente significativas; tomando como factor influyente en la medida de pH los días de ensayo, con la prueba de análisis de varianzas (ANOVA), cuya finalidad es comparar las medias de varios grupos cuantitativos. Las hipótesis son: H_0 : las medias obtenidas entre los días de ensayo son iguales H_1 : alguna de las media entre los días es diferente.

Tabla 30. Prueba ANOVA-Precisión por reproducibilidad (5 días).

Especificación		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
4,01 U-pH	Inter-grupos	0,003	4	0,001	2,966	0,029
	Intra-grupos	0,012	45	0,000		
	Total	0,015	49			
7,00 U-pH	Inter-grupos	0,003	4	0,001	3,302	0,019
	Intra-grupos	0,011	45	0,000		
	Total	0,014	49			
10,00 U-pH	Inter-grupos	0,002	4	0,000	1,362	0,262
	Intra-grupos	0,015	45	0,000		
	Total	0,017	49			

Los resultados de la tabla 30 muestra que el valor del estadístico de Sig. asociado a la prueba de ANOVA, para los datos del valor de pH 10 no presenta diferencias significativas, el valor de Sig. es superior a 0,05. Caso contrario, para los datos con valor de pH 4 y 7 son inferiores al valor crítico de 0,05; es decir, que presentan en algún día diferencias significativas, se acepta la H_1 ; pero no se sabe en qué día se presenta la diferencia, para precisar este hecho se realiza un contraste particular de comparación múltiple con la prueba de Scheffé; la prueba DUNCAN que agrupa homogéneamente las medias y realmente saber si se rechaza la hipótesis nula postulada para la prueba ANOVA.

Los resultados obtenidos en la tabla 6 del Anexo D, muestran el resultado de la comparación múltiple de Scheffé, el análisis de las medias de los datos obtenidos cada día, compara las diferencias entre las categorías de la variable pH con cada día, el error típico de diferencias y nivel crítico asociado a cada diferencia (significación). Para interpretar esta prueba se hace referencia al valor de significancia; los grupos cuyas medias difieren son los que presentan diferencias estadísticamente significativas entre sí; es decir valores de Sig. inferiores al 0,05; pero los valores de Sig calculados son superiores a 0,05. De forma similar la tabla 7 del Anexo D muestra el resultado de agrupación de la prueba de DUNCAN-Scheffé; los subconjuntos de muestras con 4 U-pH presentan valores de Sig de 0,175, 0,138 y 0,075; para las muestras con 7 U-pH presentan valores de Sig de 0,198, 0,118 y 0,071; superiores al valor crítico de las pruebas de 0,05. Por lo tanto, la media de los datos no se encuentra influida por la variación del día, concluyendo que no presentan diferencias significativas.

Con el análisis realizado a los datos y comprobando que no hay diferencia estadísticamente significativas entre ellos, entonces, se procede a calcular la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV) para observar la

variabilidad y error relativo del método con respecto al equipo utilizado. Los datos se muestran a continuación.

Tabla 31. Datos Precisión por reproducibilidad

Estadístico	Agrupación de soluciones		
	Sln 1	Sln 2	Sln 3
Promedio	4,01	7,01	10,00
S	0,013	0,012	0,012
CV _r (%)	0,32	0,17	0,12

De la tabla 31, se observa que, con respecto a la S no hay mayor variación en el valor y con respecto a CV (%) los valores aumenta al aumentar el valor de pH, se puede concluir que el equipo presenta mejor sensibilidad para soluciones con valores de pH altos, aunque las variación se encuentra entre 0 a 1%; cumpliendo con los límites establecidos en cuanto al nivel de error del 5%. Por lo tanto se puede afirmar que el equipo utilizado para correr el método es preciso por reproducibilidad.

Para la determinación de la precisión intermedia se calcularon los %R a partir de los datos obtenidos para la determinación de la precisión por reproducibilidad, mostrados en la tabla 8 del Anexo D; los cuales son aptos para el cálculo respectivo.

Tabla 32. Medias de %R-Precisión Intermedia

Día	Std 1	Std 2	Std 3	MRC1	MRC 2	MRC 3
1	100,45	100,40	99,86	100,10	100,12	100,14
2	100,05	100,08	100,06	100,30	100,37	99,96
3	99,45	99,80	99,84	100,65	101,11	99,78
4	100,56	100,25	100,05	101,63	101,00	100,00
5	100,25	100,00	100,00	101,75	100,86	100,00

A los porcentajes de recuperación (tabla 8, Anexo D) se les aplicó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk; donde se establece como H_0 : el intervalo de trabajo comprendido entre las soluciones no afecta la variabilidad en los porcentajes de recuperación y H_1 : las medidas de los estándares afectan la variabilidad de los porcentajes de recuperación.

La tabla 9 del Anexo D muestra el estadístico de Sig. que se encuentra relacionado al valor de la prueba de Shapiro-Wilk; a un nivel de confianza del 95% y de error del 5%, cuyos valores son superiores a 0,05; por lo tanto los %R presentan un ajuste de normalidad, esto es evidente debido a que, provienen de la distribución normal de medias de pH.

Para contrastar si hay evidencias significativas en función de los porcentajes de recuperación, se realiza la prueba de ANOVA, donde la H_0 las medias de los %R son iguales y H_1 alguna de las medias de los %R es diferente.

Tabla 33. Prueba ANOVA con los %R-Precisión intermedia.

Especificación		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
pH 4,01	Inter-grupos	6,783	4	1,696	4,862	0,002
	Intra-grupos	15,694	45	0,349		
	Total	22,476	49			
pH 7,00	Inter-grupos	1,327	4	0,332	1,972	0,115
	Intra-grupos	7,571	45	0,168		
	Total	8,899	49			
pH 10,00	Inter-grupos	,331	4	0,083	6,718	0,000
	Intra-grupos	,554	45	0,012		
	Total	,885	49			

La tabla 33 muestra que los %R agrupados por valor de pH y sus medias difieren significativamente, ya que la interpretación de la prueba asociada al valor de la Sig. para las medias de pH 4 y 10, son inferiores al 0,05, que es el valor crítico de aceptación. Mientras que, para el análisis de medias de pH 7 no presentan diferencias significativas, el valor de Sig. es 0,115.

Para estudiar en qué días se presenta la diferencia de medias se realiza la prueba de Scheffé; los resultados de la tabla 10 del Anexo D, muestra los valores del estadístico de significancia asociados al estudio mediante la prueba de Scheffé, donde se relaciona la comparación múltiple de las medias de los %R de los diferentes días, se evidencia que existen algunas diferencias significativas, cuando el valor de Sig. es inferior a 0,05. Aun así, se realiza la prueba de Levene para saber si se puede asumir la probabilidad de igualdad de varianzas. El estadístico de Levene permite contrastar la aceptación de que los datos presentan la probabilidad de igualdad de varianza; para este caso se acepta ya que los valores calculados son 0,182; 0,714; 0,073; 0,110; 0,656 y 0,626 para las soluciones de pH analizados; superiores a 0,05. (Anexo D, tabla 11).

Una vez, estudiado los datos que, aunque hay diferencias significativas, se acepta la igualdad de varianzas; se procede a calcular la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV) para observar la variabilidad y error relativo del método con respecto al equipo utilizado.

Tabla 34. Datos Precisión Intermedia

Estadístico	Soluciones					
	Std 1	Std 2	Std 3	MRC 1	MRC 2	MRC 3
Promedio	100,05	100,07	99,94	100,82	100,59	99,95
S	0,46	0,24	0,12	0,64	0,41	0,15
CV _r (%)	0,46	0,24	0,12	0,64	0,41	0,15

Los datos calculados para el promedio de los %R son cercanos a 100, la S y el CV (%) mostrados en la tabla 34, son valores apropiados que presentan variabilidad inferior al 5% como nivel de error y un nivel de confianza del 95%, lo que comprueba que el equipo empleado es adecuado para el desarrollo del método.

7.1.4.3. Exactitud en relación respuesta del equipo-metodología aplicada para determinación de pH

El grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real ó aceptado como real; es decir, la exactitud, se evaluará con los resultados obtenidos en la medición de los MRC.

Tabla 35. Exactitud en función de los resultados de pH-MRC

Día	Valor real MRC	Valor medio medido MRC	%Er	%R
1	4,01	4,01	0,00	100,00
	7,00	7,01	0,14	100,14
	10,00	10,01	0,10	100,10
2	4,01	4,00	-0,25	99,75
	7,00	7,03	0,43	100,43
	10,00	9,99	-0,10	99,90
3	4,01	4,02	0,25	100,25
	7,00	7,01	0,14	100,14
	10,00	10,03	0,30	100,30
Promedio				100,11
S				0,21
CV (%)				0,21

Los coeficientes de variación (CV%), desviación estándar(S) y error relativo (Er), son criterios suficientes para demostrar la exactitud del reporte de medición de pH con el equipo-sonda para pH.

7.1.5 ESTIMACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE pH EN AGUA

7.1.5.1. Incertidumbre tipo A

De forma similar al proceso para determinar la dispersión de la medición de Conductividad en agua, ahora se calcula la dispersión en la medida de pH en agua, es decir, se determina cierto tipo de incertidumbres que hacen que el valor de la medida varíe dentro de un rango de trabajo causado por efectos aleatorios incontrolables; pero que de alguna forma permitirán verificar la medida adecuada que el equipo reporta en cada determinación.

Con los datos de medida obtenidos utilizando soluciones de alta calidad para verificar la precisión del equipo al implementar el método para la determinación de pH en agua, y utilizando MRC se define el aporte de incertidumbre tipo A.

Este tipo de incertidumbre se calculó aplicando las ecuaciones 11 y 12, descritas en el análisis en la determinación de la conductividad:

➤ **Incertidumbre de Precisión** u_p : con los datos presentados para la determinación de la precisión por reproducibilidad se calcularon los %R asociados a la medida de cada solución, con estos porcentajes de recuperación se calcularon los estadísticos de variabilidad: S y CV(%) y se determinó la precisión intermedia (Tabla 37), diseño que permitió analizar el mayor número de factores de variación. Ahora, con esos resultados se puede calcular la incertidumbre de precisión, como se muestra a continuación:

En éste caso se tiene en cuenta la incertidumbre en cuanto a los estándares y se determina por la Ecuación 13, como influye en el análisis de conductividad; por lo tanto se calcula como sigue:

$$\begin{aligned} u_{p1} &= \frac{0,46}{\sqrt{25}} \implies u_{p1} = 0,09\% \\ u_{p2} &= \frac{0,24}{\sqrt{25}} \implies u_{p2} = 0,048\% \\ u_{p3} &= \frac{0,12}{\sqrt{25}} \implies u_{p3} = 0,024\% \\ u_{p4} &= \frac{0,64}{\sqrt{25}} \implies u_{p4} = 0,129\% \\ u_{p5} &= \frac{0,41}{\sqrt{25}} \implies u_{p5} = 0,08\% \\ u_{p6} &= \frac{0,15}{\sqrt{25}} \implies u_{p6} = 0,03\% \end{aligned}$$

Las incertidumbres de precisión calculadas hacen referencia a las soluciones utilizados así: u_{p1} al estándar de 4,01 U-pH, u_{p2} al estándar de 7,00 U-pH y u_{p3} al estándar de 10,00 U-pH; u_{p4} al MRC de 4,01 U-pH, u_{p5} al MRC de 7,00 U-

pH y finalmente u_{p6} al MRC de 10,00 U-pH. Se aplica la ley de propagaciones para calcular la incertidumbre de precisión global, así:

$$u_{pG} = \sqrt{(u_{p1})^2 + (u_{p2})^2 + (u_{p3})^2 + (u_{p4})^2 + (u_{p5})^2 + (u_{p6})^2}$$

$$u_{pG} = \sqrt{(0,09)^2 + (0,048)^2 + (0,024)^2 + (0,129)^2 + (0,08)^2 + (0,03)^2}$$

$$u_{pG} = 0,187\%$$

➤ **Incertidumbre de Material de Referencia para conductividad u_{MRC} :**

Para calcular este tipo de dispersión de los valores reales del MRC utilizados durante la verificación del equipo aplicando el método para la determinación de pH se consideran el límite superior y el inferior de la medida (simétricos con respecto al promedio 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 $\sqrt{12}$. Entonces, la incertidumbre se encuentra ligado a la desviación estándar de distribución (DTD) del MRC, dada por la ecuación 14, mostrada para el análisis de conductividad.

En la tabla 12 del Anexo D 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 que permite calcular la incertidumbre del MRC.

La incertidumbre u_{MRC} se calcula por medio de la ley de propagación de errores, en este caso como se utiliza tres (3) estándar, se asume que la incertidumbre asociada al MRC es equivalente a:

$$u_{MRC} = \sqrt{(U_{MRC_1})^2 + (U_{MARC_2})^2 + (U_{MRC_3})^2}$$

$$u_{MRC} = \sqrt{(1,72)^2 + (0,96)^2 + (0,12)^2}$$

$$u_{MRC} = 1,97\%$$

Ahora, se reemplaza los valores de u_p y u_{MRC} en la ecuación 12, y se tiene que:

$$u_t = \sqrt{(0,187)^2 + (1,97)^2}$$

$$u_t = 1,98\%$$

Y de la ecuación 11 se obtiene la incertidumbre tipo A:

$$u_A = 1,98\%$$

De los resultados obtenidos para calcular la incertidumbre Tipo A, en relación al aporte debido a la precisión y al MRC se puede aclarar que, el mayor aporte de la variabilidad para este tipo de incertidumbre lo hace el MRC para pH.

7.1.5.2. Incertidumbre Tipo B

La determinación de la medida de pH se hace por lectura directa con la sonda, pero antes de analizar una muestra de agua se realiza la respectiva calibración del equipo; y es esta la contribución de la incertidumbre Tipo B.

La tabla 13 del Aneo D muestra el aporte de incertidumbre (obtenida a partir del certificado del estándar de 1,41mS/cm utilizado 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), estableciéndose como el único componente de la incertidumbre Tipo B.

$$U_B = \sqrt{u_{Cond}^2 + u_{Cal}^2 + u_{MR}^2}$$
$$U_B = \sqrt{(0,002)^2 + (0,015)^2 + (0,40)^2}$$
$$U_B = 0,40\%$$

7.1.5.3. Incertidumbre Típica Combinada

La incertidumbre combinada u_c contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mesurando, aquí se considera la incertidumbre Tipo A y Tipo B, según la ecuación 5, de manera que u_c es calculada así:

$$u_c = \sqrt{(1,98)^2 + (0,40)^2}$$
$$u_c = 2,02 \%$$

7.1.5.4. Incertidumbre expandida U

Finalmente se determina el intervalo de expansión que podría tomar el mensurado teniendo en cuenta el factor de cobertura al 95,45% de nivel de confianza, esta medida se calcula aplicando la ecuación 6, de ahí se obtiene que:

$$U = (2,02 \%) * 2$$
$$U = 4,04 \%$$

Por lo tanto, la incertidumbre de una medición de pH obtenida con la sonda para el equipo viene dada así:

$$\text{pH} = \text{valor medido} \pm (\text{valor medido} \times 0,04)$$

7.1.6. Desempeño del equipo en relación a la metodología aplicada en muestras de agua natural.

Este proceso se siguió de igual forma para la determinación de la medida de conductividad en aguas.

El rango de trabajo es: rango bajo, muestra de agua destilada, rango medio, muestra de agua superficial y rango alto, muestra de agua residual.

Se realizó el proceso de medida de pH durante 5 días consecutivos, registrando 5 réplicas por cada medida, en condiciones iguales a los estándares y MRC, sin cambiar la muestra.

En la tabla 14 del Anexo D se muestran los datos obtenidos con el equipo en las instalaciones del Laboratorio Ambiental

Se utilizó la media obtenida de la medida de las muestras naturales para cada día y determinar la variabilidad de medición calculando la S y CV (%) para cada una de las muestras analizadas.

Tabla 36. Variabilidad en la determinación de pH en agua natural

Muestra de agua	Día	Estadístico		
		Pormedio	S	CV (%)
Mn 1	1	4,69	0,016	0,34
	2	4,71	0,013	0,28
	3	4,75	0,009	0,19
	4	4,74	0,005	0,12
	5	4,72	0,010	0,21
Mn 2	1	5,23	0,005	0,10
	2	5,21	0,009	0,17
	3	5,20	0,005	0,11
	4	5,28	0,009	0,17
	5	5,23	0,005	0,10
Mn 3	1	6,75	0,009	0,13
	2	6,69	0,007	0,11
	3	6,54	0,061	0,93
	4	6,66	0,005	0,08
	5	6,72	0,004	0,07

Como se puede observar en la tabla 36, la variabilidad con relación a los días de ensayo presentan % CV con un nivel de error inferior al 5%, por lo cual, se concluye que el equipo cumple con los requerimientos establecidos en las políticas de calidad del laboratorio y el requisito de verificación del desempeño del equipo.

7.1.7. ANÁLISIS DE OXÍGENO DISUELTO EN AGUA

7.1.7.1. Límite de Detección y Límite de Cuantificación.

El Límite de detección no aplica; el equipo multiparámetro Orion 5-Star Plus con sonda para determinar OD y el método aplicado está capacitado para detectar medidas de oxígeno disuelto desde 0,0 mg OD/L.

El Límite de cuantificación se determina aplicando la siguiente ecuación:

$$LOC = X_B + 10S_B$$

$$X_B = 0,012$$

$$S_B = 0.008$$

Los valores de X_B y S_B fueron calculados a partir de los datos mostrados en la tabla 1 del Anexo E.

$$LOC = 0.092 \text{ mg OD/L}$$

7.1.7.2. Precisión del equipo

Para establecer la precisión en términos de repetibilidad se analizaron 2 soluciones sintéticas de OD preparadas en el laboratorio y analizadas por 2 métodos diferentes: Electrodo de membrana y titulación yodométrica, en un día bajo las mismas condiciones; y para la precisión por reproducibilidad o intermedia se analizaron las 2 soluciones sintéticas de OD por los 2 métodos en un periodo de 4 días.

➤ Precisión por repetibilidad.

Tabla 37. Medidas de OD-Precisión por repetibilidad.

Método	Estándar 3,50 mgOD/L			Estándar 6,00 mgOD/L		
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
Electrodo de membrana	3,53	3,56	3,52	6,18	6,22	6,21
Titulación-Yodo	3,44	3,48	3,52	6,06	6,12	6,01

Los datos de la Tabla 37, se analizan a través de la prueba de normalidad y con el resultado se determinó si se realizan pruebas paramétricas o no paramétricas. Las hipótesis del caso: hipótesis nula; H_0 , los datos siguen una distribución normal y la Hipótesis alternativa, H_1 , los datos no siguen una distribución normal. Considerar el nivel de confianza al 95% y el nivel de error al 5%.

Tabla 38. Prueba Shapiro-Wilk (1 día)

Estándar OD	Método	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
3,50 mg/L	Membrana	0,923	3	0,463
	Titulación	1,000	3	1,000
6,00 mg/L	Membrana	0,923	3	0,463
	Titulación	0,997	3	0,900

Como se puede observar en la Tabla 38, la prueba de normalidad se interpreta con el valor de la significancia; los datos se ajustan a una distribución normal pues el valor de Sig. es superior a 0,05. Por lo anterior, se acepta la H_0 y se concluye que los datos provienen de una distribución normal y se puede seguir el análisis estadístico con pruebas paramétricas para determinar las diferencias significativas.

Siguiendo con el análisis estadístico, se realiza la prueba t para observar si existen diferencias significativas teniendo en cuenta el valor de la media del estándar y los valores obtenidos con la sonda de medida. Las hipótesis del caso son: H_0 , los datos no difieren en cuanto al método de medida y H_1 , alguno de los datos presentan diferencias.

Tabla 39. Prueba t comparación métodos

Estándar OD	Comparación	Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)
		Media	Desv. típ.	Error típ. media	95% Intv. confianza para la diferencia				
					Inferior	Superior			
3,50 mg/L	Elect-Tituc	0,057	0,040	0,023	-0,044	0,157	2,429	2	0,136
6,00 mg/L	Elect-Tituc	0,140	0,053	0,031	0,008	0,271	4,083	2	0,044

Elect: medidas con electrodo de membrana.

Tituc: medidas por titulación con yodo.

El valor crítico de t para una muestra en esta prueba; teniendo en cuenta los grados de libertad es de 4,30 a un nivel de confianza del 95% y a un nivel de error del 5% (Miller apéndice A Tabla A.2); de la tabla 39 se observa que los valores $|t|$ son inferiores al valor crítico; y considerando el valor de la significancia bilateral ($0,05/2 = 0,025$) se observan que son superiores al valor crítico; por lo tanto, la H_0 se retiene, se acepta que no hay evidencias de diferencias significativas entre las medidas obtenidas por los 2 métodos. Sin embargo, para constatar el resultado de la prueba t se realizó otro análisis estadístico con el ANOVA.

Para el análisis tener en cuenta las siguiente hipótesis:

H_0 : Los valores de las medias por ambos métodos son iguales.

H_1 : algún valor de la media de uno de los métodos es distinta.

Tabla 40. Prueba ANOVA (1 día).

Estándar OD	Relación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
3,50 mg/L	Inter-grupos	0,005	1	0,005	4,738	0,095
	Intra-grupos	0,004	4	0,001		
	Total	0,009	5			
6,00 mg/L	Inter-grupos	0,029	1	0,029	5,962	0,055
	Intra-grupos	0,007	4	0,002		
	Total	0,036	5			

Los resultados obtenidos del análisis en la prueba realizada (tabla 40), muestra el valor de la significancia (Sig.), que asociado al nivel de confianza del 95% y con un nivel de error del 5%; son superiores a 0,05; así que, con respecto a las hipótesis postuladas para el estudio; se acepta la H_0 , no hay diferencias significativas entre las medias realizadas por los 2 métodos. En conclusión, los datos no presentan diferencias significativas en las medias obtenidas por los métodos propuestos.

Con el estudio estadístico realizado a los datos y verificando que cumplen con los criterios de aceptación, entonces; con ello se puede calcular la desviación estándar (S) y el coeficiente de (CV) para observar la variabilidad y error relativo de las medidas con respecto al método utilizado.

Tabla 41. Datos de Precisión por repetibilidad

Método	Estadístico	Valor de Estándar de OD	
		3,50 mg/L	6,00 mg/L
Electrodo M	Promedio	3,54	6,20
	S	0,02	0,02
	CV _r (%)	0,59	0,35
Titulación Y	Promedio	3,48	6,06
	S	0,04	0,06
	CV _r (%)	1,15	0,91

De la tabla 41, se observa la variación de los resultados para los diferentes soluciones de OD por los 2 métodos; se percibe que, el método de medida por electrodo de membrana es de más preciso en comparación al método por titulación, pues los %CV son inferiores al 1%. Sin embargo esto no indica que el método por titulación sea impreciso, pues los valores obtenidos para %CV se encuentran dentro del rango de variación en comparación al nivel de error del 5%. Por lo tanto se puede afirmar que la sonda para determinar OD implementando el método de medida es preciso por repetibilidad.

➤ **Precisión por reproducibilidad**

Análisis estadístico de los datos presentados en la tabla 42 para determinar la precisión en términos de reproducibilidad, teniendo en cuenta que el ensayo se corrió durante 4 días, preparando diariamente la solución de cada estándar, el método se corrió bajo las mismas condiciones durante los 4 días.

Tabla 42. Medidas de OD obtenidas en 4 días de ensayo.

Día	Muestra	OD con electrodo			OD por Titulación		
		Rep 1	Rep 2	Rep3	Rep 1	Rep 2	Rep 3
1	Std 1	3,53	3,56	3,52	3,44	3,48	3,52
	Std 2	6,18	6,22	6,21	6,06	6,12	6,01
2	Std 1	3,52	3,49	3,54	3,45	3,40	3,48
	Std 2	6,08	6,13	6,10	6,10	6,04	6,14
3	Std 1	3,52	3,55	3,57	3,48	3,50	3,55
	Std 2	6,06	6,08	6,03	5,94	6,04	6,10
4	Std 1	3,54	3,58	3,53	3,48	3,54	3,47
	Std 2	6,02	5,99	6,05	5,92	6,12	6,06

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

En primera instancia se analiza la distribución de los datos obtenidos por los 2 métodos y confirmar que provienen de una distribución normal, a través de la prueba de Shapiro-Wilk, teniendo en cuenta las hipótesis: H_0 los datos se ajustan a una distribución normal y como H_1 los datos no presentan una distribución normal. Considerando el nivel de confianza del 95% y de error del 5%.

La tabla 2 del Anexo E muestra el valor de la significancia que se encuentra asociado al estadístico de la prueba de Shapiro-Wilk, cuyos valores son superiores al valor crítico de aceptación de 0,05; es decir, se acepta la H_0 y se demuestra que los datos provienen de una distribución normal haciendo énfasis que son medidas obtenidas aplicando 2 metodologías diferentes.

Como los datos presentaron un ajuste de normalidad, entonces se procede a realizar prueba estadística paramétricas como la prueba t para muestras relacionadas, de esta forma se puede evidenciar si las metodologías difieren en la obtención de las medidas. Las hipótesis son H_0 las medias de los datos obtenidos durante los 4 días de ensayo son iguales y la H_1 alguna media presenta diferencias de las demás. Considerar la significancia con un valor crítico de 0,05.

La prueba t desarrollada para la comparación de la medida de OD en estándar diferentes aplicando 2 métodos; viene asociada al valor de la significancia bilateral cuya relación con la significancia al 0,05 está dada por $0,05/2= 0,025$; por lo tanto el valor crítico de aceptación debe ser superior a 0,025. Los resultados mostrados en la Tabla 3 del Anexo E, indican que la comparación entre los días de ensayo no presentan diferencias significativas ya que la Sig. Bilateral presenta valores superiores al valor crítico, por lo tanto se acepta la H_0 .

Ahora se hace un análisis, de forma similar con la prueba t, pero en este caso como muestras independientes en función de los métodos implementados comparando la medida del estándar 1 y 2. En la tabla 4 del Anexo E, se realiza la comparación de las metodologías, donde se incluye los resultados de la prueba de Levene, para observar la probabilidad de asumir igualdad de varianzas en las medidas del estándar de 3,5 mg/L de OD y los dos métodos implementados, y para el estándar de 6,0 mg/L, respectivamente. Los resultados muestran que la probabilidad asociada al estadístico de Levene presenta valores de 0,249 para el Std de 3,5 mg/L de OD y 0,698 para el Std de 6,0 mg/L de OD; superiores a 0,05, valor crítico; por lo tanto, se acepta la igualdad de varianzas para los dos estándar y los dos métodos; y el valor de la Sig. Bilateral para la prueba t presenta valores de 0,051 para el Std de 3,5 mg/L de OD y 0,173 para el Std de 6,0 mg/L de OD; superiores a 0,025, este resultado muestra que hay compatibilidad entre la igualdad de medias en la medición de OD para los estándar analizados por ambos métodos.

Para contrastar los resultados de las pruebas estadísticas anteriores, se procede a hacer un análisis con la prueba ANOVA, para comparar las medias y observar la ausencia o presencia de diferencias significativas, debidas a los métodos implementados agrupados por días de ensayo.

Tabla 43. Prueba ANOVA en función de los 4 días.

Muestra	Relación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Std 1	Inter-grupos	0,009	3	0,003	1,578	0,226
	Intra-grupos	0,036	20	0,002		
	Total	0,044	23			
Std 2	Inter-grupos	0,044	3	0,015	3,623	0,031
	Intra-grupos	0,082	20	0,004		
	Total	0,126	23			

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

En la prueba ANOVA se compararon la media de cada estándar obtenida durante los 4 días de ensayo, agrupando las medidas obtenidas de implementar los 2 métodos, es decir que se analizaron en total 24 datos para cada estándar. La tabla 43, muestra que para el estándar de 3,5 mg/L no hay evidencia de diferencias significativas en la media de los datos en los 4 días, debido a que el valor de la Sig. es superior a 0,05; mientras que para el estándar de 6,0 mg/L el valor de la Sig. es inferior a 0,05; esto indicaría diferencias significativas entre las medias, para observar en cuál(s) día(s) está la diferencia y rechazar la H_1 (hay diferencias significativas) se realiza una comparación múltiple como la prueba de Scheffé y Duncan. De la Tabla 5 del Anexo E, los resultados de la prueba de Scheffé asociada al valor de Sig.

donde se relaciona la media de cada día con el resto de días de ensayo, y se observa que los valores de Sig. son superiores a 0,05; por lo tanto los datos de las medias entre los días no presentan diferencias significativas. Este mismo análisis estadístico se observa en los resultados de comparación múltiple por agrupación de medias, a través de la prueba Duncan. El resultado de la prueba, tabla 6 Anexo D, muestra que en realidad la media del día 1 es diferente del día 3 y 4, pero no difiere de la media del día 2; y la media del día 2 no presenta diferencias con los demás días, entonces se decide que no hay diferencias significativas entre las medias de los días, ya que los valores de Sig. son 0,80 y 0,354 para las agrupaciones de media homogéneas, superiores al valor crítico de 0,05.

Tabla 44. Datos de Precisión por reproducibilidad

Método	Estadístico	Valor de Estándar de OD	
		3,50 mg/L	6,00 mg/L
Electrodo M	Promedio	3,54	6,10
	S	0,025	0,075
	CV _R (%)	0,70	1,23
Titulación Y	Promedio	3,48	6,05
	S	0,042	0,070
	CV _R (%)	1,21	1,15

La tabla 44 muestra los valores S y CV%, se puede apreciar que el método con electrodo de membrana es mejor para la determinación de OD, pues la S y %CV presentan valores de variación inferiores a los que presenta el método por titulación.

Todos los análisis estadísticos realizados para la comparación de los datos obtenidos al determinar OD en muestras sintéticas implementando el método por titulación y el método con electrodo de membrana, presentan un alto grado de igualdad; por lo tanto, el método para determinar OD con electrodo de membrana es preciso por reproducibilidad.

7.1.7.3. Exactitud por comparación de metodologías

Parámetro estadístico determinado y expresado a través de los porcentajes de recuperación y el error relativo (Er) de los estándares utilizados, donde se hace evidencia del cumplimiento de los objetivos de verificación del equipo acoplado al método por electrodo de membrana con ajuste de temperatura y presión del lugar y/o ambiente donde se realizaron las respectivas mediciones.

Tabla 45. Exactitud método electrodo de membrana.

Estándar	Valor teórico	Valor experimental promedio	Er (%)	%R
Std 1	3,5	3,54	1,14	101,1
Std 2	6,0	6,10	1,67	101,6
Promedio				101,33
S				0,991
CV(%)				0,98

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

El promedio del %R, la S y el CV(%) determinados a partir de los %R y % Er son criterios suficientes para demostrar la exactitud en cuanto a la medida con el equipo-sonda OD implementando el método con electrodo de membrana.

7.1.8. ESTIMACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE OD EN AGUA

7.1.8.1. Incertidumbre tipo A

Para calcular la dispersión de la medida de OD en agua, se considera los posibles tipos de incertidumbres que afectan el valor de la medida y causan efectos aleatorios incontrolables; pero que de alguna forma permiten verificar el valor adecuado de la medida reportado por el equipo.

Con los resultados obtenidos durante el análisis estadístico de los datos para la precisión y la exactitud del equipo implementando el método de electrodo de membrana y medir OD, se utilizan para determinar el aporte de incertidumbre tipo A.

Este tipo de incertidumbre viene dado por la precisión del método, por lo tanto, se utiliza la ecuación 11 y 12, mostradas para el análisis en las medidas de conductividad y pH. Para esta metodología no se considera el material de referencia sino la incertidumbre de las soluciones preparadas como estándar.

➤ **Incertidumbre de Precisión u_p :** se calcula a partir de los datos analizados para obtener la precisión del electrodo para OD, de manera que permiten analizar el mayor número de factores de variación. Ahora, con esos resultados se puede calcular la incertidumbre de precisión, como se muestra a continuación:

En éste caso se tiene en cuenta la incertidumbre que aportan los estándares utilizados y se determina por la Ecuación 13, descrita en el análisis de incertidumbre para la medida de conductividad y pH:

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

Ecuación 13

Donde, n es el número de mediciones, 12 por cada estándar, y se toma el valor del CV (%) por cada estándar como la desviación estándar relativa, respectivamente:

$$u_{p1} = \frac{0,70}{\sqrt{12}} \implies u_{p1} = 0,202\%$$

$$u_{p2} = \frac{1,23}{\sqrt{12}} \implies u_{p2} = 0,355\%$$

La incertidumbre de precisión viene dada por: u_{p1} estándar de 3,5 mgOD/L, u_{p2} estándar de 6,0 mgOD/L y aplicando la ley de propagaciones, se calcula la incertidumbre de precisión global con:

$$u_{pG} = \sqrt{(u_{p1})^2 + (u_{p2})^2}$$

$$u_{pG} = \sqrt{(0,202)^2 + (0,355)^2}$$

$$u_{pG} = 0,408 \%$$

➤ **Incertidumbre de las Soluciones utilizadas u_{Est} :**

Esta dispersión de la medida de oxígeno disuelto (OD) se calcula en relación al proceso para preparar las diluciones a partir del MRC para DBO utilizado; es decir, se tiene en cuenta el aporte de variación del balón aforado, de la balanza para el pesaje y su respectivo certificado de calibración. El cálculo de esta incertidumbre se determina a partir del aporte de cada material utilizado en la preparación; luego, aplicando la ley de propagación se estima la incertidumbre de medición de la solución.

● **Incertidumbre asociada a la balanza u_{Balz} :**

La balanza 92SM-202A Precisa, fue utilizada para pesar la cantidad necesaria para preparar las soluciones utilizadas en el proceso de verificación del equipo, la incertidumbre al pesar en la balanza se calcula considerando la incertidumbre de resolución y la incertidumbre de linealidad de la balanza.

$$u_{res-b} = \frac{r}{2\sqrt{3}}$$

Ecuación 15

$$u_{Ln-b} = \frac{Linealidad}{\sqrt{3}}$$

Ecuación 16

Los valores de la resolución y linealidad de la balanza son obtenidos del certificado de calibración del instrumento, dado por el Laboratorio de Metrología Detecto Colombia Ltda; 0,0001 mg y 0,003 mg, respectivamente.

$$u_{res-b} = \frac{0,0001}{2\sqrt{3}} = 2,89 * 10^{-5}$$

$$u_{Ln-b} = \frac{0,003}{\sqrt{3}} = 1,73 * 10^{-3}$$

La incertidumbre asociada a la balanza está dada por:

$$u_{Blz} = \sqrt{u_{res}^2 + u_{Ln}^2} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$u_{Blz} = \left(\sqrt{(2,89 * 10^{-5})^2 + (1,73 * 10^{-3})^2} \right)$$

$$u_{Blz} = 1,73 * 10^{-3}$$

- **Incertidumbre asociada a la pureza del reactivo utilizado u_p :**

Se considera la tolerancia del fabricante: $\pm 0,5\%$ ($A=1\%$); se asume una distribución rectangular y se determina la incertidumbre de la pureza del reactivo con la ecuación a continuación:

$$u_p = \frac{A}{\sqrt{12}} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$u_p = \frac{1}{\sqrt{12}} = 0,29$$

El reactivo empleado tienen una pureza mínima del 99%.

- **Incertidumbre asociada al balón aforado de 1000mL u_{Bl} :**

En los instrumentos volumétricos es más probable que el valor verdadero esté más cerca del valor nominal que de los extremos, para calcular la incertidumbre, se considera la desviación típica de distribución para la lectura siendo estas de tipo triangular, y calculada con la amplitud como sigue:

$$DTD = \frac{A}{\sqrt{24}}$$

Ecuación 19

Donde, A es la amplitud del intervalo de medida, que es 2 veces la incertidumbre del matraz.

En la tabla 7 del Anexo E se observan los valores de que se utilizan para determinar la incertidumbre que aporta el balón aforado al preparar la solución.

En este caso, la incertidumbre asociada al balón es:

$$u_{bl} = 0,016$$

Luego, la incertidumbre asociada a la concentración de estándares, viene dada considerando que, los estándares fueron preparados a partir de un material sintético para DBO en estado sólido; utilizando la siguiente ecuación:

$$u_{conc} = C \sqrt{\left(\frac{u_{Blz}}{W}\right)^2 + \left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_{bl}}{ml}\right)^2} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde C es la concentración preparada, W los gramos de reactivo, p es la pureza del reactivo y ml son los mililitros de capacidad del balón aforado utilizado.

En la tabla 8 del Anexo E, se muestran los datos utilizados para la determinación de incertidumbre de los estándares.

La incertidumbre u_{Std} se calcula por medio de la ley de propagación de errores, en este caso como se utiliza dos (2) estándar, se asume que la incertidumbre asociada al MRC es equivalente a:

$$u_{Std} = \sqrt{(u_{Conc_1})^2 + (u_{Conc_2})^2}$$
$$u_{Std} = \sqrt{(0,003)^2 + (0,005)^2}$$
$$u_{Std} = 0,58 \%$$

Ahora, se reemplaza los valores de u_p y u_{Std} por u_{MRC} en la ecuación 12, para obtener:

$$u_t = \sqrt{(0,408)^2 + (0,58)^2}$$
$$u_t = 0,71\%$$

Y de la igualdad presentada en la la ecuación 11 se obtiene la incertidumbre tipo A:

$$u_A = 0,71 \%$$

7.1.8.2. Incertidumbre tipo B

Se obtiene a partir de la información dada por los fabricantes de los instrumentos de medida tales como:

- Precisión del electrodo para determinar OD
- Calibración del Oxímetro.

En la tabal 9 del Anexo E se muestran los valores de las fuentes para determinar la incertidumbre tipo B y se calcula por medio de la ley de propagación de errores, así:

$$U_B = \sqrt{u_{Elec}^2 + u_{Cal}^2}$$
$$U_B = \sqrt{(0,2)^2 + (0,01)^2}$$
$$U_B = 0,20\%$$

Ahora, una vez obtenidos los valores de incertidumbre tipo A y tipo B, se calcula la incertidumbre típica combinada, para establecer cual es la dispersión

que presenta una medida de pH bajo las condiciones en las que se tomaron los mismos para el proceso de validación.

7.1.8.3. Estimación de la incertidumbre típica combinada

Se calcula combinando los valores obtenidos en la determinación de la incertidumbre A y B de la ecuación 5, la cual aplica la ley de propagación de errores:

$$u_c = \sqrt{(0,71)^2 + (0,20)^2}$$

$$u_c = 0,74\%$$

7.1.8.4. Incertidumbre expandida o de medida U_{Medida}

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). Esta incertidumbre se calcula con la ecuación 6:

$$U = u_c \times k$$

$$U = 0,74 \times 2$$

$$U = 1,5\%$$

Por lo tanto, la incertidumbre de una medición de pH obtenida con la sonda para el equipo viene dada así:

$$\text{OD} = \text{valor medido} \pm (\text{valor medido} \times 0,015)$$

7.1.9. Desempeño del equipo en relación a la metodología aplicada en muestras de agua natural.

Este proceso se corrió de forma similar al realizado para la verificación del equipo haciendo uso de los estándares.

El rango de trabajo es: rango bajo de agua superficial y rango alto, muestra de agua residual doméstica.

Se realizó el proceso de medida de OD durante 4 días consecutivos, registrando 3 réplicas por cada medida.

En la tabla 10 del Anexo E se muestran los datos obtenidos con el equipo en las instalaciones del Laboratorio Ambiental.

Tabla 46. Determinación de OD en agua natural por 4 días comparando los métodos.

Estadísticos	OD con electrodo		OD por Titulación	
	Muestra			
	M1	M2	M1	M2
Prom	7,22	1,55	7,08	1,38
S	0,13	0,07	0,07	0,29
Cv(%)	1,82	4,49	1,06	21,33

Prom: promedio

M1: muestra natural agua superficial

M2: muestra natural de agua residual doméstica

S: desviación estándar

CV (%): coeficiente de variación en porcentaje.

Los parámetros de variabilidad de la S y el CV(%) mostrados en la tabla 46, demuestran que el método propuesto presenta mayor precisión en comparación que el método por titulación; pues, a concentraciones bajas de OD se observa un porcentaje elevado de variabilidad. Para comprobar si en realidad la diferencia es estadísticamente significativa se realiza un análisis de comparación de medias experimentales con la prueba *t*. Las hipótesis son H_0 las medias de los resultados obtenidos por ambos métodos son iguales y la H_1 las medias presentan diferencias significativas.

Tabla 47. Prueba *t* de comparación

Prueba de muestras independientes						
Muestras		Prueba de Levene		Prueba T para la igualdad de medias		
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)
M1	Se han asumido varianzas iguales	3,495	0,075	3,242	22	0,004
	No se han asumido varianzas iguales			3,242	17,450	0,005
M2	Se han asumido varianzas iguales	12,285	0,002	2,028	22	0,055
	No se han asumido varianzas iguales			2,028	12,237	0,065

Hay 22 grados de libertad para el valor crítico del estadístico *t* en el análisis para las dos muestras, entonces $t=2,09$ con una probabilidad de 0,05; como se puede observar en la tabla 47 el valor experimental de *t* es mayor al valor crítico para la muestra M1, y el valor de Sig son inferiores al 0,05 entonces los métodos para muestra con nivel alto de OD presentan diferencias significativas, se rechaza la H_0 . Para la muestra M2, cuas concentración es baja las medias entre los dos métodos no difieren; pero considerando los resultados obtenidos durante el análisis de precisión y exactitud; se concluye que el método para determinar OD con el electrodo de membrana presenta menor variación y es sencillo su aplicación con respecto a la titulación.

7.1.10. DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA

Para el análisis de temperatura el laboratorio ambiental reporta que la determinación de los límites de detección y de cuantificación no aplica, con base al certificado de calibración del equipo la precisión es de $\pm 0,1$ °C.

El rango para la determinación de temperatura es de -5 a 105 °C.

Este proceso se realizó haciendo una comparación del Multiparametro Orion 5-Star Plus frente a un termómetro certificado Digital Termoómetro-HBInstrument. El termómetro de comparación presenta una precisión de ± 1 °C y ha sido calibrado y probado conforme a las normativas del NIST y bajo los procedimientos de prueba de la Monografía 150 de la NBS y la norma 17025.

Tabla 48. Medidas de temperatura por comparación

Rep	Muestra					
	Multiparámetro			Termómetro Digital		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3
1	41,6	22,9	12,1	41,8	22,7	12,6
2	41,8	23,2	12,3	42,0	23,1	12,7
3	42,0	22,8	12,3	42,0	22,8	12,6
4	41,3	23,1	12,4	41,8	22,8	12,8
5	42,1	23,0	12,3	41,9	23,0	12,9
Prom	41,8	23,0	12,3	41,9	22,9	12,7
S	0,32	0,16	0,11	0,10	0,16	0,13
CV(%)	0,77	0,69	0,89	0,24	0,72	1,03

Para comprobar la efectividad de equipo; que en su interior cuenta con un compensador de temperatura, y el termómetro digital se realiza un análisis estadístico donde se compara las medias muestrales mediante la prueba *t*. Las hipótesis para este análisis son: **H₀** las medias son iguales y la **H₁** entre las medias hay diferencia, se asume un valor de significancia de 0,05. El grado de libertad para esta prueba es de 8; las dos muestras presentan 5 mediciones; el valor crítico de *t* con este grado de libertad es de 2,31 con una probabilidad de 0,05. Los valores de $|t|$ mostrados en la tabla 11 del Anexo E, indican que para las muestras A1 y A2 los resultados no son significativos al 5%, se acepta la **H₀**; mientras que la muestra A3, el valor de $|t|$ es significativo al 5%, es decir presentas diferencias. Ahora, tomando como referencia el estadístico F, de la prueba de Levene, los resultados no son significativos al nivel del 5%; por lo tanto entre las varianzas no hay diferencias significativas; es decir que, el método propuesto, verificando el funcionamiento frente a un termómetro digital; cumple el criterio de significancia a un nivel del 5% como error de la medida.

Tabla 49. Medidas de temperatura en muestras de agua natural.

Rep	Muestra			
	M1		M2	
	Electrodo	Digital	Electrodo	Digital
1	16,9	16,8	20,5	20,8
2	16,8	16,9	20,8	20,7
3	16,6	16,9	20,7	20,7
4	16,8	17,2	21,0	21,1
5	16,7	17,0	20,8	20,5
Prom	16,8	16,9	20,8	20,8
S	0,11	0,15	0,18	0,22
CV(%)	0,68	0,89	0,88	1,06

M1: Agua superficial

M2: Agua residual

Los resultados del análisis de los datos en relación a S y el CV(%) en comparación entre los dos instrumentos de medida de temperatura, mostrados en la tabla 49, se observa que el equipo en estudio presenta porcentajes de CV menores que los reportados por el termómetro digital. Para contrarrestar este hecho se hace una comparación con la prueba t. Las hipótesis son H_0 las medias de los resultados obtenidos por ambos métodos son iguales y la H_1 las medias presentan diferencias significativas. Los resultados del valor crítico del estadístico t en el análisis para las dos muestras asociado a el valor de Sig Bilateral mostrados en la tabla 12 del Anexo E; son superiores al 0,025; por lo tanto los métodos no presentan diferencias significativas, se acepta la H_0 y se puede decir que el método propuesto es igual de preciso en comparación a las medidas determinadas con el termómetro digital.

7.1.11. Incertidumbre en la medición de la temperatura

Es adecuado determinar este tipo de incertidumbre para relacionar la incertidumbre de medida del equipo y la temperatura del lugar de trabajo; aunque en el equipo no se encuentra especificada, debido a que el equipo cuenta con una tecnología de alta resolución que permite el equilibrio de las temperaturas interna y externas, por lo cual no se considera como una contribución de dispersión siempre y cuando se trabaje dentro del rango óptimo de medidas para el cual está garantizado.

7.2. VERIFICACIÓN DEL MULTIPARÁMETRO EN CAMPO

Los análisis in situ efectuados sobre el afluente (Río Molino) y el efluente (Vertimiento) en estudio; para relacionar la calidad del agua, son las medidas de pH, conductividad, oxígeno disuelto (OD) y temperatura; haciendo referencia al diseño del equipo con la serie de sondas pH/Conductividad/OD. Luego, en las instalaciones del laboratorio se llevó a cabo los respectivos análisis para la

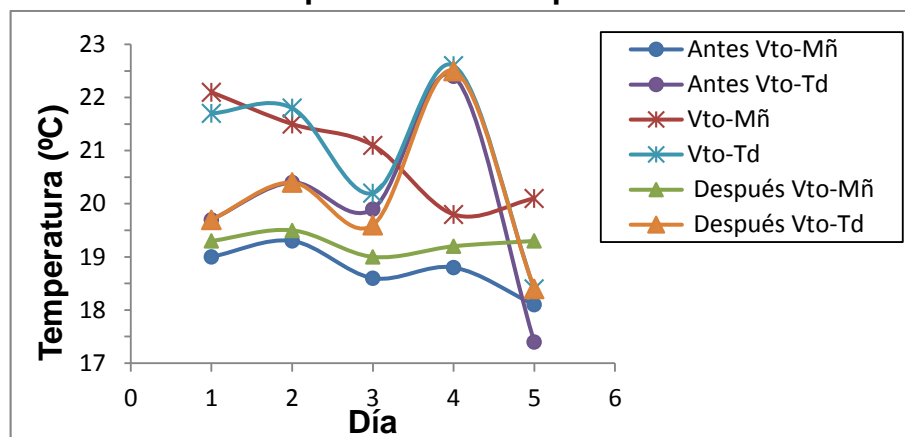
determinación de la concentración de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), la Demanda Bioquímica de Oxígeno por un periodo de incubación de 5 días (DBO₅), la concentración de los Solidos Suspendidos Totales (SST).

7.2.1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES EN CAMPO

Se inició con el análisis estadístico de las medidas de pH/Conductividad/OD/temperatura, obtenidas durante 5 días y considerándose las condiciones de tiempo (mañana y tarde); de esta forma observar si existen diferencias significativas, y/o evidenciar que provienen de la misma población aplicando la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk; dependiendo del resultado se selecciona la prueba de correlación a aplicar; que puede ser paramétrica o no paramétrica.

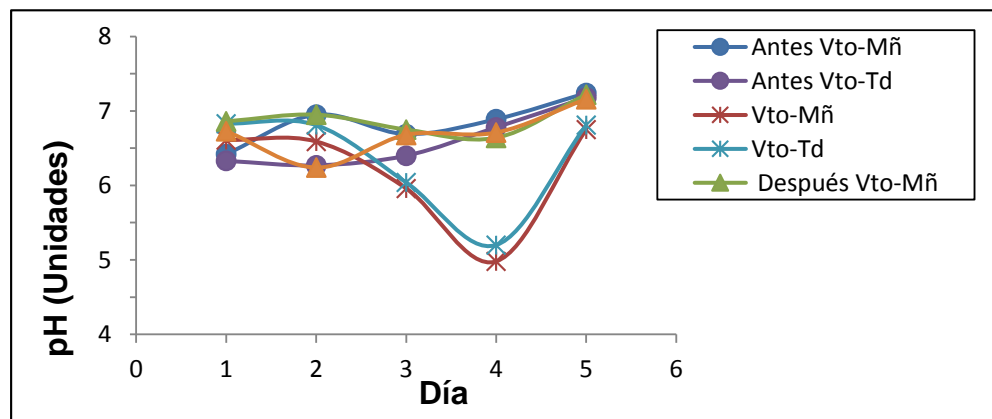
En la tabla 1 del Anexo F, se muestra los datos obtenidos durante la actividad en campo. La representación gráfica de la variación de las medidas tomadas en campo se muestra en las figura 5 a la 8.

Figura 5. Variación de Temperatura en campo.



Vto: Vertimiento; Mñ: Mañana; Td: Tarde.

Figura 6. Variación de pH en campo.

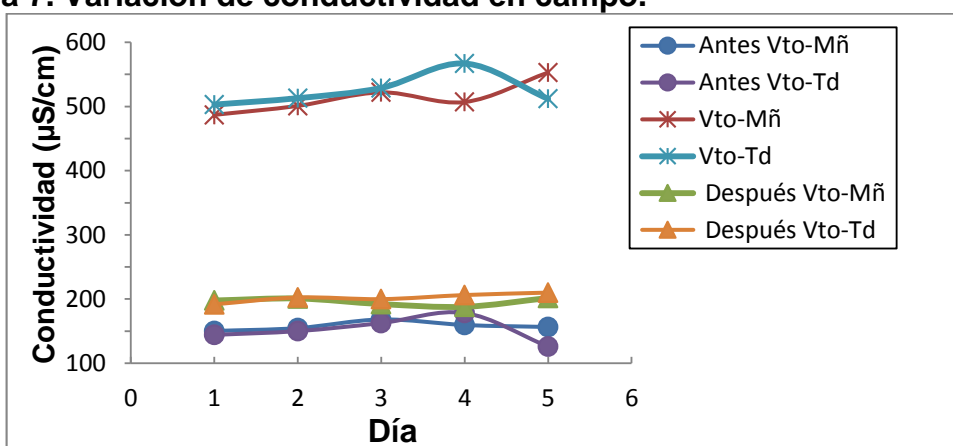


Vto: Vertimiento; Mñ: Mañana; Td: Tarde.

Las hipótesis para la prueba de normalidad de las variables asociadas a los datos en campo son similares a las ya mencionadas durante el análisis estadístico para la precisión y exactitud del equipo en el laboratorio.

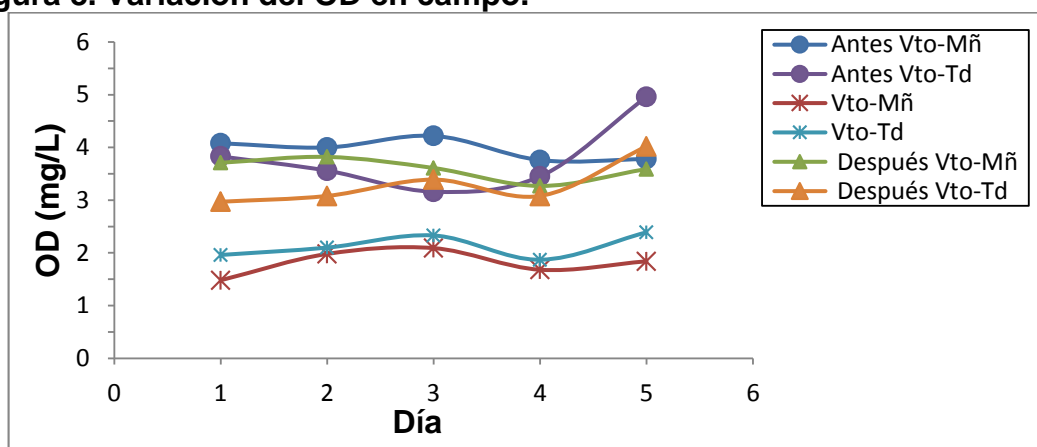
Los resultados de la prueba de Shpiro-Wilk para los datos obtenidos en campo se muestran en el Anexo F, tabla 2; donde se analiza la influencia del tiempo (mañana y tarde) como factor independiente y el valor de cada variable como factor dependiente.

Figura 7. Variación de conductividad en campo.



Vto: Vertimiento; **Mñ:** Mañana; **Td:** Tarde.

Figura 8. Variación del OD en campo.



Vto: Vertimiento; **Mñ:** Mañana; **Td:** Tarde.

Los valores de Sig. son mayores a 0,05; por lo tanto se acepta la H_0 y se considera que los datos de cada variable provienen de una población de distribución normal. Con esta bondad de normalidad se procede a correlacionar las condiciones ambientales de tiempo (mañana-tarde) y el valor de medición de cada variable en campo.

El coeficiente de correlación de Pearson puede tomar valores de -1 a +1, pasando por cero (0), el signo hace referencia a la relación directa entre las variables (positiva) o inversa (negativa). En cuanto a su magnitud, entre más se acerque a los extremos (-1 ó +1), mayor correlación presenta las variables en estudio. Y finalmente se considera la significación estadística; explicada con más detalle en la postulación de las hipótesis para los casos de estudio.

Las hipótesis para la correlación de las variables asociadas a los datos en campo, aplicando la prueba de correlación de Pearson son: H_0 , hipótesis nula, no existe correlación entre las variables, si el valor de Sig. es mayor a 0,05; y H_1 , existe correlación entre las variables, si el valor de Sig. es menor o igual a 0,05. Los resultados se muestran en las tablas siguientes.

Tabla 50. Correlación de Pearson-variables determinadas en campo en función del tiempo.

Correlación	Estadístico	Temp	pH	Cond	OD	%S
Afluyente						
Mañana/Tarde	Correlación de Pearson	0,295	0,625	0,011	0,079	0,189
	Sig. (Bilateral)	0,408	0,053	0,952	0,828	0,601
	N	10	10	10	10	10
Efluente						
Mañana/Tarde	Correlación de Pearson	0,172	0,990	-0,070	0,679	0,760
	Sig. (Bilateral)	0,782	0,010	0,991	0,208	0,136
	N	5	5	5	5	5

Como se puede observar los resultados del coeficiente de correlación de Pearson considerando las condiciones de tiempo y variables en campo, mostradas en la tabla 50, en el afluyente se presentan valores lejanos a los extremos (-1 y +1), los valores de la Sig., son superiores de 0,05 por lo tanto se acepta la H_0 ; es decir que, el tiempo es un factor aleatorio que no determina la magnitud de las variables ni afecta el desempeño del equipo; mientras que en el efluente, hay un caso en particular; la correlación del factor tiempo y el pH presentan un coeficiente de 0,990 y 0,010 como valor significativo, se acepta la H_1 ; es decir que, el tiempo entre la mañana y la tarde influyen en la determinación del valor del pH. Otra forma de analizar la influencia ambiental; es calculando el valor de la regresión y multiplicando este valor por 100, para determinar el porcentaje de influencia.

Tabla 51. Coeficiente de regresión cuadrática.

Mañana/Tarde	Variables				
	Temp	pH	Cond	OD	%S
Estadístico					
Afluente					
R ²	0,087	0,391	0,019	0,006	0,036
% R ²	8,7	39,1	1,9	0,6	3,6
Efluente					
R ²	0,030	0,984	0,007	0,460	0,577
% R ²	3,0	98,4	0,7	46,0	57,7

La tabla 51 muestra los porcentajes de influencia. En los puntos sobre el afluente el factor tiempo presenta rangos inferiores a un 40% para determinar el valor de las variables temperatura/pH/conductividad/OD y el %S y sobre el efluente; se observa algo muy similar con la temperatura y el p-H; pero hay influencia en un 98,4% en la determinación del pH; 46,0% en la determinación de OD y 57,7% en el %S. Esto resulta en base a las condiciones internas del agua residual; es decir, al aire que circula entre el medio ambiente y el agua, al flujo del agua y las partículas sólidas; también de las actividades domésticas que alteran la concentración de sustancias tóxicas.

Otro factor que se tiene en cuenta es el día de muestreo y la medición de los valores de las variables en campo, nuevamente los datos se someten a la prueba de normalidad para definir el tipo de correlación. Las hipótesis para la justificación de normalidad de las variables asociadas a los datos en campo son iguales a las ya mencionadas durante el estudio. Como se muestran los resultados de normalidad en la tabla 3 del Anexo F, los datos de temperatura, oxígeno disuelto y porcentaje de saturación (%S) vienen de una población con distribución normal, puesto que, los valores de Sig. asociado a la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk son mayores a 0,05; aceptándose la **H₀**; caso contrario para los datos de pH y conductividad, los valores de Sig. son menores a 0,05; entonces se retiene la **H₁**; es decir, que los datos no provienen de una distribución normal.

Una vez, analizado los ajustes de normalidad, se realiza la prueba de correlación de Pearson para los datos normales y la prueba de correlación de Spearman para los datos que no se ajustan a una normalidad. El coeficiente de correlación de Spearman toma valores extremos al igual que el coeficiente de correlación de Pearson, y su interpretación es idéntica. Las hipótesis para la correlación de las variables asociadas a los datos en campo, aplicando las pruebas son iguales a las postuladas analizando el factor tiempo.

Tabla 52. Correlación de Pearson-variables determinadas en campo en función de días.

Correlación	Estadístico	Temp	OD	%S
Antes del Vertimiento				
Días	Correlación de Pearson	-0,264	0,199	0,105
	Sig. (Bilateral)	0,461	0,611	0,773
	N	10	10	10
En el Vertimiento.				
Días	Correlación de Pearson	-0,629	0,283	0,208
	Sig. (Bilateral)	0,051	0,428	0,563
	N	10	10	10
Después del Vertimiento				
Días	Correlación de Pearson	-0,031	0,277	0,519
	Sig. (Bilateral)	0,932	0,438	0,125
	N	10	10	10

Tabla 53. Correlación de Spearman-variables determinadas en campo en función de días.

Correlación	Estadístico	pH	Cond
Antes del Vertimiento			
Días	Correlación de Spearman	0,739	0,271
	Sig. (Bilateral)	0,015	0,449
	N	10	10
En el Vertimiento.			
Días	Correlación de Spearman	-0,284	0,640
	Sig. (Bilateral)	0,427	0,046
	N	10	10
Después del Vertimiento			
Días	Correlación de Spearman	0,271	0,443
	Sig. (Bilateral)	0,499	0,200
	N	10	10

Como se puede observar los resultados del coeficiente de correlación de Pearson, considerando la relación días y variables en campo, mostradas en la tabla 52, presentan valores lejanos a los extremos (-1 y +1), y analizando el valor de la Sig., los cuales son mayores de 0,05, con un nivel de confianza del 95%; entonces, se acepta la H_0 : no existe correlación; es decir, la variación del día no influye en el desempeño del equipo para la determinación de las medidas en campo. Mientras que para los resultados del coeficiente de Spearman mostrados en la tabla 53, se observa correlación del factor día con la determinación del pH antes del Vto. y en la determinación de la conductividad en el Vto. Otra forma de analizar, estas correlaciones es

calculando el valor de la regresión cuadrático y multiplicando este valor por 100, para determinar el porcentaje de influencia.

La tabla 4 del Anexo F, muestra que el cambio de las condiciones ambientales entre los días para determinar la mayoría de las variables haciendo uso del equipo presentan mínimas influencias; dado a que el equipo se estabiliza con el ambiente del lugar; las influencias del 64,4 % en el valor de pH antes del Vto. y el 40,8% en el valor de la conductividad en el Vto. son debidas a los cambios que ocurren en las condiciones del agua con los días y las actividades domésticas o industriales que vierte el sistema de alcantarillado y no al equipo; esto es, el pH presenta alteraciones desde puntos anteriores a los de estudio; derivado de la contaminación de otros vertimientos; y la influencia sobre la conductividad es debido a que en el vertimiento hay mayor concentración de iones por el tipo de carga contaminante. Lo anterior evidencia que, no hay alteración en el desempeño del equipo, por el contrario el equipo realiza la medida justa de los procesos que ocurren en el interior del agua.

Finalmente se realizará la correlación entre las mismas variables para determinar si alguna de ellas se encuentra relacionada en la medición de otra variable. Nuevamente, los datos se someten a una prueba de normalidad teniendo en cuenta solo el punto de muestreo; las hipótesis son similares a las postuladas anteriormente considerando la asociación del valor de la significancia. La tabla 5 del Anexo F, muestra que las medidas de cada variable, en los diferentes puntos de muestreo, provienen de una distribución normal; ya que, el valor estadístico de la significancia son mayores al nivel de 0,05; por lo cual se acepta la hipótesis nula. Como los datos presentaron normalidad, entonces se procede a relacionar las variables entre sí aplicando la prueba de correlación de Pearson; las hipótesis del caso son iguales a las postuladas anteriormente.

Los resultados de la prueba de correlación son mostrados en la tabla 6 del Anexo F, ahí se puede observar que, analizando la variación presentada en cada punto de muestreo y teniendo en cuenta el valor de la significancia, donde se presentan valores menores a 0,05 (resaltados); se acepta la H_0 ; y además, el estadístico de la prueba de Pearson presentan valores cercanos a los valores críticos posibles, que son -1 y +1. Las relaciones encontradas antes del vertimiento son la temperatura con OD y el %S, y el recíproco entre las mismas; en el vertimiento es OD con el %S y la interacción inversa; y las encontradas después del vertimiento son la temperatura con OD y el %S, el pH con el OD y el %S y OD con el %S; y el recíproco entre las mismas.

El signo y la magnitud del valor del estadístico generan mayor información en cuanto a las relaciones, las cuales se detallan en la tabla 54.

Tabla 54. Magnitud y signo del estadístico de la Correlación de Pearson para variables relacionables.

Relación	Estadístico Correlación Pearson	Criterio de análisis
Temp-OD	-0,705(Antes del Vto.) -0,632 (Después del Vto.)	Las magnitudes sin considerar el signo es moderada-alta; el signo negativo permite describir que al aumentar la temperatura la cantidad del oxígeno disuelto disminuye. [ver figura 9: a) y b)]
Temp-%S	-0,625 (Antes del Vto.) -0,564 (Después del Vto.)	La relación en cuanto a la magnitud es moderada-alta; el signo es debido al contraste entre los cambios de temperatura; los aumentos, que traen como consecuencia la disminución en los niveles de oxígeno disuelto; de ahí que, también se altera el porcentaje de saturación.
pH-OD	0,721 (Después del Vto.)	Esta relación es alta en magnitud, y el signo manifiesta que son afectados por igual; es decir, la presencia de minerales en solución reduce los espacios intermoleculares disponibles para la disolución del oxígeno en el agua, afectando la capacidad de amortiguación y mezcla de sustancias.
pH-%S	0,779 (Después del Vto.)	La capacidad de amortiguación y la mezcla del sistema acuático en este punto es lenta, y por ello la acumulación de MO y sustancias iónicas que disminuyen el nivel de oxígeno y por lo tanto el %S, que es otra forma de medir la disponibilidad de oxígeno en el agua.
OD-%S	0,869 (Antes del Vto.) 0,978 (En el Vto.) 0,940 (Después del Vto.)	El signo positivo y las magnitudes, implican que la relación es máxima, hay total dependencia, esto es, al aumentar el OD, entonces aumenta el %S, y en realidad es congruente pues, se está midiendo la misma sustancia de diferente forma (unidades) [ver figura 9: c), d) y e)].

Una vez mencionadas y analizadas las variables que presentaron relación, se procede a determinar el porcentaje de influencia, en los valores medidos, aplicando la prueba de regresión lineal por medio del estadístico de R^2 . Los

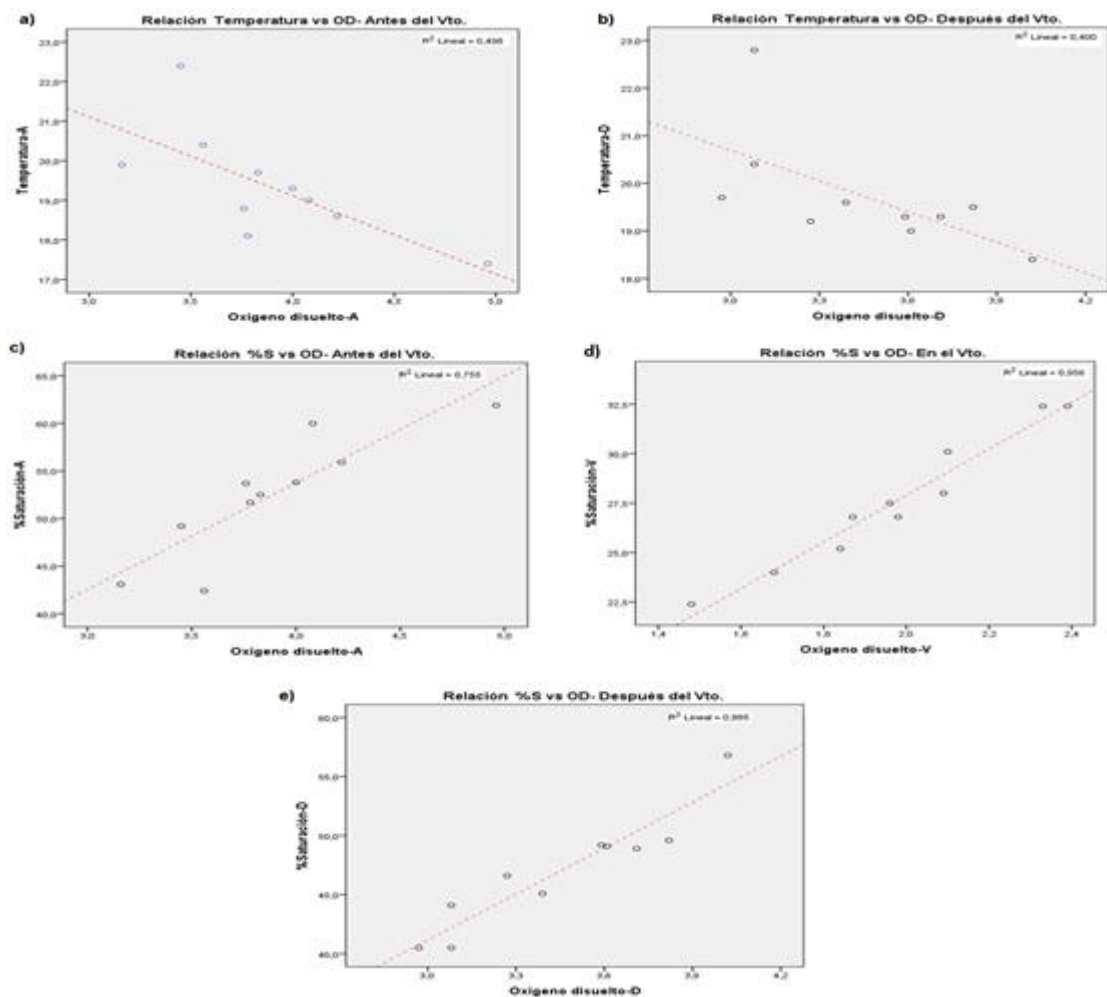
resultados se muestran en la tabla 55, y se puede observar que los porcentajes son altos, justificando las interpretaciones dadas en la tabla 54.

Tabla 55. Coeficiente de Regresión Cuadrática

Relación de variables	Punto de muestreo					
	Antes del Vto.		En el Vto.		Después del Vto.	
	R ²	%	R ²	%	R ²	%
Temp-OD	0,498	49,8	NA	NA	0,400	40,0
Temp-%S	0,388	38,8	NA	NA	0,318	31,8
Ph-OD	NA	NA	NA	NA	0,520	52,0
PH-%S	NA	NA	NA	NA	0,607	60,7
OD-%S	0,755	75,5	0,956	95,6	0,885	88,5

En la tabla 7 del Anexo F se muestran los estadísticos que hacen referencia a la media, los valores máximos y mínimos obtenidos de cada variable determinada en campo.

Figura 9. Dispersión gráfica con linealidad esperada en función de las relaciones encontradas.



7.2.2. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES EN CAMPO Y LAS VARIABLES DETERMINADAS EN EL LABORATORIO AMBIENTAL

Ahora, se procede a relacionar los datos de las variables medidas en campo con las variables determinadas en las instalaciones del laboratorio (tabla 8 del Anexo F); iniciando con el análisis de normalidad de Shapiro-Wilk para los datos del laboratorio y establecer el tipo de prueba de correlación, al igual que el análisis de las variables determinadas en campo.

Los resultados de la tabla 9 del anexo F, reflejan que los datos determinados para la DQO, la DBO₅ y los SST en las instalaciones del laboratorio vienen de una población normal, se acepta la H_0 . De ahí, que se procede a realizar la correlación paramétrica, la prueba de Pearson, con los datos en campo, que de igual forma provienen de una población con distribución normal.

La tabla 10 del Anexo F, muestra en negrita las relaciones encontradas teniendo en cuenta los puntos de muestreo y su respectivo análisis; estas son: la DQO con los SST; antes y después del Vto. y viceversa,. El pH con la DBO, después del Vto. El OD con la DQO y los SST; antes del Vto.; con los SST en el Vto. y finalmente con la DBO, y los SST después del Vto. Esto, en base a los valores que adquiere el estadístico de la significancia, que son menores a 0,05; ahora, en la tabla 56 se analiza los valores del estadístico de la prueba de Pearson, cercanos a los valores críticos como -1 y +1; su magnitud y el significado del signo.

Tabla 56. Magnitud y signo del estadístico de la Correlación de Pearson y Spearman para variables relacionables.

Relación	Estadístico Correlación Pearson	Criterio de análisis
DQO-SST	0,884(Antes del Vto.) 0,741 (Después del Vto.)	La magnitud es alta, el signo positivo es indicativo que hay una estrecha relación, es decir, que si una variable aumenta la otra también, o el efecto adverso. Esto se puede considerar ya que el afluente presenta en puntos anteriores no identificados vertimientos de alcantarillado e industriales; que aumentan los SST y por lo tanto, el contenido de la DQO.
DQO-OD	-0,886 (Antes del Vto.)	La magnitud hace referencia a una relación alta, el signo negativo es indicativo que si una variable aumenta la otra disminuye. El alto valor de

		DQO es indicativo que hay mayor presencia de MO, y por lo tanto los microorganismos para degradar esta MO en exceso consumen mayor cantidad de oxígeno disuelto.
DBO₅-SST	0,911(Después del Vto.)	El signo positivo y la magnitud hacen referencia a una relación alta, con gran tendencia a una dependencia total en el resultado entre las mismas. La cantidad de SST presentes después del Vto. es alta en MO y por tanto la cantidad necesaria de oxígeno para degradarla es alta.
DBO₅-pH	-0,905 (Después del Vto.)	La magnitud es bastante alta, la interrelación tiene signo negativo debido a que la prueba para determinar DBO es dependiente del valor del pH; el pH debe ser ligeramente neutro para garantizar la supervivencia y desarrollo de los microorganismos y así se lleve a cabo la degradación de la MO.
DBO₅-OD	-0,885 (Después del Vto.)	La magnitud del coeficiente es alta, el signo negativo explican que al disminuir el nivel de oxígeno los microorganismos no se desarrollan y la MO disponible difícilmente se oxidará; lo que resulta en un nivel alto de DBO.
SST-OD	-0,895 (Antes del Vto.)	La magnitud es alta, la cantidad de partículas suspendidas en el agua hace que los microorganismos lleven a cabo su metabolismo al consumir o degradar estos sólidos y por lo tanto va disminuyendo el oxígeno disuelto disponible.

Para comparar el grado de influencia que hay entre las variables que presentaron relación, se hace de la misma manera como para el análisis de las relaciones de las variables determinadas en campo; aplicando la prueba de regresión lineal y determinando el estadístico R^2 . Los resultados se muestran en la tabla 57.

Tabla 57. Coeficiente de Regresión Cuadrática en variables relacionables

Relación de variables	Punto					
	Antes del Vto.		En el Vto.		Después del Vto.	
	R ²	%	R ²	%	R ²	%
DQO-SST	0,782	78,2	NA	NA	NA	NA
DQO-OD	0,786	78,6	NA	NA	NA	NA
DBO ₅ -SST	NA	NA	NA	NA	0,999	99,9
DBO ₅ -Temp	NA	NA	NA	NA	0,466	46,6
DBO ₅ -pH	NA	NA	NA	NA	0,995	99,5
DBO ₅ -OD	NA	NA	NA	NA	0,584	58,4
SST-OD	0,800	80,0	NA	NA	NA	NA

En la tabla 11 del Anexo F, se muestra los valores de la media, los máximos y mínimos, de las variables determinadas en el laboratorio.

Otra forma habitual de estimar la calidad del agua es con la relación DBO/DQO que permite determinar el nivel de biodegradabilidad del agua analizada; así, para relaciones con DBO/DQO superiores a 0,4 el agua se puede considerar biodegradable pero si la relación presenta valores inferiores a 0,2 el agua se considera básicamente no biodegradables. Los resultados de esta relación para los puntos de estudio se muestran en la tabla 58, donde claramente se observa que la relación en el agua del afluente se encuentra alterada mediante aportes importantes de MO no biodegradable; mientras que el agua residual del efluente con valores alrededor de 0,4 se puede considerar agua con presencia de MO biodegradable.

Tabla 58. Relación DBO/DQO en el afluente y efluente

Día	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ /DQO
Afluente			
1	48,8	214,5	0,23
2	53,3	203	0,26
3	48,75	232	0,21
4	60,9	262	0,23
5	40,3	176,5	0,23
Efluente			
1	208,3	521	0,40
2	211,1	480	0,44
3	201,9	563	0,36
4	216,8	580	0,37
5	202,7	363	0,56

7.2.3. DIAGNÓSTICO DE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS EN FUNCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO Y DETERMINACIONES DE TEMPERATURA, pH, CONDUCTIVIDAD, OD, DQO, DBO₅, SST Y CAUDAL.

Con el fin de analizar la capacidad asimilativa de sustancias biodegradables o acumulativas y la dilución de sustancias no biodegradables presentes en los

puntos de muestreo; se determinaron las variables de pH, conductividad, OD y temperatura, DQO, DBO₅ y SST. Los resultados obtenidos en campo se muestran en la tabla 1 del Anexo F, y los obtenidos en el laboratorio; son mostrados en la tabla 9 del mismo Anexo.

Para las mediciones de pH; en los tres puntos de estudio, se observa que se encuentran cumpliendo con los criterios de calidad para agua cálida dulce y para el vertimiento según lo cita el Artículo 45 del Decreto 1594 de 1984^[21] ; cuyo rango es de 5,0 a 9,0 unidades de pH.

Los valores encontrados de temperaturas en los puntos de estudio, son inferiores a 40°C; donde la solubilidad del oxígeno empieza a disminuir llegando a niveles nulos; es decir, a los 0 mg/L de OD; siendo ésta una sustancia gaseosa indispensable en el metabolismo de las especies aeróbicas presentes en los cuerpos de agua; es decir que, la ausencia de oxígeno afecta los procesos de: fotosíntesis, oxidación-reducción, solubilidad de minerales y la descomposición de la MO. Por ello, la importancia en determinar la temperatura y evitar choques térmicos cuando se tiene en cuenta un vertimiento a un cuerpo de agua natural dulce.

Ahora, considerando el contenido del oxígeno disuelto; en mg/L, se puede observar que los niveles son inferiores al nivel establecido en el Artículo 45 del Decreto 1594 de 1984, cuyo valor mínimo es de 4,0 mg/L. Por lo tanto, se considera que hay un factor “físico-químico-biológico” que está alterando la solubilidad del oxígeno en el cuerpo de agua. Para el punto del vertimiento el nivel de oxígeno se encuentra en el rango entre 1 y 2 mg/L, efecto causado seguramente por el grado de contaminación haciendo alusión a las sustancias presentes en los residuos y la generación de sustancias tóxicas que general mal olor al perder el afluente la capacidad de mezclar las sustancias y al flujo lento del agua.

Las concentraciones de DQO encontradas en el afluente son altas, haciendo mención a que el cuerpo receptor presenta niveles de contaminación por descargas antes de los puntos de estudio. En cuanto, al aumento de la concentración en relación al punto antes y al punto después del vertimiento sobre el afluente, se puede decir, que es ocasionada por la carga orgánica vertida.

Los resultados obtenidos luego del bioensayo para determinar la DBO₅, demuestran que el afluente presenta buena capacidad de diluir y depurar el estado del sistema acuático, en base a que se pasa de una DBO₅ de un

promedio de 46,3 mg/L a 51,4 mg/L luego de una descarga que presenta una DBO₅ con un promedio de 208,2 mg/L.

Para la determinación del caudal en los puntos de estudio, se consideró lo siguiente: en el río, el área del cauce del agua; esto es, el ancho del río se dividió en secciones iguales, se midió la profundidad y la velocidad del agua en cada sección; los datos y el resultado se muestran con mayor detalle en la tabla 12 del Anexo F. Para el vertimiento, se tiene en cuenta la forma de la salida del mismo; para este caso es de forma cilíndrica, entonces se considera el diámetro del tubo, la altura de la lámina de agua y la velocidad del agua, los datos y el resultado se muestran con mayor detalle en la tabla 13 del Anexo F.

Con los valores de los caudales y el valor de la concentración de las variables reportadas en este estudio se calculó la carga contaminante (C_c) expulsada por el efluente durante 1 día, y la carga contaminante sobre el efluente en los puntos antes y después del vertimiento; aplicando la ecuación 21 establecida en el Decreto 2667/2012 "por el cual se reglamenta la tasa retributiva por la utilización directa e indirecta del agua como receptor de los vertimientos puntuales, y se toman otras determinaciones", en el artículo 3:

$$C_c = Q * c * 0,0036 * t \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde C_c es la carga contaminante en kilogramo por día (Kg/día), Q es el caudal promedio en litros por segundo (L/s), c es la concentración de la sustancia contaminante en miligramos por litro (mg/L), 0,0036 es el factor de conversión de unidades de mg/s a Kg/h, y t es el tiempo de vertimiento en horas por día (h).

Tabla 59. Cargas Contaminantes.

Día	Carga contaminante (Kg/d)								
	DBO ₅			DQO			SST		
	A-Vto	Vto	D-Vto	A-Vto	Vto	D-Vto	A-Vto	Vto	D-Vto
1	2430,5	1434,4	2942,4	96294,5	3587,6	14128,1	7209,2	2706,2	8873,8
2	2512,9	1453,7	3374,4	90115,2	3305,3	13485,9	6951,7	2320,6	9399,3
3	2224,6	1390,3	3170,1	99899,1	3876,9	15762,7	6797,3	2492,8	9165,7
4	1915,6	1492,9	3246,0	103503,7	3993,9	18856,9	6591,3	2169,1	9224,1
5	2162,8	1395,8	2545,4	96294,5	3587,6	14128,1	9423,5	3429,3	14361,6
Prom	2249,3	1433,4	3055,7	97221,4	3670,3	15272,3	7394,6	2623,6	2249,3

Con los datos presentados en la tabla 59, de carga contaminante, se puede observar que el agua del afluente ya presenta una carga contaminante

bastante alta antes del vertimiento de 2249,3 Kg/d en DBO₅; de 97221,4 kg/d en DQO y de 7394,6 kg/d en SST.

En el efluente, se observa una carga de contaminante moderada, en relación a las condiciones antes del vertimiento; con 1433,4 Kg/d en DBO₅; de 3670,3 kg/d en DQO y de 2623,6 kg/d en SST.

Después del vertimiento el afluente presenta un aumento considerable en cuanto a las cargas contaminantes en DBO, DQO y SST. Esto indica que a pesar de que la fuente receptora ya viene impactada con sustancias tóxicas, el descargue de este vertido en este punto aumenta dicha carga y es difícil de que el afluente receptor depure el agua con tan bajos niveles de oxígeno disuelto, flujo de agua lento, material sólido que aumenta la acumulación de algas que impiden recuperar el sistema acuático y abundancia en MO no biodegradable.

8 CONCLUSIONES

- El Multiparámetro Orion 5-Star Plus está capacitado para proporcionar datos dentro de las especificaciones de fabricación y bajo los criterios de calidad establecidos dentro de las políticas del sistema de gestión de calidad que se lleva en el Laboratorio Ambiental de la C.R.C.
- Con los tratamientos matemáticos y estadísticos realizados a las diferentes determinaciones para el alcance del equipo de muestreo, objeto de este estudio, se contribuye al proceso de acreditación que adelanta el Laboratorio Ambiental bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025.
- No se evidenció estadísticamente diferencias significativas en los resultados fisicoquímicos para la determinación de las variables con alcance al equipo de muestreo y las variables determinadas en las instalaciones del Laboratorio Ambiental; en virtud de que se analizaron MR, MRC para la primera fase del proceso y Muestras Puntuales analizadas de forma inmediata evitando alteraciones; con facilidad de identificación.
- Se logró demostrar con evidencia documentada el buen desempeño del equipo en las actividades de campo y que su funcionamiento no es alterado por el cambio de las condiciones ambientales.
- Se determinaron, con buena estimación, los aportes de incertidumbre que representan las sondas de pH, conductividad, oxígeno disuelto y temperatura acopladas al Multiparámetro Orion 5-Star Plus y los métodos implementados.
- La incertidumbre global para el análisis de pH es de 3,0%; 4,04 para conductividad y 1,5 para oxígeno disuelto. Demostrando que la sonda de oxígeno posee mayor sensibilidad para la determinación de la variable.
- Se logró dar respuesta a una No Conformidad, como parte indispensable en el proceso de acreditación del Laboratorio Ambiental.
- Los resultados de laboratorio hacen referencia a muestras puntuales, las cuales representan las características de calidad para el lugar, tiempo y circunstancias particulares en que se realizó la toma de muestras.
- Se evaluó el desempeño del equipo sobre un afluente con cargas contaminantes de 2249,3 Kg/d en DBO₅; de 97221,4 kg/d en DQO y de

7394,6 kg/d en SST. En el efluente, una carga contaminante de 1433,4 Kg/d en DBO₅; de 3670,3 kg/d en DQO y de 2623,6 kg/d en SST.

- A pesar de que la fuente receptora está afectada y se puede clasificar como de mala calidad antes del vertimiento, se puede observar a la luz de los resultados que dicho vertimiento no afecta de manera significativa las características de calidad de la fuente. Lo anterior se debe a la gran diferencia de caudal entre la fuente y el vertimiento.
- El vertimiento presenta una relación DBO/DQO alrededor de 0,4, lo cual indica de acuerdo a la literatura especializada, que es susceptible de degradación biológica.

9 RECOMENDACIONES

- Realizar la rutina necesaria de verificación del equipo de muestreo antes de su uso en las actividades de campo, con la finalidad de tener documentado el desempeño del mismo y evidencias de los mantenimientos efectuados como parte del sistema de gestión de calidad.
- Conectar 30 minutos antes del uso de las sondas al software del equipo para permitir la polarización de los electrodos y garantizar que se registran buenas medidas.
- Utilizar el material de referencia certificado para el proceso de verificación por comparación y cumplir con la parte técnica de la norma bajo la cual se está llevando el proceso de acreditación.
- Para los cuerpos de agua, realizar un monitoreo con frecuencia suficiente que permita evaluar las características de los mismos en diferentes épocas hidrológicas, llenando una base de información y así desarrollar un modelo ambiental de monitoreo para fomentar la necesidad de calidad de agua.
- Que el modelo ambiental permita estimar las cargas máximas que se puedan verter al cuerpo de agua, aplicando la autoridad como corporación Ambiental ya que el Ministerio de Ambiente, vivienda y desarrollo territorial fija los criterios de calidad bajo resolución.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1]. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22ST Edition. APHA AWWA WEF. 2005; páginas: 2-54, 2-55; 2-66, 2-67; 2-69; 4-92 a 4-95; 4-139, 4-140; 4-143 a 4-145; 5-5 a 5-10; 5-20, 5-21.
- [2]. Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025: “Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración”, versión 2005.
- [3]. Información disponible en línea a través de: <http://www.crc.gov.co/institucional/objetivos-y-funciones.html>.
- [4]. Decreto 1600 del 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. Artículo 5, párrafo 2.
- [5]. Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales; BIPM, IEC, ISO, OIML. 1993.
- [6]. The Fitness for purpose of analytical methods. A Laboratory guide to the method validation and related topics. EURACHEM, LGC, Teddington, UK. 1998.
- [7]. Norma ISO 5725-1. Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos de medición y resultados. Estándar Internacional 1994.
- [8]. Internacional vocabulary of basic and general terms of metrology, BIPM, IEC, ISO, OIML, 1993.
- [9]. Química para ingeniería ambiental. CLAIR N. SAWYER, PERRY L. MCCARTY, GENE F. PARKIN. 4ª Edición, McGraw-Hill, 2001. Pág.: 494 a 497.
- [10]. Análisis de agua-Determinación de la conductividad eléctrica-Método de prueba. NMX-AA-093-SCFI-2000.
- [11]. Análisis de agua-Determinación de oxígeno disuelto en agua naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. NMX-AA-012-SCFI-2001.
- [12]. Protocolo para la determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO). LABORATORIO AMBIENTAL CRC. PL-PDPA-LA021. Versión 1.
- [13]. Protocolo para la determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO). LABORATORIO AMBIENTAL CRC. PL-PDPA-LA020. Versión 2.
- [14]. Protocolo para la determinación de Sólidos Suspendidos Totales (SST). LABORATORIO AMBIENTAL CRC. PL-PDPA-LA022. Versión 1.

- [15]. Tratamiento estadístico de datos con SPSS para Todos. MARTÍN, A. Creado por SPSS-FREE. Bogotá.
- [16]. Instructivo IN-PDPA-LA035. LABORATORIO AMBIENTAL CRC.
- [17]. Instructivo IN-PDPA-LA036. LABORATORIO AMBIENTAL CRC.
- [18]. Instructivo IN-PDPA-LA023. LABORATORIO AMBIENTAL CRC.
- [19]. Estadística Elemental. JHON E. FREUND; GARY A. SIMON. 8ª Edición. Pearson Educación. 1994. Pág. 213 a 226; 273 a 327.
- [20]. MILLER, J: C. And MILLER J.N. Estadística para Química Analítica. 3ª ed. Addison-Wesley Iberoamerican, S.A: Estados Unidos. 1993. Pág.: 43 a 62; 77 a 81; 261.
- [21]. Decreto 1594 junio 26 de 1994. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. MINISTERIO DE AGRICULTURA.


ANEXO A

Calibración del Multiparámetro



1. **Calibración sonda de pH**


- 1.1 Conectar la sonda en el puerto de pH y al BNC.
- 1.2 Encender el equipo.
- 1.3 Retirar el capuchón del electrodo.
- 1.4 Lavar el electrodo con agua destilada.
- 1.5 En el modo de lectura de pH, presionar la tecla “**calíbrate**” e introducir el electrodo en el buffer de pH 4. Esperar hasta que el ícono de pH deje de parpadear.
- 1.6 Retirar el electrodo, lavar con agua destilada e introducirlo en el buffer de pH 7 y presionar la tecla “**calíbrate**”. Esperar hasta que el ícono de pH deje de parpadear.
- 1.7 Repetir el paso 1.6 para el buffer de pH 10.
- 1.8 Presionar la tecla “**measure**” para guardar la calibración y pasar al modo de medición presionando nuevamente la tecla “**measure**”.

2. **Calibración sonda de conductividad**

- 2.1 Conectar la sonda en el puerto de Conductividad.
- 2.2 Encender el equipo.
- 2.3 Presionar la tecla con el ícono  hasta seleccionar la línea para la medición de conductividad.
- 2.4 Lavar el electrodo con agua destilada.
- 2.5 Presionar la tecla “**calíbrate**”.
- 2.6 Introducir la sonda en el estándar de 1,41 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- 2.7 Esperar hasta que el ícono de $\mu\text{S}/\text{cm}$ deje de parpadear.
- 2.8 Presione la tecla “**measure**” para guardar y terminar la calibración.

3. **Calibración sonda de OD**

- 3.1 Conectar la sonda en el puerto de OD (con 30 minutos de anterioridad a la calibración para que la sonda se polarice).
- 3.2 Encender el equipo; en el modo de medición presionar la tecla “**setup**”.
- 3.3 Utilizando las teclas con el ícono \blacktriangle ó \blacktriangledown seleccionar **dO** en la línea superior; luego presionar la tecla con el ícono  para confirmar el parámetro y regresar al ícono de la línea del medio.
- 3.4 Utilizando las teclas \blacktriangle o \blacktriangledown hasta encontrar la opción **CALt**; luego presionar nuevamente la tecla con el ícono  para confirmar el parámetro y regresar el ícono a la línea inferior.

- 3.5 Utilizando las teclas con el ícono ▲ ó ▼ seleccionar **A Ir.** (Calibración con aire en aire saturado con agua); luego presionar nuevamente la tecla con el ícono  para confirmar el parámetro y regresar el ícono a la línea superior.
- 3.6 Presione la tecla “**measure**” para volver al modo de medición; ahora se introduce el electrodo en el recipiente ó manga de calibración (Orion 080017), el cual debe estar con la almohadilla humedecida.
- 3.7 En el modo de medición de OD, presiona la tecla “**calibrate**”; esperar hasta que el ícono de **%sat** se estabilice y muestre el porcentaje de saturación que debe ser siempre \geq de 102,3%.

ANEXO B

1. Preparación de Disoluciones utilizadas con el método de Titulación

- Disolución CoCl_2 : pesar 4,5 g de CoCl_2 y disolver en 10 mL de agua destilada
- Disolución estándar de concentración nula de OD: pesar 5,0 g de Na_2SO_3 , disolver en un poco de agua destilada y aforar a 100 mL. Luego adicione 2 gotas de la disolución de CoCl_2 .
- Disolución de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: disolver en agua destilada 182 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, filtrar y diluir a 500 mL.
- Disolución de yoduro-azida: disolver en agua destilada 250 g de NaOH, y 67,5 g NaI y aforar a 500 mL con agua destilada. En 40 mL de agua destilada disolver 10 g de NaN_3 , y mezclar con la disolución de NaOH/NaI.
- Indicador de almidón: disolver 2 g de almidon soluble en 100 mL de agua destilada caliente y 0,2 g de ácido salicílico como conservador.
- Disolución estándar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,025 N Aprox.): pesar 1,5512 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y disolver con agua destilada y aforar a 500 mL, adicionar 0,3 g de NaOH en lentejas.
- Disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: pesar 0,3065 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previamente secado a 105°C durant 2 h y se afora a 250 mL con agua destilada. Esta solución es para calcular la concentración de la disolución estándar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

2. Estandarización de Soluciones y Concentraciones utilizadas con el método de Titulación

Tabla 1. Determinación de la concentración del Dicromato de potasio

Día	g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	V Soln (L)	N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1	0,3066	0,25	0,02501
3	0,3064	0,25	0,02500

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Dicromato de potasio
g gramos de Dicromato de potasio
V Soln volumen de solución preparada

Tabla 2. Estandarización del Tiosulfato de sodio

Día	Rep	$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (mL)	$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL)	$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$
1	1	10,00	0,02501	9,97	0,0251
	2			9,95	0,0251
	3			10,00	0,0250
				Prom	0,0251
				S	$5,8 \cdot 10^{-5}$
				CV(%)	0,2303
3	1	10,00	0,02500	9,95	0,0251
	2			10,00	0,0250
	3			10,05	0,0249
				Prom	0,0250
				S	0,0001
				CV(%)	0,4000

Rep: Réplicas
 $K_2Cr_2O_7$: Dicromato de potasio
 $Na_2S_2O_3$: Tiosulfato de sodio
V: Volumen de solución

N: Normalidad de la solución
Prom: promedio
S: Desviación Estándar
CV(%): Coeficiente de Variación en porcentaje

Tabla 3. Determinación de la concentración de OD-Método yodométrico

Día	Rep	V Titulante(mL)	V Alícuota(mL)	$N_{Na_2S_2O_3}$	OD (mg/L)
Estándar 3,5 mg/L					
1	1	1,71	100,00	0,02501	3,44
	2	1,73			3,48
	3	1,75			3,52
					Prom
			S	0,04	
			CV(%)	1,15	
2	1	1,71	100,00	0,02501	3,45
	2	1,69			3,40
	3	1,73			3,48
					Prom
			S	0,04	
			CV(%)	1,17	
3	1	1,73	100,00	0,02500	3,48
	2	1,74			3,50
	3	1,77			3,55
					Prom
			S	0,04	
			CV(%)	1,03	
4	1	1,73	100,00	0,02500	3,48
	2	1,76			3,54
	3	1,72			3,47
					Prom
			S	0,02	
			CV(%)	0,44	
Estándar 6,0mg/L					
1	1	3,00	100,00	0,02501	6,06
	2	3,04			6,12
	3	2,98			6,01
					Prom
			S	0,06	
			CV(%)	0,91	
2	1	3,03	100,00		6,10
	2	3,00			6,04
	3	3,05			6,14
					Prom
			S	0,05	
			CV(%)	0,83	
3	1	2,95	100,00	0,02500	5,94
	2	3,00			6,04
	3	3,03			6,10
					Prom
			S	0,08	
			CV(%)	1,34	
4	1	2,94	100,00	0,02500	5,96
	2	3,04			6,12
	3	3,01			6,24
					Prom

				S	0,10
				CV(%)	1,70
Mn AS					
1	1	3,56			7,17
	2	3,52	100,00	0,02501	7,10
	3	3,49			7,02
				Prom	7,10
				S	0,08
			CV(%)	1,06	
2	1	3,50			7,05
	2	3,57	100,00	0,02501	7,20
	3	3,52			7,10
				Prom	7,12
				S	0,08
			CV(%)	1,07	
3	1	3,50			7,05
	2	3,45	100,00	0,02500	6,95
	3	3,53			7,10
				Prom	7,03
				S	0,03
			CV(%)	0,41	
4	1	3,51			7,07
	2	3,55	100,00	0,02500	7,14
	3	3,46			6,97
				Prom	7,06
				S	0,09
			CV(%)	1,21	
Mn AR					
1	1	0,50			1,01
	2	0,50	100,00	0,02501	1,01
	3	0,54			1,09
				Prom	1,04
				S	0,05
			CV(%)	4,46	
2	1	0,65			1,31
	2	0,65	100,00	0,02501	1,25
	3	0,62			1,21
				Prom	1,26
				S	0,05
			CV(%)	4,01	
3	1	0,93			1,87
	2	0,85	100,00	0,02500	1,71
	3	0,90			1,81
				Prom	1,80
				S	0,08
			CV(%)	4,50	
4	1	0,70			1,40
	2	0,72	100,00	0,02500	1,45
	3	0,70			1,40
				Prom	1,42
				S	0,03
			CV(%)	2,04	

Rep: Réplicas
V Titulante: mL de Tiosulfato de sodio gastado
V Alícuota: mL de muestra para la

Prom: promedio
S: Desviación Estándar
CV(%): Coeficiente de Variación en porcentaje

titulación

OD: concentración de Oxígeno disuelto en mg/L.

Mn: Muestra natural Agua Superficial(AS) ó Residual (AR).

ANEXO C

Pruebas estadísticas adicionales.

Determinación de Conductividad

Tabla 1. Datos para la determinación de LOD

Medidas	Valor Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1	1,22
2	1,22
3	1,23
4	1,22
5	1,23
Prom	1,22
S	0,005
CV (%)	0,31

Tabla 2. Datos de conductividad obtenidos durante 5 días de ensayo.

Día	Std 147 $\mu\text{S/cm}$	Std 1413 $\mu\text{S/cm}$	Std 12,88 mS/cm
1	147,5	1411	12,89
	147,3	1411	12,88
	147,3	1410	12,88
	147,4	1412	12,90
	146,8	1412	12,90
2	146,7	1410	12,91
	147,3	1411	12,91
	146,8	1411	12,89
	147,3	1412	12,90
	147,0	1411	12,92
3	147,6	1411	12,87
	147,4	1412	12,86
	147,4	1412	12,86
	147,3	1413	12,88
	147,5	1413	12,88
4	146,9	1411	12,89
	146,8	1412	12,89
	146,8	1413	12,90
	146,7	1412	12,91
	147,0	1412	12,91
5	147,4	1413	12,85
	147,7	1413	12,86
	147,5	1412	12,88
	147,6	1411	12,85
	147,6	1412	12,86

Tabla 3. Prueba de normalidad-Precisión por reproducibilidad en función de cada día de ensayo.

Estándar	Día	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
147 $\mu\text{S/cm}$	1	0,820	5	0,117
	2	0,876	5	0,292
	3	0,833	5	0,146
	4	0,881	5	0,314

	5	0,881	5	0,314
1413 $\mu\text{S/cm}$	1	0,881	5	0,314
	2	0,883	5	0,325
	3	0,881	5	0,314
	4	0,883	5	0,325
	5	0,881	5	0,314
12,88 mS/cm	1	0,821	5	0,119
	2	0,881	5	0,314
	3	0,821	5	0,119
	4	0,881	5	0,314
	5	0,833	5	0,146

Tabla 4. Prueba de Levene-Precisión por reproducibilidad

Medidas	Novedad	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Std 147 $\mu\text{S/cm}$	Basándose en la media	1,929	4	20	0,145
	Basándose en la mediana.	1,259	4	20	0,319
	Basándose en la mediana y con gl corregido	1,259	4	11,48	0,341
Std 1413 $\mu\text{S/cm}$	Basándose en la media	0,371	4	20	0,826
	Basándose en la mediana.	0,200	4	20	0,935
	Basándose en la mediana y con gl corregido	0,200	4	20,000	0,935
Std 12,88 mS/cm	Basándose en la media	0,074	4	20	0,989
	Basándose en la mediana.	0,095	4	20	0,983
	Basándose en la mediana y con gl corregido	0,095	4	14,112	0,982

Tabla 5. Prueba t-Precisión por reproducibilidad

Relación Días Std 147 $\mu\text{S/cm}$	Diferencias relacionadas			t	gl	Sig. (bilateral)
	Media	Desvc. típ.	Error típ. de la			
Día1 - Día2	0,24	0,404	0,180	1,329	4	0,255
Día1 - Día3	0,44	0,182	0,081	2,416	4	0,675
Día1 - Día4	0,98	0,228	0,102	0,610	4	0,100
Día1 - Día5	0,36	0,261	0,117	1,008	4	0,057
Día2 - Día3	0,58	0,295	0,132	2,155	4	0,067
Día2 - Día4	0,74	0,336	0,150	1,922	4	0,079
Día2 - Día5	-0,08	0,274	0,122	-1,899	4	0,081
Día3 - Día4	1,42	0,130	0,058	2,435	4	0,057
Día3 - Día5	0,08	0,164	0,074	1,089	4	0,338
Día4 - Día5	-0,34	0,089	0,040	-2,050	4	0,051

Relación Días Std 1413 $\mu\text{S/cm}$	Diferencias relacionadas			t	gl	Sig. (bilateral)
	Media	Desviac. típ.	Error típ. de la media			
Día1 - Día2	0,200	0,837	0,374	0,535	4	0,621
Día1 - Día3	-1,000	0,707	0,316	-2,162	4	0,054

Día1 - Día4	-0,800	1,304	0,583	-1,372	4	0,242
Día1 - Día5	-1,000	1,414	0,632	-1,581	4	0,189
Día2 - Día3	-1,200	0,447	0,200	-2,000	4	0,074
Día2 - Día4	-1,000	0,707	0,316	-2,162	4	0,054
Día2 - Día5	-1,200	1,483	0,663	-1,809	4	0,145
Día3 - Día4	0,200	0,837	0,374	0,535	4	0,621
Día3 - Día5	0,000	1,581	0,707	0,000	4	1,000
Día4 - Día5	-0,200	1,304	0,583	-0,343	4	0,749
Relación Días Std 12,88 mS/cm	Diferencias relacionadas			t	gl	Sig. (bilateral)
	Media	Desviación típ.	Error típ. de la media			
Día1 - Día2	-,01600	0,01140	0,00510	-2,138	4	0,065
Día1 - Día4	-,01000	0,00707	0,00316	-2,162	4	0,054
Día1 - Día5	,02400	0,01517	0,00678	2,239	4	0,051
Día2 - Día3	,03600	0,01140	0,00510	0,602	4	0,211
Día2 - Día4	,00600	0,01517	0,00678	0,885	4	0,426
Día2 - Día5	,04000	0,02000	0,00894	2,239	4	0,051
Día3 - Día4	-,03000	0,00707	0,00316	-1,487	4	0,070
Día3 - Día5	,00400	0,01517	0,00678	0,590	4	0,587
Día4 - Día5	,03400	0,01140	0,00510	0,668	4	0,318

Tabla 6. Prueba ANOVA-Precisión por reproducibilidad (5 días de ensayo).

Comparación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Std 147 µS/cm					
Inter-grupos	1,750	4	,437	3,471	0,083
Intra-grupos	4,756	20	,038		
Total	5,506	24			
Std 1413 µS/cm					
Inter-grupos	6,640	4	1,660	2,677	0,062
Intra-grupos	12,400	20	,620		
Total	19,040	24			
Std. 12,88 mS/cm					
Inter-grupos	2,068	4	,002	0,549	0,461
Intra-grupos	8,002	20	,000		
Total	10,060	24			

Tabla 7. Datos de los Porcentajes de Recuperación.

Día	%R Std 147 µS/cm	%R Std 1413 µS/cm	%R Std 12,88 mS/cm
1	100,34	99,86	100,08
	100,20	99,86	100,00
	100,20	99,79	100,00
	100,27	99,93	100,16
	99,86	99,93	100,16
2	99,80	99,79	100,23

	100,20	99,86	100,23
	99,86	99,86	100,08
	100,20	99,93	100,16
	100,00	99,86	100,31
3	100,41	99,86	99,92
	100,27	99,93	99,84
	100,27	99,93	99,84
	100,20	100,00	100,00
	100,34	100,00	100,00
4	99,93	99,86	100,08
	99,86	99,93	100,08
	99,86	100,00	100,16
	99,80	99,93	100,23
	100,00	99,93	100,23
5	100,27	100,00	99,77
	100,41	100,00	99,84
	100,34	99,93	100,00
	100,41	99,86	99,77
	100,41	100,00	99,84

Tabla 8. Prueba -Shapiro-Wilk en términos del %R.

Conductividad	Estándar de Conductividad	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Porcentajes de recuperación	Std 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,952	5	0,754
	Std 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,552	5	0,000
	Std 12,88 mS/cm	0,867	5	0,254

Tabla 9. Prueba de Levene-Precisión intermedia

Porcentajes de recuperación	Novedad	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la mediana.	3,071	2	12	0,084	
Basándose en la mediana y con gl corregido	3,071	2	9,170	0,095	

Tabla 10. Medidas de conductividad y Porcentajes de Recuperación

Día	Medidas	Porcentajes de recuperación	Medidas	Porcentajes de recuperación
1	1,411	100,07	12,89	100,08
	1,409	99,93	12,87	99,92
	1,410	100,00	12,88	100,00
	1,410	100,00	12,87	99,92
	1,409	99,93	12,87	99,92
2	1,410	100,00	12,88	100,00
	1,412	100,14	12,90	100,16
	1,413	100,21	12,89	100,08
	1,411	100,07	12,89	100,08
	1,412	100,14	12,90	100,16
3	1,410	100,00	12,87	99,92
	1,411	100,07	12,87	99,92
	1,411	100,07	12,88	100,00

	1,412	100,14	12,89	100,08
	1,411	100,07	12,87	99,92
4	1,411	100,07	12,90	100,16
	1,412	100,14	12,88	100,00
	1,412	100,14	12,87	99,92
	1,410	100,00	12,88	100,00
	1,413	100,21	12,88	100,00
	1,412	100,14	12,87	99,92
5	1,412	100,14	12,89	100,08
	1,412	100,14	12,90	100,16
	1,411	100,07	12,88	100,00
	1,411	100,07	12,90	100,16
	1,411	100,07	12,90	100,16

Tabla 11. Incertidumbre de Estándares-conductividad

Estándar MRC(mS/cm)	Incertidumbre MRC (mS/cm)	A	Desviación típica distribución (DTD)	u_{Std}
1,41	0,02	0,04	0,011	0,78
12,8	0,2	0,4	0,11	0,85

Tabla 12. Datos para la Incertidumbre Tipo B

Fuente de incertidumbre	Símbolo	Valor (%)
Constante de la celda	u_{kc}	0,458
Sonda de conductividad	u_{cond}	0,476
Reactivo de calibración	u_{MRCc}	0,71

Tabla 13. Datos de conductividad en muestras naturales por 5 días.

Día	Mn 1	Mn 2	Mn 3
1	1,72	130,3	796
	1,71	130,2	797
	1,72	130,1	797
	1,74	130,3	798
	1,74	130,4	798
2	1,70	133,5	806
	1,69	133,5	806
	1,70	133,4	806
	1,70	133,6	806
	1,71	133,6	805
3	1,62	129,9	802
	1,62	129,9	802
	1,63	129,9	803
	1,62	129,8	804
	1,63	129,8	803
4	1,74	130,3	786
	1,74	130,2	786
	1,70	130,1	787
	1,73	130,3	788
	1,71	130,4	788
5	1,90	131,6	790
	1,90	131,6	792

	1,92	131,7	792
	1,92	131,7	793
	1,93	131,7	793

ANEXO D

Pruebas estadísticas adicionales.

Determinación de pH

Tabla 1. Prueba T para una muestra-Precisión por repetibilidad

Solución	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia medias	95% Intervalo confianza para diferencia	
					Inferior	Superior
Sln 1	Valor de la Prueba= 4,02					
	1,000	9	0,343	0,003	-0,0038	0,0098
Sln 2	Valor de la Prueba=7,02					
	-0,246	9	0,811	-0,001	-0,0102	0,0082
Sln 3	Valor de la Prueba=99,99					
	1,998	9	0,077	0,013	-0,0017	0,0274

Tabla 2. Medidas de pH-precisión por reproducibilidad (5 días de ensayo).

Día	Std 1	Std 2	Std 3	MRC1	MRC 2	MRC 3
1	4,03	7,02	9,97	4,03	7,02	10,03
	4,02	7,04	9,98	4,02	7,02	10,03
	4,04	7,03	9,99	4,02	7,01	10,02
	4,03	7,03	9,99	4,01	7,00	10,01
	4,02	7,02	10,00	4,01	7,00	10,01
2	4,02	7,01	9,98	3,99	7,05	9,97
	4,01	7,00	10,00	3,98	7,05	10,00
	4,01	7,01	10,01	4,00	7,04	9,98
	4,02	7,02	10,01	4,02	7,03	9,99
	4,00	7,01	10,00	3,99	7,03	10,00
3	3,98	6,99	9,98	4,02	6,99	10,04
	3,98	6,99	9,98	4,03	6,99	10,03
	3,99	7,00	9,99	4,01	7,01	10,03
	3,99	6,98	10,00	4,00	7,02	10,02
	4,00	7,01	10,01	4,01	7,00	10,02
4	4,04	7,02	10,01	3,98	7,01	9,98
	4,04	7,02	10,01	3,98	7,01	10,01
	4,03	7,03	10,00	3,99	7,02	10,01
	4,02	7,01	10,02	3,99	7,00	9,97
	4,02	7,00	10,00	4,01	7,00	9,99
5	3,99	7,00	9,98	4,01	7,02	10,03
	3,99	7,00	9,98	4,01	7,02	10,03
	4,00	6,99	10,00	4,00	7,01	10,04
	4,01	6,99	9,99	4,00	7,03	10,01
	4,02	6,98	10,01	3,98	7,04	10,02

Tabla 3. Prueba de Normalidad en función día a día

Solución	Día	Shapiro-Wilk			Solución	Día	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.			Estadístico	gl	Sig.
Std 1	Día 1	0,881	5	0,314	MRC 1	Día 1	0,961	5	0,814
	Día 2	0,881	5	0,314		Día 2	0,914	5	0,492
	Día 3	0,881	5	0,314		Día 3	0,961	5	0,814

	Día 4	0,821	5	0,119		Día 4	0,833	5	0,146
	Día 5	0,902	5	0,421		Día 5	0,961	5	0,814
Std 2	Día 1	0,881	5	0,314	MRC 2	Día 1	0,902	5	0,421
	Día 2	0,961	5	0,814		Día 2	0,956	5	0,777
	Día 3	0,961	5	0,814		Día 3	0,902	5	0,421
	Día 4	0,961	5	0,814		Día 4	0,961	5	0,814
	Día 5	0,881	5	0,314		Día 5	0,902	5	0,421
Std 3	Día 1	0,961	5	0,814	MRC 3	Día 1	0,961	5	0,814
	Día 2	0,833	5	0,146		Día 2	0,902	5	0,421
	Día 3	0,902	5	0,421		Día 3	0,881	5	0,314
	Día 4	0,881	5	0,314		Día 4	0,894	5	0,337
	Día 5	0,902	5	0,421		Día 5	0,961	5	0,814

Tabla 4. Prueba de Normalidad en función de las U-pH.

Soluciones (U-pH)	Día	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Sln 1	Día 1	0,952	10	0,691
	Día 2	0,908	10	0,268
	Día 3	0,948	10	0,646
	Día 4	0,893	10	0,183
	Día 5	0,952	10	0,691
Sln 2	Día 1	0,936	10	0,514
	Día 2	0,969	10	0,883
	Día 3	0,924	10	0,389
	Día 4	0,907	10	0,258
	Día 5	0,964	10	0,835
Sln3	Día 1	0,984	10	0,982
	Día 2	0,896	10	0,198
	Día 3	0,924	10	0,393
	Día 4	0,899	10	0,213
	Día 5	0,937	10	0,519

Tabla 5. Prueba T-Precisión por reproducibilidad (muestras independientes).

Especificación		Prueba de Levene		Prueba T para la igualdad de medias					
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	≠ medias	95% Intv. de confianza para la diferencia	
								Inferior	Superior
4,01 U-pH	Se han asumido varianzas iguales	1,32	0,257	2,085	48	0,042	0,010	-0,00036	0,019
	No se han asumido varianzas iguales			2,085	46,36	0,043	0,010	-0,00035	0,019

7,00 U-pH	Se han asumido varianzas iguales	0,19	0,663	-1,810	48	0,077	-0,008	-0,01773	0,00093
	No se han asumido varianzas iguales			-1,810	47,93	0,077	-0,008	-0,01773	0,00093
10,00 U-pH	Se han asumido varianzas iguales	2,09	0,064	-1,947	48	0,056	-0,014	-0,02389	0,0041
	No se han asumido varianzas iguales			-1,947	40,83	0,057	-0,014	-0,02393	0,00407

Tabla 6. Prueba Scheffé

Variable dependiente	(I) Día	(J) Día	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
4 U-pH	Día 1	Día 2	0,01700	0,00728	0,261	-0,0064	0,0404
		Día 3	0,02000	0,00728	0,129	-0,0034	0,0434
		Día 4	0,01100	0,00728	0,685	-0,0124	0,0344
		Día 5	0,02200	0,00728	0,075	-0,0014	0,0454
	Día 2	Día 1	-0,01700	0,00728	0,261	-0,0404	0,0064
		Día 3	0,00300	0,00728	0,996	-0,0204	0,0264
		Día 4	-0,00600	0,00728	0,953	-0,0294	0,0174
		Día 5	0,00500	0,00728	0,975	-0,0184	0,0284
	Día 3	Día 1	-0,02000	0,00728	0,129	-0,0434	0,0034
		Día 2	-0,00300	0,00728	0,996	-0,0264	0,0204
		Día 4	-0,00900	0,00728	0,820	-0,0324	0,0144
		Día 5	0,00200	0,00728	0,999	-0,0214	0,0254
	Día 4	Día 1	-0,01100	0,00728	0,685	-0,0344	0,0124
		Día 2	0,00600	0,00728	0,953	-0,0174	0,0294
		Día 3	0,00900	0,00728	0,820	-0,0144	0,0324
		Día 5	0,01100	0,00728	0,685	-0,0124	0,0344
	Día 5	Día 1	-0,02200	0,00728	0,075	-0,0454	0,0014
		Día 2	-0,00500	0,00728	0,975	-0,0284	0,0184
		Día 3	-0,00200	0,00728	0,999	-0,0254	0,0214
		Día 4	-0,01100	0,00728	0,685	-0,0344	0,0124
7 U-pH	Día 1	Día 2	-0,00100	0,00689	1,000	-0,0231	0,0211
		Día 3	0,02000	0,00689	0,095	-0,0021	0,0421
		Día 4	0,00300	0,00689	0,996	-0,0191	0,0251
		Día 5	0,01100	0,00689	0,638	-0,0111	0,0331
	Día 2	Día 1	0,00100	0,00689	1,000	-0,0211	0,0231
		Día 3	0,02100	0,00689	0,071	-0,0011	0,0431
		Día 4	0,00400	0,00689	0,987	-0,0181	0,0261
		Día 5	0,01200	0,00689	0,557	-0,0101	0,0341
	Día 3	Día 1	-0,02000	0,00689	0,095	-0,0421	0,0021
		Día 2	-0,02100	0,00689	0,071	-0,0431	0,0011
		Día 4	-0,01700	0,00689	0,211	-0,0391	0,0051
		Día 5	-0,00900	0,00689	0,788	-0,0311	0,0131
	Día 4	Día 1	-0,00300	0,00689	0,996	-0,0251	0,0191
		Día 2	-0,00400	0,00689	0,987	-0,0261	0,0181

		Día 3	0,01700	0,00689	0,211	-0,0051	0,0391
		Día 5	0,00800	0,00689	0,851	-0,0141	0,0301
	Día 5	Día 1	-0,01100	0,00689	0,638	-0,0331	0,0111
		Día 2	-0,01200	0,00689	0,557	-0,0341	0,0101
		Día 3	0,00900	0,00689	0,788	-0,0131	0,0311
		Día 4	-0,00800	0,00689	0,851	-0,0301	0,0141

Tabla 7. Prueba Duncan-Scheffé-Precisión por reproducibilidad

Prueba	Día	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
			1	2
pH 4,01				
Duncan ^a	Día 5	10	3,9990	
	Día 3	10	4,0010	
	Día 2	10	4,0040	
	Día 4	10	4,0100	4,0100
	Día 1	10		4,0210
	Sig.		0,175	0,138
	Scheffé ^a	Día 5	10	3,9990
Día 3		10	4,0010	
Día 2		10	4,0040	
Día 4		10	4,0100	
Día 1		10	4,0210	
Sig.			0,075	
pH 7,00				
Duncan ^a	Día 3	10	6,9980	
	Día 5	10	7,0070	7,0070
	Día 4	10		7,0150
	Día 1	10		7,0180
	Día 2	10		7,0190
	Sig.		0,198	0,118
	Scheffé ^a	Día 3	10	6,9980
Día 5		10	7,0070	
Día 4		10	7,0150	
Día 1		10	7,0180	
Día 2		10	7,0190	
Sig.			0,071	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a. Usa el tamaño muestral de la media armónica = 10,000.

Tabla 8. Porcentajes de recuperación-Precisión Intermedia

Día	Std 1	Std 2	Std 3	MRC1	MRC 2	MRC 3
1	100,50	100,29	99,70	100,50	100,29	100,30
	100,25	100,57	99,80	100,25	100,29	100,00
	100,75	100,43	99,90	99,75	100,14	100,20
	100,50	100,43	99,90	100,00	100,00	100,10
	100,25	100,29	100,00	100,00	99,86	100,10
2	100,25	100,14	100,10	100,50	100,29	99,90
	100,00	100,14	100,10	100,25	100,29	100,00

	100,00	100,14	100,10	100,25	100,57	100,00
	100,00	100,00	100,00	100,25	100,43	99,90
	100,00	100,00	100,00	100,25	100,29	100,00
3	99,25	99,86	99,80	100,75	101,00	99,80
	99,25	99,86	99,80	100,75	101,29	99,70
	99,50	99,86	99,80	100,50	101,14	99,70
	99,50	99,71	99,90	100,50	101,14	99,90
	99,75	99,71	99,90	100,75	101,00	99,80
4	100,75	100,29	100,10	101,75	101,00	100,10
	100,75	100,29	100,10	101,50	101,29	100,10
	100,50	100,29	100,00	101,75	100,86	99,90
	100,25	100,14	100,00	101,50	100,86	99,90
	100,25	100,00	100,00	101,75	100,86	100,00
5	99,50	100,00	99,80	101,50	100,571	99,90
	99,50	100,00	99,80	101,25	100,286	99,80
	99,75	99,86	100,00	101,00	100,286	99,80
	100,00	99,86	99,90	101,75	100,429	99,90
	100,25	99,71	100,10	101,50	100,429	100,00

Tabla 9. Prueba de Normalidad-Porcentaje de recuperación.

Muestra	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.
Std 1	0,939	25	0,139
Std 2	0,947	25	0,216
Std 3	0,894	25	0,053
MRC 1	0,904	25	0,072
MRC 2	0,929	25	0,081
MRC 3	0,954	25	0,315

Tabla 10. Prueba de Scheffé-Precisión Intermedia

Variable dependiente	(I) Día	(J) Día	Diferencia medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
pH 4,01	Día 1	Día 2	0,100	0,2641	0,997	-0,7482	0,9482
		Día 3	0,225	0,2641	0,947	-0,6232	1,0732
		Día 4	-0,800	0,2641	0,074	-1,6482	0,0482
		Día 5	-0,325	0,2641	0,823	-1,1732	0,5232
	Día 2	Día 1	-0,100	0,2641	0,997	-0,9482	0,7482
		Día 3	0,125	0,2641	0,994	-0,7232	0,9732
		Día 4	-,0900 [*]	0,2641	0,032	-1,7482	-0,0518
		Día 5	-0,425	0,2641	0,632	-1,2732	0,4232
	Día 3	Día 1	-0,225	0,2641	0,947	-1,0732	0,6232
		Día 2	-0,125	0,2641	0,994	-0,9732	0,7232
		Día 4	-1,025 [*]	0,2641	0,010	-1,8732	-0,1768
		Día 5	-0,550	0,2641	0,376	-1,3982	,2982
	Día 4	Día 1	0,800	0,2641	0,074	-0,0482	1,6482
		Día 2	0,900 [*]	0,2641	0,032	0,0518	1,7482
		Día 3	1,025 [*]	0,2641	0,010	0,1768	1,8732
		Día 5	0,475	0,2641	0,526	-0,3732	1,3232
	Día 5	Día 1	0,325	0,2641	0,823	-0,5232	1,1732
		Día 2	0,425	0,2641	0,632	-0,4232	1,2732
		Día 3	0,550	0,2641	0,376	-0,2982	1,3982

		Día 4	-0,475	0,2641	0,526	-1,3232	0,3732
pH 10,00	Día 1	Día 2	-0,010	0,0496	1,000	-0,1694	0,1494
		Día 3	0,190 [*]	0,0496	0,011	0,0306	0,3494
		Día 4	-0,020	0,0496	0,997	-0,1794	0,1394
		Día 5	0,100	0,0496	0,410	-0,0594	0,2594
		Día 1	0,010	0,0496	1,000	-0,1494	0,1694
	Día 2	Día 3	0,200 [*]	0,0496	0,007	0,0406	0,3594
		Día 4	-0,010	0,0496	1,000	-0,1694	0,1494
		Día 5	0,110	0,0496	0,312	-0,0494	0,2694
		Día 1	-0,190 [*]	0,0496	0,011	-0,3494	-0,0306
	Día 3	Día 2	-0,200 [*]	0,0496	0,007	-0,3594	-0,0406
		Día 4	-0,210 [*]	0,0496	0,004	-0,3694	-0,0506
		Día 5	-0,090	0,0496	0,518	-0,2494	0,0694
		Día 1	0,020	0,0496	0,997	-0,1394	0,1794
	Día 4	Día 2	0,010	0,0496	1,000	-0,1494	0,1694
		Día 3	0,210 [*]	0,0496	0,004	0,0506	0,3694
		Día 5	0,120	0,0496	0,230	-0,0394	0,2794
		Día 1	-0,100	0,0496	0,410	-0,2594	0,0594
	Día 5	Día 2	-0,110	0,0496	0,312	-0,2694	0,0494
		Día 3	0,090	0,0496	0,518	-0,0694	0,2494
		Día 4	-0,120	0,0496	0,230	-0,2794	0,0394

Tabla 11. Prueba de Levene-Precisión intermedia

Solución	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Std 1	1,735	4	20	0,182
Std 2	0,531	4	20	0,714
Std 3	2,525	4	20	0,073
MRC 1	2,168	4	20	0,110
MRC 2	0,616	4	20	0,656
MRC 3	0,661	4	20	0,626

Tabla 12. Incertidumbre de Material Referencia Certificado para pH-marca Merck

Estándar MRC(mS/cm)	Incertidumbre MRC (mS/cm)	A	Desviación típica distribución (DTD)	U_{MRC}
4,01	0,01	0,02	0,069	1,72
7,00	0,01	0,02	0,069	0,96
10,00	0,02	0,04	0,012	0,12

Tabla 13. Fuentes de Incertidumbre relacionados con la sonda para pH

Fuente de incertidumbre	Símbolo	Valor (%)
Precisión sonda-pH	u_{pH}	0,002
Calibración sonda-pH	u_{cond}	0,015
Reactivo de calibración	u_{MRC}	0,40

Tabla 14. Determinación de la medición de pH en agua natural por 5 días.

Día	Mn 1	Mn 2	Mn 3
-----	------	------	------

	Unidades de pH		
1	4,68	5,24	6,74
	4,67	5,23	6,74
	4,71	5,23	6,75
	4,69	5,24	6,74
	4,70	5,23	6,76
2	4,73	5,22	6,70
	4,70	5,21	6,69
	4,71	5,20	6,68
	4,70	5,22	6,69
	4,70	5,22	6,69
3	4,74	5,20	6,52
	4,74	5,20	6,65
	4,75	5,20	6,51
	4,74	5,21	6,51
	4,76	5,21	6,53
4	4,74	5,28	6,67
	4,74	5,28	6,67
	4,75	5,28	6,66
	4,75	5,28	6,66
	4,74	5,30	6,66
5	4,71	5,24	6,72
	4,71	5,24	6,72
	4,73	5,23	6,72
	4,72	5,23	6,71
	4,73	5,23	6,72

ANEXO E

➤ **Determinación de Oxígeno Disuelto (OD)**

Tabla 1. Datos para la determinación de LOC

Medidas	Valor OD (mg/L)
1	0,01
2	0,00
3	0,02
4	0,01
5	0,02
Prom	0,012
S	0,008

Tabla 2. Prueba de normalidad-Precisión por reproducibilidad (4 días)

Muestra	Método	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Estándar 1	Electrodo	0,968	12	0,887
	Titulación	0,960	12	0,784
Estándar 2	Electrodo	0,936	12	0,448
	Titulación	0,911	12	0,220

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

Tabla 3. Prueba t-Precisión por reproducibilidad (4 días)

Muestra	Día	Diferencias relacionadas			t	gl	Sig. (bilateral)
		Desv. típ.	95% Intv. de confianza para la diferencia				
			Inferior	Superior			
Std 1	1-2	0,04167	-0,01540	0,07207	1,665	5	0,157
	1-3	0,02530	-0,04655	0,00655	-1,936	5	0,111
	1-4	0,03728	-0,05413	0,02413	-0,986	5	0,370
	2-3	0,03545	-0,08554	0,01113	-2,040	5	0,041
	2-4	0,05989	-0,10618	0,01952	-1,772	5	0,137
	3-4	0,04637	-0,04366	0,05366	0,264	5	0,802
Std 2	1-2	0,09772	-0,06756	0,13756	0,877	5	0,420
	1-3	0,09475	-0,00776	0,19110	2,370	5	0,064
	1-4	0,10764	-0,00630	0,21963	2,427	5	0,060
	2-3	0,05610	-0,00220	0,11553	2,474	5	0,056
	2-4	0,08954	-0,02230	0,16563	1,961	5	0,107
	3-4	0,05857	-0,04646	0,07646	0,627	5	0,558

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

Tabla 4. Prueba t-Precisión por reproducibilidad (en función de las metodologías).

Muestra	Novedad	Prueba de Levene	Prueba T para la igualdad de medias
---------	---------	------------------	-------------------------------------

		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
							Inferior	Superior
Std 1	Asumido varianzas iguales	1,403	0,249	2,08	22	0,051	-0,02575	0,08425
	Sin varianzas iguales			2,08	19,9	0,051	-0,02536	0,08464
Std 2	Se han asumido varianzas iguales	0,155	0,698	1,41	22	0,173	-0,01970	0,10303
	Sin varianzas iguales			1,41	21,9	0,173	-0,01972	0,10305

Std 1: Estándar 3,5 mg/L OD

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

Tabla 5. Prueba de Scheffé-Precisión por reproducibilidad

Muestra	Prueba	(I) Día	(J) Día	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
							Límite inferior	Límite superior
Std 2	Scheffé	1	2	0,03500	0,03689	0,825	-0,0775	0,1475
			3	0,09167	0,03689	0,138	-0,0208	0,2041
			4	0,10667	0,03689	0,067	-0,0058	0,2191
		2	1	-0,03500	0,03689	0,825	-0,1475	0,0775
			3	0,05667	0,03689	0,515	-0,0558	0,1691
			4	0,07167	0,03689	0,315	-0,0408	0,1841
		3	1	-0,09167	0,03689	0,138	-0,2041	0,0208
			2	-0,05667	0,03689	0,515	-0,1691	0,0558
			4	0,01500	0,03689	0,982	-0,0975	0,1275
		4	1	-0,10667	0,03689	0,067	-0,2191	0,0058
			2	-0,07167	0,03689	0,315	-0,1841	0,0408
			3	-0,01500	0,03689	0,982	-0,1275	0,0975

Std 2: Estándar 6,0 mg/L OD

Tabla 6. Prueba de Duncan-Precisión por reproducibilidad.

Std 2				
Prueba Duncan ^a	Día	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
			1	2
			4	6
3	6	6,0417		
2	6	6,0983	6,0983	
1	6		6,1333	
Sig.			,080	,354

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a. Usa el tamaño muestral de la media armónica = 6,000.

Tabla 7. Datos para el cálculo de la incertidumbre del balón.

Matraz aforado (mL)	Incertidumbre MRC (mS/cm)	A	Desviación típica distribución (DTD)	U _{bl}
1000	0,4	0,8	0,163	0,016

Tabla 8. Incertidumbre de la concentración de cada estándar

Concentración	Peso (W/g)	Pureza	u _{Conc}
---------------	------------	--------	-------------------

(mg/L)		(%)	
3,5	3,5353	99	0,003
6,0	6,0606	99	0,005

Tabla 9. Fuentes de incertidumbre tipo B para determinación OD

Fuente de incertidumbre	Símbolo	Nivel de incertidumbre (%)
Precisión-Electrodo M	u_{Elect}	0,2
Calibración-Electrodo M	u_{cal}	0,01

Tabla 10. Determinación de la medición de OD en agua natural por 4 días.

Día	Rep	OD con electrodo		OD por Titulación	
		Muestra			
		M1	M2	M1	M2
1	1	7,46	1,45	7,17	1,01
	2	7,44	1,41	7,10	1,01
	3	7,38	1,50	7,02	1,09
2	1	7,18	1,55	7,05	1,31
	2	7,15	1,57	7,20	1,25
	3	7,22	1,63	7,10	1,21
3	1	7,15	1,53	7,05	1,87
	2	7,18	1,60	6,95	1,71
	3	7,13	1,58	7,10	1,81
4	1	7,10	1,63	7,07	1,40
	2	7,14	1,58	7,14	1,45
	3	7,09	1,61	6,97	1,40

Rep: réplica

M1: muestra natural agua superficial

M2: muestra natural de agua residual doméstica.

➤ Determinación de Temperatura

Tabla 11. Prueba t, muestras independientes

Muestra	Novedad	Prueba de Levene		Prueba T para la igualdad de medias				
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	95% Intv. de confianza para la diferencia	
							Inferior	Superior
A1	varianzas iguales	5,018	0,055	-,931	8	0,379	-0,487	0,207
	varianzas diferentes			-,931	4,77	0,396	-0,532	0,252
A2	varianzas iguales	0,118	0,740	1,177	8	0,273	-0,115	0,355
	varianzas diferentes			1,177	7,99	0,273	-0,115	0,355

A3	varianzas iguales	0,569	0,472	-5,777	8	0,000	-0,616	-0,264
	varianzas diferentes			-5,777	7,769	0,000	-0,616	-0,263

Tabla 12. Prueba T-comparación de medias

Prueba de muestras independientes								
Muestras		Prueba de Levene		Prueba T para la igualdad de medias				
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	95% Intv. de confianza-diferencia	
							Inferior	Superior
M1	varianzas iguales	0,271	,617	-2,357	8	0,046	-,3957	-,0043
	varianzas diferentes			-2,357	7,427	0,049	-,3983	-,0017
M2	varianzas iguales	0,091	,771	,000	8	1,000	-,29351	,29351
	varianzas diferentes			,000	7,735	1,000	-,29527	,29527

ANEXO F

➤ Datos del proceso en campo

Tabla 1. Variables determinadas “in situ”.

Día	Tiempo	Temperatura (°C)	pH (Unidades-pH)	Conductividad (µS/cm)	OD (mg/L)	Saturación OD (%)
	Mañana					
Río Molino antes del Vertimiento.						
1	Mañana	19,0	6,42	150,2	4,08	60,0
	Tarde	19,7	6,33	144,1	3,83	52,5
2	Mañana	19,3	6,95	154,7	4,00	53,8
	Tarde	20,4	6,27	150,0	3,56	42,4
3	Mañana	18,6	6,69	168,1	4,22	55,9
	Tarde	19,9	6,40	162,5	3,16	43,1
4	Mañana	18,8	6,89	159,5	3,76	53,7
	Tarde	22,4	6,78	178,2	3,45	49,2
5	Mañana	18,1	7,24	156,4	3,78	51,7
	Tarde	17,4	7,18	125,8	4,96	61,9
Vertimiento						
1	Mañana	22,1	6,61	487	1,48	22,4
	Tarde	21,7	6,83	503	1,96	27,5
2	Mañana	21,5	6,59	501	1,98	26,8
	Tarde	21,8	6,81	513	2,10	30,1
3	Mañana	21,1	5,96	522	2,09	28,0
	Tarde	20,2	6,04	529	2,33	32,4
4	Mañana	19,8	4,98	507	1,68	24,0
	Tarde	22,6	5,20	567	1,87	26,8
5	Mañana	20,1	6,75	553	1,84	25,2
	Tarde	18,4	6,81	512	2,39	32,4
Río Molino después del Vertimiento						
1	Mañana	19,3	6,86	197,7	3,71	48,9
	Tarde	19,7	6,73	191,7	2,97	40,5
2	Mañana	19,5	6,95	200,8	3,82	49,6
	Tarde	20,4	6,24	202,4	3,08	40,5
3	Mañana	19,0	6,75	192,1	3,61	49,1
	Tarde	19,6	6,68	199,8	3,39	45,1
4	Mañana	19,2	6,64	187,9	3,27	46,6
	Tarde	22,5	6,71	206,2	3,08	44,1
5	Mañana	19,3	7,22	201,6	3,59	49,2
	Tarde	18,4	7,16	210,0	4,02	56,8

- Pruebas estadísticas para los datos de campo en función del tiempo (mañana-tarde).

Tabla 2. Prueba de Shapiro-Wilk

Punto	Variable	Tiempo	Estadístico	gl	Sig.
Antes del Vto.	Temp	Mañana	0,985	5	0,957
		Tarde	0,936	5	0,641
	pH	Mañana	0,989	5	0,976
		Tarde	0,862	5	0,237
	Cond	Mañana	0,956	5	0,779
		Tarde	0,995	5	0,994
OD	Mañana	0,918	5	0,520	
	Tarde	0,857	5	0,218	
En el Vto.	Temp	Mañana	0,945	5	0,699
		Tarde	0,939	5	0,662
	pH	Mañana	0,821	5	0,118
		Tarde	0,778	5	0,053
	Cond	Mañana	0,946	5	0,707
		Tarde	0,844	5	0,177
OD	Mañana	0,976	5	0,913	
	Tarde	0,923	5	0,547	
Después del vto.	Temp	Mañana	0,963	5	0,826
		Tarde	0,913	5	0,484
	pH	Mañana	0,963	5	0,831
		Tarde	0,916	5	0,504
	Cond	Mañana	0,909	5	0,462
		Tarde	0,975	5	0,906
OD	Mañana	0,918	5	0,515	
	Tarde	0,816	5	0,108	

- Pruebas estadísticas para los datos de campo en función de los 5 días de estudio.

Tabla 3. Prueba de Shapiro-Wilk

Variable	Día	Estadístico	gl	Sig.
Temp	Día 1	0,828	6	0,102
	Día 2	0,914	6	0,461
	Día 3	0,982	6	0,963
	Día 4	0,825	6	0,098
	Día 5	0,953	6	0,765
pH	Día 1	0,917	6	0,481
	Día 2	0,854	6	0,171
	Día 3	0,844	6	0,141
	Día 4	0,750	6	0,020
	Día 5	0,774	6	0,034
Cond	Día 1	0,745	6	0,018

	Día 2	0,741	6	0,016
	Día 3	0,706	6	0,007
	Día 4	0,745	6	0,018
	Día 5	0,794	6	0,051
OD	Día 1	0,889	6	0,316
	Día 2	0,877	6	0,255
	Día 3	0,954	6	0,769
	Día 4	0,863	6	0,198
	Día 5	0,954	6	0,775
%S	Día 1	0,946	6	0,705
	Día 2	0,946	6	0,710
	Día 3	0,959	6	0,813
	Día 4	0,863	6	0,200
	Día 5	0,913	6	0,460

Tabla 4. Coeficiente de regresión cuadrática.

Tiempo	Variables				
Estadístico	Temp	pH	Cond	OD	%S
Antes del Vertimiento.					
R ²	0,070	0,644	0,002	0,040	0,011
% R ²	7,0	64,4	0,2	4,0	1,1
En el Vertimiento					
R ²	0,396	0,103	0,408	0,080	0,043
% R ²	39,6	1,03	40,8	8,0	4,3
Después del Vertimiento					
R ²	0,001	0,216	0,148	0,077	0,269
% R ²	0,1	21,6	14,8	7,7	26,9

- Pruebas estadísticas para los datos de campo en función de las variables en campo.

Tabla 5. Prueba de Shapiro-Wilk

Punto	Variables	Estadístico	gl	Sig.
Antes del Vto.	Temp	0,876	10	0,117
	pH	0,925	10	0,396
	Cond	0,969	10	0,878
	OD	0,941	10	0,568
	%S	0,947	10	0,628
En el Vto.	Temp	0,961	10	0,802
	pH	0,805	10	0,057
	Cond	0,919	10	0,351
	OD	0,975	10	0,935
	%S	0,951	10	0,675
Después del Vto.	Temp	0,763	10	0,065
	pH	0,937	10	0,521
	Cond	0,967	10	0,865
	OD	0,953	10	0,704
	%S	0,926	10	0,410

Tabla 6. Correlación de Pearson entre variables determinadas en campo.

Variables	Estadísticos	Antes del Vto.					En el Vertimiento					Después del Vto.				
		Temp	pH	Cond	OD	%S	Temp	pH	Cond	OD	%S	Temp	pH	Cond	OD	%S
Temp	Correlación de Pearson	1	-0,486	0,626	-0,705	-0,623	1	-0,099	0,087	-0,463	-0,391	1	-0,410	0,269	-0,632	-0,564
	Sig. (bilateral)		0,155	0,053	0,023	0,044		0,786	0,811	0,178	0,264		0,239	0,452	0,050	0,043
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
pH	Correlación de Pearson	-0,486	1	-0,122	0,482	0,469	-0,099	1	-0,363	0,248	0,241	-0,410	1	0,304	0,721	0,779
	Sig. (bilateral)	0,155		0,737	0,158	0,172	0,786		0,302	0,490	0,503	0,239		0,392	0,019	0,008
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cond	Correlación de Pearson	0,626	-0,122	1	-0,671	-0,444	0,087	-0,363	1	0,166	0,145	0,269	0,304	1	0,341	0,363
	Sig. (bilateral)	0,053	0,737		0,054	0,199	0,811	0,302		0,646	0,689	0,452	0,392		0,335	0,302
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
OD	Correlación de Pearson	-0,705	0,482	-0,671	1	0,869	-0,463	0,248	0,166	1	0,978	-0,632	0,721	0,341	1	0,940
	Sig. (bilateral)	0,023	0,158	0,054		0,001	0,178	0,490	0,646		0,001	0,050	0,019	0,335		0,001
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
%S	Correlación de Pearson	-0,623	0,469	-0,444	0,869	1	-0,391	0,241	0,145	0,978	1	-0,564	0,779	0,363	0,940	1
	Sig. (bilateral)	0,044	0,172	0,199	0,001		0,264	0,503	0,689	0,010		0,043	0,008	0,302	0,001	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabla 7. Datos estadísticos en función de las variables en campo.

Tiempo	Estadístico	Variables Antes del Vto.					Variables en el Vto.					Variables después del Vto.				
		Temp	pH	Cond	OD	%S	Temp	pH	Cond	OD	%S	Temp	pH	Cond	OD	%S
Mañana	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Media	18,76	6,84	157,78	3,97	55,02	20,92	6,18	514,00	1,81	25,28	19,26	6,88	196,02	3,60	48,68
	Máximo	19,30	7,24	168,10	4,22	60,00	22,10	6,75	553,00	2,09	28,00	19,50	7,22	201,60	3,82	49,60
	Mínimo	18,10	6,42	150,20	3,76	51,70	19,80	4,98	487,00	1,48	22,40	19,00	6,64	187,90	3,27	46,60
Tarde	N	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	Media	20,16	6,59	152,12	3,79	49,82	21,00	6,34	524,80	2,13	29,84	20,18	6,70	202,02	3,31	45,40
	Máximo	23,40	7,18	178,20	4,96	61,90	22,90	6,83	567,00	2,39	32,40	22,80	7,16	210,00	4,02	56,80
	Mínimo	17,40	6,27	125,80	3,16	42,40	18,40	5,20	503,00	1,87	26,80	18,40	6,24	191,70	2,97	40,50
Total	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Media	19,46	6,72	154,95	3,88	52,42	20,96	6,26	519,40	1,97	27,56	19,72	6,79	199,02	3,45	47,04
	Máximo	23,40	7,24	178,20	4,96	61,90	22,90	6,83	567,00	2,39	32,40	22,80	7,22	210,00	4,02	56,80
	Mínimo	17,40	6,27	125,80	3,16	42,40	18,40	4,98	487,00	1,48	22,40	18,40	6,24	187,90	2,97	40,50

Tabla 8. Resultados análisis de variables determinadas en el laboratorio

Variable	Unidad	Día	Resultado		
			M1	M2	M3
DBO ₅	mg/L	1	47,2	208,3	50,4
		2	48,8	211,1	57,8
		3	43,2	201,9	54,3
		4	57,2	216,8	64,6
		5	42,0	202,7	38,6
DQO		1	187	521	242
		2	175	480	231
		3	194	563	270
		4	201	580	323
		5	157	363	196
SST		1	140	393	152
		2	135	337	161
		3	132	362	157
		4	148	315	158
		5	92,5	298	138

Tabla 9. Prueba de normalidad Shapiro-Wilk variables en el laboratorio.

Punto	Variable	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Antes del Vto.	DQO-A	0,953	5	0,759
	DBO-A	0,961	5	0,814
	SST-A	0,811	5	0,099
En el Vt.	DQO-V	0,900	5	0,412
	DBO-V	0,935	5	0,627
	SST-V	0,976	5	0,911
Después del Vto.	DQO-D	0,974	5	0,898
	DBO-D	0,847	5	0,186
	SST-D	0,847	5	0,184

Tabla 10. Correlación de Pearson en función de todas las variables.

Variable	Estadístico	Antes del Vto.			En el Vto.			Después del Vto.		
		DQO	DBO	SST	DQO	DBO	SST	DQO	DBO	SST
DQO	Correlación de P	1	-0,622	0,884	1	0,463	0,483	1	0,859	0,741
	Sig. (bilateral)		0,263	0,047		0,432	0,410		0,062	0,044
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DBO	Correlación de P	-0,622	1	0,726	0,463	1	-0,135	0,859	1	0,911
	Sig. (bilateral)	0,263		0,165	0,432		0,828	0,062		0,032
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SST	Correlación de P	0,884	0,726	1	0,483	-0,135	1	0,741	0,411	1
	Sig. (bilateral)	0,047	0,165		0,410	0,828		0,044	0,132	
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
pH	Correlación de P	-0,582	-0,109	-0,742	-0,717	-0,555	0,226	-0,629	-0,905	-0,817
	Sig. (bilateral)	0,303	0,862	0,151	0,173	0,331	0,715	0,256	0,034	0,235
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Temp	Correlación de P	0,813	0,874	0,940	0,683	0,832	0,642	0,832	0,702	0,667
	Sig. (bilateral)	0,094	0,054	0,217	0,203	0,245	0,243	0,080	0,056	0,219

	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cond	Correlación de P	0,871	0,582	0,686	-0,043	0,006	-0,787	-0,670	-0,568	-0,591
	Sig. (bilateral)	0,055	0,303	0,201	0,945	0,993	0,114	0,216	0,318	0,294
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
OD	Correlación de P	-0,886	-0,640	-0,895	-0,375	-0,726	-0,791	-0,849	-0,885	-0,751
	Sig. (bilateral)	0,045	0,244	0,040	0,534	0,165	0,035	0,069	0,046	0,043
	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5

* La correlación es significativa al nivel del 0,05 (bilateral).

Tabla 11. Datos de los estadísticos

Variables determinadas en el laboratorio en función del punto de muestreo									
Estadístico	Antes del Vto.			En el Vto.			Después del Vto.		
	DQO	DBO ₅	SST	DQO	DBO ₅	SST	DQO	DBO ₅	SST
N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Media	182,80	43,68	129,50	501,40	208,16	341,00	252,40	51,34	153,20
Máximo	201,00	48,80	148,00	580,00	216,80	393,00	323,00	57,80	161,00
Mínimo	157,00	37,20	92,50	363,00	201,90	298,00	196,00	38,60	138,00

Tabla 12. Datos para la determinación del Caudal en el Río antes del Vto.

Ancho del río (m)	Sección cada metro	Velocidad (m/s)	Profundidad (m)	Ancho (m)	Area (m ²)	Caudal (m ³ /s)
6,0	1	0,45	0,20	1	0,20	0,090
	2	0,40	0,47	1	0,47	0,188
	3	0,25	0,43	1	0,43	0,108
	4	0,30	0,44	1	0,44	0,132
	5	0,07	0,36	1	0,36	0,025
	6	0,15	0,35	1	0,35	0,053
Caudal (m³/s)						0,596
Caudal (L/s)						596

Tabla 13. Datos para la determinación del Caudal en el Vertimiento.

Datos del aforo				
D =	35,43	"	0,89	m
Y =	0,1	m		
v =	2,08	m/sg		
Propiedades hidráulicas				
d/2 =	0,44	m		
x =	-0,34	m		
alfa =	-0,885	rad		
tetha =	1,371	rad		
Area a =	0,04	m ²		
Perimetro p =	0,61	m		
Radio Hid R =	0,06	m		
Ancho T =	0,56	m		
Profund. Hid. D =	0,07	m		
Caudal Q =	0,08	m³/s =	79,7	Lps

Tabla 14. Sumatoria de resultados para la determinación del Caudal en el Río después del Vto.

Caudales	Valor (L/s)
Q₁ (Antes del Vto.)	596
Q₂ (En el Vto)	79,7
Q₃ (Después del Vto.)	675,7