

**ESTANDARIZACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA CUANTIFICACIÓN
DE HIERRO, ALUMINIO Y NITRITOS EN AGUA POTABLE POR
ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE EN EL LABORATORIO DEL ACUEDUCTO Y
ALCANTARILLADO DE POPAYÁN S.A. E.S.P.**

ZOILA YINED MONTILLA ERAZO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2015**

**ESTANDARIZACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA CUANTIFICACIÓN
DE HIERRO, ALUMINIO Y NITRITOS EN AGUA POTABLE POR
ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE EN EL LABORATORIO DEL ACUEDUCTO Y
ALCANTARILLADO DE POPAYÁN S.A. E.S.P.**

ZOILA YINED MONTILLA ERAZO

**Trabajo de grado en Modalidad de Pasantía presentado como requisito para obtener
el título de Químico**

Directora: M.Sc. Isabel Bravo Realpe

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2015**

Nota de Aceptación:

Directora
M.Sc. Isabel Bravo Realpe

Jurado Evaluador 1
Dr. Edier Humberto Vidal

Jurado Evaluador 2
M.Sc. René Zúñiga

Fecha de sustentación: Popayán, 06 de Febrero de 2015

DEDICATORIA

A Dios, quien ha sido mi pastor, padre y ángel protector, quién permitió que nunca nada me faltara, en mis alegrías y tristezas siempre estuvo y estará a mi lado, al que en los momentos difíciles me ayudó a levantar cabeza sin rendirme e hizo de mí una mejor persona. “Todo lo puedo en Cristo que me fortalece”

A la flor más hermosa de esta tierra, mi querida madre, Flor:

Por ser un gran ejemplo de tenacidad, por su cariño, su entrega incondicional, sus oraciones, porque has sacrificado muchos de tus sueños para que yo pueda cumplir con el mío.

Porque has creído en mis capacidades y porque has hecho de padre y madre a la vez.

Por ser la mejor madre..., ahora es mi turno de devolverte algo de lo mucho que tú me has dado.

*Dios te Bendiga por siempre
Te amo con todo mi corazón*

AGRADECIMIENTOS

Al más especial de todos, a ti Dios, por darme la vida y por brindarme la sabiduría, fortaleza y paciencia necesaria para hacer realidad este sueño.

A mi madre por todo el esfuerzo que ha hecho para darme una profesión, por la paciencia, el sacrificio y por hacer de mí una persona de bien, a pesar de la distancia.

Mis más amplios agradecimientos a mi directora de tesis, Isabel Bravo Realpe. Sin su ayuda no habría sido posible llevar a cabo esta investigación. Su orientación idónea, paciencia, conocimiento, dedicación y colaboración me brindaron la oportunidad de culminar esta etapa.

Al ingeniero Mauricio Ramírez por creer en mí, darme la confianza y brindarme la oportunidad de aplicar mis conocimientos en beneficio de la empresa.

A la Empresa Acueducto y Alcantarillado de Popayán S.A. E.S.P. por financiar el proyecto y permitirme hacer uso del laboratorio y sus implementos. De igual manera, agradezco por la colaboración, hospitalidad y amistad al personal que allí labora: Doctora Nury Sarría, Mónica Delgado, Carlos Sarría, operadores e ingeniero Mauricio Ramírez.

A la Universidad del Cauca, al departamento de Química, en especial a cada uno de los profesores que con sus enseñanzas y exigencias contribuyeron a mi formación académica.

A los jurados por su colaboración y asesoría.

A mi compañera Nathalia Paredes, mi “Luz”, por ser una amiga fiel y sincera, por brindarme su apoyo emocional e intelectual, por su comprensión. Cuenta conmigo. Te Quiero Montones.

A Jesús por su amistad, cariño, confianza, consejos, apoyo incondicional y compañía en los momentos que sentía desfallecer. Has dejado huella en mi corazón.

Para todos ustedes: Muchas gracias y que Dios los bendiga hoy, mañana y siempre.

CONTENIDO

pág.

RESUMEN.....	XVI
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GENERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	19
3.1 EL AGUA.....	19
3.2 PROPIEDADES DEL AGUA	19
3.2.1 Propiedades Físicas.....	19
3.2.2 Propiedades Químicas	19
3.3 TIPOS DE AGUA.....	20
3.3.1 Agua Cruda.....	20
3.3.2 Agua residual	20
3.3.3 Agua potable.....	20
3.4 PROCESO DE POTABILIZACIÓN.....	20
3.4.1 Etapas para la potabilización del agua cruda	20
3.5 CALIDAD DEL AGUA POTABLE	21
3.5.1 Características físicas del agua potable	22
3.5.2 Características químicas del agua potable	22
3.5.3 Características microbiológicas del agua potable.....	23
3.6 NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC-ISO/IEC 17025	23
3.7 ACREDITACIÓN.....	24
3.8 ESTANDARIZACIÓN	24
3.9 FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO.....	24
3.9.1 Exactitud.	24
3.9.2 Precisión.	24
3.9.3 Linealidad.....	25
3.9.4 Sensibilidad.....	25
3.9.5 Repetibilidad.	25
3.9.6 Precisión Intermedia.....	26
3.9.7 Límite de detección	26
3.9.8 Límite de cuantificación.....	26

3.9.9 Incertidumbre	26
3.9.10 Pasos en la estimación de la incertidumbre componente a componente	28
3.9.11 Cálculo de la incertidumbre teniendo en cuenta las fuentes globales de incertidumbre	30
3.10 PRUEBAS DE DESEMPEÑO	31
3.11 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	31
3.11.1 El sistema de análisis estadístico SPSS.....	31
3.11.2 Pruebas de Normalidad.....	31
3.11.3 Pruebas Paramétricas.....	32
3.11.4 Pruebas No Paramétricas	33
3.11.5 Análisis de regresión lineal simple.....	33
3.12 NITRITOS	33
3.12.1 Método para determinación de nitritos.....	34
3.12.2 Interferencias	35
3.13 HIERRO TOTAL	35
3.13.1 Método para determinación de hierro total	36
3.13.2 Interferencias.....	36
3.14 ALUMINIO	36
3.14.1 Método para determinación de aluminio.....	37
3.14.2 Interferencias	38
4. METODOLOGÍA.....	39
4.1 LOCALIZACIÓN.....	39
4.2 PRE - ESTANDARIZACIÓN.....	39
4.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA NITRITOS	40
4.3.1 Lavado del material.....	40
4.3.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras	40
4.3.3 Equipos y materiales	40
4.3.4 Reactivos	40
4.3.5 Procedimiento	41
4.4 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA HIERRO TOTAL.....	42
4.4.1 Lavado del material.....	42
4.4.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras	42
4.4.3 Equipos y materiales	43
4.4.4 Reactivos	43
4.4.5 Procedimiento	43

4.5 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA ALUMINIO.....	45
4.5.1 Lavado del material.....	45
4.5.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras.....	45
4.5.3 Equipos y materiales.....	46
4.5.4 Reactivos.....	46
4.5.5 Procedimiento.....	46
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	49
5.1 VALIDACIÓN DEL SISTEMA INSTRUMENTAL.....	49
5.1.1 Linealidad instrumental.....	50
5.1.2 Precisión Instrumental.....	57
5.1.3 Determinación de Límites Críticos.....	59
5.2 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	62
5.2.1 Linealidad de la Metodología.....	62
5.2.2 Precisión y Exactitud de la metodología.....	67
5.2.3 Validación con muestras de agua.....	71
5.2.4 Estandarización intra-laboratorio.....	87
5.2.5 Prueba de desempeño para hierro total y aluminio.....	89
5.2.6 Cálculo de la incertidumbre.....	90
5.2.7 Resumen de los parámetros de validación de los tres métodos.....	111
6. CONCLUSIONES.....	112
7. REFERENCIAS.....	113

INDICE DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades físicas del agua	19
Tabla 2. Características físicas del agua para consumo humano	22
Tabla 3. Características químicas del agua para consumo humano	22
Tabla 4. Características microbiológicas del agua para consumo humano	23
Tabla 5. Curva de calibración de nitritos	41
Tabla 6. Curva de calibración de hierro (II)	44
Tabla 7. Curva de calibración de aluminio (III)	47
Tabla 8. Rango lineal para aluminio, hierro total y nitritos en el espectrofotómetro visible 1205 Único	49
Tabla 9. Resultados para evaluar la linealidad instrumental de Aluminio, Hierro y Nitritos	50
Tabla 10. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y nitritos en función del Día	51
Tabla 11. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y nitritos en función del Nivel de concentración	51
Tabla 12. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del día para los diferentes niveles de concentración para aluminio, hierro y nitritos	51
Tabla 13. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función de los niveles de concentración para aluminio y nitritos	52
Tabla 14. Prueba de Tukey ^a entre nivel de concentración y absorbancia para Aluminio y Nitritos	52
Tabla 15. Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson para Aluminio y Nitritos	53
Tabla 16. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la absorbancia en función del nivel de concentración de hierro	53
Tabla 17. Prueba de Mann-Whitney para evaluar la absorbancia de hierro en función del Nivel de concentración	53
Tabla 18. Informe de Medias para la absorbancia de hierro por nivel de concentración	54
Tabla 19. Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Rho de Spearman para hierro	54
Tabla 20. Evaluación de la linealidad instrumental para determinar aluminio, hierro total y nitritos	55
Tabla 21. Resultados obtenidos en la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto	56
Tabla 22. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración de aluminio y nitritos	56
Tabla 23. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración de hierro	57
Tabla 24. Curvas de calibración para aluminio, hierro y nitritos en condiciones de repetibilidad	57
Tabla 25. Curvas de calibración para aluminio, hierro y nitritos en condiciones	58

	de precisión intermedia	
Tabla 26	Precisión instrumental para aluminio, hierro y nitritos en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia	58
Tabla 27	Datos requeridos para el cálculo de los límites críticos (LOD y LOQ) de aluminio, hierro y nitritos	59
Tabla 28	Límites críticos teóricos para aluminio, hierro y nitritos	60
Tabla 29	Resultados para la determinación experimental del LOQ de aluminio, hierro y nitritos	61
Tabla 30	Resultados para la determinación experimental del LOD de aluminio, hierro y nitritos	62
Tabla 31	Curvas de calibración de aluminio, hierro y nitritos para interpolar muestras de agua potable	63
Tabla 32	Prueba de normalidad para aluminio, hierro y nitritos en función del Día	63
Tabla 33	Prueba de normalidad para aluminio, hierro y nitritos en función del Nivel de concentración	64
Tabla 34	ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del día para los diferentes niveles de concentración de aluminio, hierro y nitritos	64
Tabla 35	ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del nivel de concentración de aluminio, hierro y nitritos	65
Tabla 36	Prueba de Duncan ^a entre nivel de concentración y absorbancia para aluminio, hierro y nitritos.	65
Tabla 37	Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson para aluminio, hierro y nitritos.	66
Tabla 38	Evaluación de la linealidad de la metodología para determinar aluminio, hierro total y nitritos.	67
Tabla 39	Exactitud y precisión de los métodos analíticos	68
Tabla 40	Prueba estadística de homogeneidad de varianzas para evaluar los porcentajes de recuperación para aluminio, hierro y nitritos según el nivel de concentración.	69
Tabla 41	Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de aluminio, hierro total y nitritos con base en la mediana	69
Tabla 42	Resultado en la determinación de hierro total, aluminio en una muestra de agua certificada y de nitritos en agua desionizada.	70
Tabla 43	Datos obtenidos para el análisis de nitritos en muestras de agua tratada provenientes de las tres Plantas de Tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán	72
Tabla 44	Datos obtenidos para el análisis de hierro total en muestras de agua tratada provenientes de las tres Plantas de Tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán	74
Tabla 45	Prueba de normalidad para el análisis de hierro total en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Día	75
Tabla 46	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del día de medida en las tres plantas de tratamiento	75
Tabla 47	Prueba de Mann-Whitney para evaluar la concentración de hierro total en función del día de medida en las tres plantas de tratamiento	75
Tabla 48	Informe de Medias para la Concentración de hierro total según el día de medida en las tres plantas de tratamiento	76

Tabla 49	Prueba de normalidad para el análisis de hierro total en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del sitio de muestreo	76
Tabla 50	ANOVA de un factor para evaluar la concentración de hierro total en función del sitio de muestreo en la planta de tratamiento Tulcán	76
Tabla 51	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del sitio de muestreo en la planta El Tablazo y Palacé	76
Tabla 52	Prueba de normalidad para el análisis de hierro en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Tiempo	77
Tabla 53	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del tiempo en las tres plantas de tratamiento en los diferentes días	77
Tabla 54	Prueba de Mann-Whitney para la concentración de hierro total en la planta El Tablazo, Tulcán y Palacé en función del tiempo (mañana-tarde) y el día de muestreo	78
Tabla 55	Informe de Medias para la concentración de hierro total de acuerdo al día y tiempo (mañana- tarde) de muestreo en la Planta El Tablazo, Tulcán y Palacé	79
Tabla 56	Datos obtenidos para el análisis de aluminio en muestras de agua tratada provenientes de las tres Plantas de Tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán	80
Tabla 57	Tiempo que permanece el agua en los floculadores de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán	81
Tabla 58	Prueba de normalidad para la concentración de aluminio en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Día	81
Tabla 59	ANOVA de un factor para evaluar la concentración de aluminio en función del día de medida en la planta de tratamiento El Tablazo	82
Tabla 60	Prueba de Duncan ^a entre valor de concentración de aluminio y día de la medida para la planta de tratamiento El Tablazo	82
Tabla 61	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función al día en las plantas de tratamiento de Tulcán y Palacé	82
Tabla 62	Prueba de Mann-Whitney para la concentración de aluminio en las plantas Tulcán y Palacé en función del día de medida	83
Tabla 63	Informe de Medias para la Concentración de aluminio según el día de medida en las plantas de tratatamiento: Tulcán y Palacé	83
Tabla 64	Prueba de normalidad para aluminio en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función de los Sitios de muestreo (incluye resultados de mañana y tarde).	83
Tabla 65	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función del sitio de muestreo para las tres plantas de tratamiento en los diferentes días	84
Tabla 66	Prueba de normalidad para el análisis de aluminio en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Tiempo	84
Tabla 67	ANOVA de un factor para evaluar la concentración de aluminio en cada uno de los días de medida para las plantas El Tablazo y Tulcán en función del tiempo (mañana - tarde)	85
Tabla 68	Prueba de Duncan ^a para la concentración de aluminio en la planta de tratamiento El Tablazo en función del día y tiempo (mañana - tarde) de muestreo	85

Tabla 69	Prueba de Duncan ^a para la concentración de aluminio en la planta de tratamiento Tulcán en función del día y tiempo (mañana - tarde) de muestreo	86
Tabla 70	Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función del tiempo en la planta de tratamiento Palacé	86
Tabla 71	Prueba de Mann-Whitney para la concentración de aluminio en la planta Palacé en función del tiempo (mañana- tarde) y el día de muestreo	87
Tabla 72	Informe de Medias para la concentración de aluminio de acuerdo al tiempo (mañana- tarde) y día de muestreo en la planta Palacé	87
Tabla 73	Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de aluminio	88
Tabla 74	Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de hierro total	88
Tabla 75	Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de nitritos.	88
Tabla 76	Prueba t para comparar resultados obtenidos por analista 1 y 2 en la determinación de aluminio, hierro total y nitritos	89
Tabla 77	Resultados de las pruebas de desempeño para hierro total y aluminio	90
Tabla 78	Fuentes de incertidumbre para nitritos	90
Tabla 79	Datos para calcular la incertidumbre por masa molar para nitritos	92
Tabla 80	Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para nitritos	94
Tabla 81	Fuentes de incertidumbre para hierro total	96
Tabla 82	Datos para calcular la incertidumbre por masa molar para hierro total	97
Tabla 83	Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para hierro total	99
Tabla 84	Fuentes de incertidumbre para aluminio	101
Tabla 85	Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para aluminio	103
Tabla 86	Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de nitritos	106
Tabla 87	Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de hierro total	107
Tabla 88	Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de aluminio	108
Tabla 89	Incertidumbres del método (nitritos, hierro total y aluminio) para muestras	109
Tabla 90	Reporte de resultados de nitritos, hierro total y aluminio en agua potable teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición (por fuentes globales)	109
Tabla 91	Resumen de la validación para cada uno de los tres métodos implementados y validados	111

INDICE DE FIGURAS

	pág.	
Figura 1	Etapas requeridas para la potabilización del agua cruda	20
Figura 2	Estructura química de del eriocromo cianina R	37
Figura 3	Diagrama de flujo para la determinación de NO_2^- -N en muestras de agua	42
Figura 4	Diagrama de flujo para la determinación de hierro total en muestras de agua	45
Figura 5	Diagrama de flujo para la determinación de aluminio en muestras de agua	48
Figura 6	Espectro de absorción de hierro, aluminio y nitritos.	49
Figura 7	Curvas de Calibración para evaluar la linealidad Instrumental de aluminio, hierro total y nitritos	54
Figura 8	Curvas de Calibración para determinar los límites críticos de aluminio, hierro total y nitritos	60
Figura 9	Curvas de Calibración para evaluar la linealidad Instrumental de la metodología de aluminio, hierro total y nitritos	66
Figura 10	Diagrama causa – efecto para determinar la incertidumbre en la medición de nitritos	91
Figura 11	Incertidumbre del método nitritos	95
Figura 12	Diagrama de causa-efecto para determinar la incertidumbre en la medición de hierro total	96
Figura 13	Incertidumbre método hierro total	100
Figura 14	Diagrama causa – efecto para determinar la incertidumbre en la medición aluminio	101
Figura 15	Incertidumbre del método aluminio	105
Figura 16	Incertidumbre nitritos, hierro total y aluminio empleando la metodología de fuentes globales	110

INDICE DE ECUACIONES

		pág.
Ecuación 1	Porcentaje de recuperación	24
Ecuación 2	Coeficiente de variación	25
Ecuación 3	Desviación estándar	25
Ecuación 4	Coeficiente de variación de Horwitz	25
Ecuación 5	Regresión lineal	25
Ecuación 6	Límite de detección	26
Ecuación 7	Límite de cuantificación	26
Ecuación 8	Incertidumbre tipo A	26
Ecuación 9	Incertidumbre resolución de un instrumento	27
Ecuación 10	Incertidumbre combinada de un instrumento	27
Ecuación 11	Incertidumbre triangular	27
Ecuación 12	Incertidumbre rectangular	27
Ecuación 13	Incertidumbre por medida de la masa	28
Ecuación 14	Incertidumbre por deriva de la balanza	28
Ecuación 15	Incertidumbre por la curva de calibración	29
Ecuación 16	Desviación estándar residual	29
Ecuación 17	Suma de cuadrados de los residuales	29
Ecuación 18	Promedio	30
Ecuación 19	Desviación estándar relativa	30
Ecuación 20	RSDt (en incertidumbre global)	30
Ecuación 21	Incertidumbre en la recuperación, μ_{Rp}	30
Ecuación 22	Prueba t	30
Ecuación 23	Incertidumbre combinada total, $\mu_{c\ total}$ (en incertidumbre global)	31
Ecuación 24	Incertidumbre expandida del método, $\mu_{expm\acute{e}t}$ (en incertidumbre global)	31
Ecuación 25	Expresión de la incertidumbre en una muestra de agua	31
Ecuación 26	Cuantificación de la concentración de hierro total en una muestra de agua	44
Ecuación 27	Cuantificación de la concentración de aluminio en una muestra de agua	47

ACRÓNIMOS

PICCAP	Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Aguas Potables
ANOVA	Análisis de varianza
IUPAC	Union International Pure Appliqué Chemistry
BIPM	Oficina Internacional de Pesas y Medidas (Bureau International des Poids et Mesures)
ONAC	Organismo Nacional de Acreditación de Colombia
EDTA	sal sódica del dihidrato del ácido etilendiaminotetraacético
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HCl	Ácido Clorhídrico
ECR	Eriocromo cianina R
OMS	Organización Mundial de la Salud
SUI	Sistema Único de Información para los Servicios Públicos
EPA	Agencia de Protección Ambiental
OPS	Organización Panamericana de la Salud
INS	Instituto Nacional de Salud
ESP	Empresas de Servicio Público
LOD	Límite de Detección
LOQ	Límite de Cuantificación
ppm	Partes por millón
Sig.	Significancia
CV	Coficiente de variación
NA	No aplica
gl	Grados de Libertad en estadística
R ²	Coficiente de regresión o determinación
U	Incertidumbre expandida
μ	Incertidumbre
μ _c	Incertidumbre combinada
μ _{cR}	Incertidumbre combinada relativa
H ₀	Hipótesis nula
H _a	Hipótesis alternativa
r	Coficiente de correlación
F	Estadístico F, de la prueba F de Fisher
S	Desviación estándar
b	Intercepto de la curva en el eje Y
m	Pendiente de la curva
n	Número de datos
R	Recuperación

RESUMEN

El agua es un recurso indispensable para cualquier forma de vida y para muchos sectores de la economía. Con el paso del tiempo, las actividades antropogénicas, el continuo crecimiento de la población, entre otros factores, han contribuido al deterioro de este recurso y han afectado negativamente su calidad y cantidad. Razón por la cual, el agua debe ser sometida a tratamientos de potabilización que van acompañados de un control de calidad para garantizar que esta sea apta para el consumo humano.

Para que el Acueducto y Alcantarillado de Popayán S.A. E.S.P. pueda garantizar a la ciudadanía un agua potable de calidad, debe contar con técnicas analíticas validadas (las cuales tienen que estar documentadas e incorporadas a un adecuado sistema de calidad) para realizar el análisis físico-químico de ésta y así asegurar la confiabilidad de sus resultados bajo la normatividad NTC-ISO-IEC 17025:2005.

De esta manera, en este trabajo se presenta la estandarización e implementación de tres metodologías analíticas para la determinación de aluminio, hierro total y nitritos mediante espectrofotometría visible, empleando el espectrofotómetro 1205 Único. La determinación de hierro total se realizó por el método de la fenantrolina; el aluminio se evaluó utilizando eriocromo-cianina R. Para la cuantificación de nitritos se utilizó diazotación con sulfanilamida, procedimientos publicados en el Standard Methods, 1992. Los métodos cumplen con las figuras de mérito requeridas que son: linealidad en un rango de trabajo, de 0,02 a 0,15, de 0,05 a 0,50 y de 0,002 a 0,025 mg/L para aluminio, hierro y nitritos, respectivamente; precisión; exactitud; sensibilidad; incertidumbre; recuperación; límites de detección y de cuantificación. Según los criterios estadísticos de evaluación, los métodos resultaron lineales, exactos, precisos, sensibles y específicos para el propósito con el cual fueron diseñados; asegurando de esta manera resultados confiables para su aplicación analítica en el laboratorio.

Palabras claves: agua potable, estandarización, métodos colorimétricos, aluminio, hierro, nitritos.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un laboratorio químico analítico debe tener como propósito principal, la producción de resultados de excelente calidad. Este objetivo, se logra mediante el establecimiento de un sistema de calidad bien definido, documentado y desarrollado, que determine la trazabilidad de las metodologías y los atributos de respuesta de los métodos.

En el momento, el laboratorio de análisis de aguas del Acueducto y Alcantarillado de Popayán S.A. E.S.P. no cuenta con metodologías analíticas validadas e implementadas para llevar a cabo las determinaciones de los parámetros Físico- Químicos (pH, turbiedad, conductividad, color, alcalinidad, dureza, hierro total, aluminio, nitritos, sulfatos, cloruros, entre otros) conforme la resolución 2115 de 2007 ^[1]. Por ahora, el análisis de estos parámetros se lleva a cabo con el uso de kits. Por tal razón, el laboratorio está adelantando la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad bajo la Norma NTC-ISO/IEC 17025 de 2005 ^[2].

Con el propósito de contribuir al cumplimiento de la norma NTC-ISO-IEC 17025 “Requisitos Generales Para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y de Calibración”, y que el laboratorio pueda abrirse camino para obtener la acreditación por el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia – ONAC, en este trabajo se implementaron y estandarizaron los métodos analíticos para la determinación de hierro total, aluminio y nitritos para evaluar la calidad del agua para consumo humano. De esta forma se podrán reportar al Sistema Único de Información para los Servicios Públicos, SUI, resultados de mayor confiabilidad y mejorar en el desempeño de las pruebas interlaboratorios proporcionadas por el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Aguas Potables (PICCAP).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estandarizar técnicas analíticas para la determinación de hierro total, aluminio y nitritos en agua potable procedente de las tres plantas de tratamiento: El Tablazo, Tulcán y Palacé del Acueducto de Popayán, utilizando espectrofotometría visible como método de determinación.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Implementar las metodologías analíticas descritas en el APHA-AWWA-WPCF, basadas en el “Standard Methods”, edición 17, para la determinación de hierro total, aluminio y nitritos a través de análisis colorimétricos (espectrofotometría visible).

2.2.2 Estandarizar los procedimientos analíticos, mediante la estimación de atributos de validación como: exactitud, precisión (repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad), límites de detección y de cuantificación, sensibilidad e intervalo lineal para cada una de las metodologías.

2.2.3. Validar los métodos analíticos implementados mediante la calibración intra e inter-laboratorios utilizando patrones de referencia o muestras certificadas.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 EL AGUA ^[3,4]

El agua es una sustancia cuya molécula está formada por un átomo de oxígeno unido covalentemente a dos átomos de hidrógeno, que quedan separados entre sí por un ángulo de 104,5°. El oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno y atrae con más fuerza a los electrones de cada enlace, lo cual hace que las cargas negativas ($O^{\delta-}$) y positivas ($H^{\delta+}$) no se distribuyan de manera uniforme, sino asimétricamente, formando dipolos eléctricos, lo que convierte al agua en una molécula polar. La condición de polaridad de las moléculas del agua hace que éstas se atraigan entre sí, generando una interacción molecular llamada enlace de hidrógeno, la estructura conferida, produce las características físicas y químicas propias del agua.

3.2 PROPIEDADES DEL AGUA

3.2.1 Propiedades Físicas

El agua se puede encontrar en tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso, y se diferencian únicamente en la energía cinética de sus moléculas que es función de su temperatura. En estado líquido es incolora, insípida e inodora. En la *Tabla 1* se exponen algunas de sus propiedades físicas.

Tabla 1. Propiedades físicas del agua ^[5, 6]

PROPIEDAD	VALOR
Masa molar	18,015 g/mol
Punto de ebullición	100 °C a 1 atm
Punto de congelación	0 °C a 1 atm
Tensión superficial	73 dinas/cm
Calor de vaporización	540 cal/g
Calor de fusión	80 cal/g
Calor específico	4186,8 J/°C*Kg
Constante dieléctrica	78,54 a 25 °C
Viscosidad	1,002 Centipoise a 20 °C (0,01g/cm)
Densidad	1 g/cc a 4 °C
Conductividad térmica	0,60 W m ⁻¹ K ⁻¹ (T = 293 K)
Temperatura crítica	374,2 °C
Presión crítica	218,4 atm
Índice de refracción	1,3330 (590 – 690 nm: T = 293 K)

3.2.2 Propiedades Químicas

- ✚ Acción disolvente debida a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias que presenten grupos polares, o con carga iónica ^[7].
- ✚ Bajo grado de ionización ^[8].
- ✚ Reacciona con: óxidos ácidos, óxidos básicos, metales, no metales y se une en las sales formando hidratos ^[8].

3.3 TIPOS DE AGUA

3.3.1 Agua cruda: Es el agua natural que no ha sido sometida a proceso de tratamiento para su potabilización. Se clasifican en: superficiales, subterráneas y atmosféricas (meteóricas) ^[9,10].

3.3.2 Agua residual: Es el agua proveniente de cualquier proceso industrial, actividad doméstica, agropecuaria, comercial y que perdió sus características originales ^[11].

3.3.3 Agua potable: Es aquella que cumple las características físicas, químicas y microbiológicas establecidas en el decreto 1575 de 2007 y considerada apta para el consumo humano. Se utiliza en bebida directa, en la preparación de alimentos o en la higiene personal ^[9].

3.4 PROCESO DE POTABILIZACIÓN

Es el conjunto de operaciones y procesos unitarios realizados sobre el agua cruda, con el fin de modificar sus características físicas, químicas y microbiológicas para obtener agua potable que cumpla las normas y criterios de calidad establecidos ^[1].

En el Acueducto de Popayán el proceso de potabilización empleado es el que se presenta en la *Figura 1*.

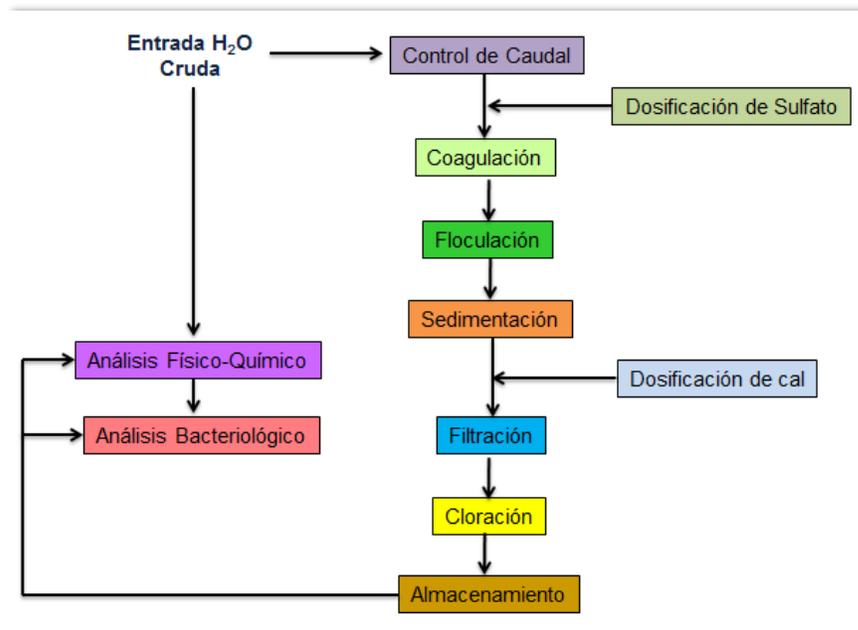


Figura 1. Etapas requeridas para la potabilización del agua cruda.

3.4.1 Etapas para la potabilización del agua cruda ^[10]

✚ **Control de caudal:** Es importante tener certeza sobre la cantidad o caudal de agua cruda que se va a tratar. El caudal es el dato inicial para calcular la cantidad de químicos a agregar al agua, para calcular tiempos de retención y eficiencia de los procesos.

- ✚ **Dosificación de coagulante:** Consiste en la acción de agregar a todo el caudal una cantidad exacta de sulfato de aluminio granulado, predeterminada mediante ensayos de jarras, con el fin de obtener unos resultados definidos después de cada proceso.
- ✚ **Coagulación:** Es la desestabilización de las partículas coloidales que se encuentran en suspensión, para favorecer su aglomeración.
- ✚ **Floculación:** Es un proceso de agitación suave y continúa del agua con coagulantes, con el propósito de que se formen los "flocs" para su remoción fácilmente por sedimentación.
- ✚ **Sedimentación:** Es la remoción de partículas (flocs) formadas en la floculación, depositados en el fondo del sedimentador por la fuerza de la gravedad, (por su propio peso). Con la sedimentación se produce la clarificación del agua.
- ✚ **Filtración:** Consiste en retener las partículas suspendidas y coloidales, no sedimentadas, utilizando un medio poroso. Los objetivos fundamentales de la filtración son: remoción de bacterias y remoción de la turbiedad remanente.
- ✚ **Cloración:** Proceso empleado para desinfectar el agua con cloro granulado al 1%, que elimina completamente las bacterias patógenas que pueden causar enfermedades al ser humano.
- ✚ **Almacenamiento:** El agua tratada se almacena en tanques, lista para el sistema de distribución. Se le realiza un control de calidad que consiste en la ejecución de pruebas fisicoquímicas y microbiológicas.

3.5 CALIDAD DEL AGUA POTABLE ^[1, 12]

La demanda de agua crece exponencialmente, sin embargo, la oferta y calidad cada vez es menor, debido al crecimiento de la población humana, la expansión de la actividad industrial y agrícola y la amenaza del cambio climático como causa de importantes alteraciones en el ciclo hidrológico.

La calidad del agua se refiere al conjunto de características físicas, químicas y biológicas que definen el agua en su estado natural, pero para establecer los parámetros que permiten clasificar el agua según su calidad, es necesario definir el uso predominante: consumo humano y doméstico, uso agrícola, industrial, pecuario, recreativo, transporte y para la preservación de la flora y fauna, (Decreto 3930 de 2010).

En este documento se abordará la calidad del agua para consumo humano, para la cual existen límites tolerables de las diversas sustancias contenidas en el agua que han sido establecidos para asegurar un suministro de agua limpia y saludable y, de este modo, proteger la salud de las personas. Los límites son establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Organización Panamericana de la Salud (OPS), y por los gobiernos nacionales, que pueden variar ligeramente de uno a otro. En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible conjuntamente con el Ministerio de Protección Social son los entes encargados de señalar las normas del agua para consumo doméstico suministrada por las Empresas de Servicio Público (ESP). Estas normas están consignadas en el Decreto 1575 de 2007 y la resolución reglamentaria 2115 de 2007.

A continuación se señalan las características físicas, químicas y microbiológicas que el agua para consumo humano debe tener:

3.5.1 Características físicas del agua potable^[1]

El agua para consumo humano no podrá sobrepasar los valores máximos aceptables para cada una de las características físicas señaladas en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Características físicas del agua para consumo humano.

Características físicas	Expresado como	Valor máximo aceptable
Color aparente	Unidades de Platino Cobalto (UPC)	15
Olor y Sabor	Aceptable o no aceptable	Aceptable
Turbiedad	Unidades Nefelométricas de turbiedad (UNT)	2
Conductividad	μS/cm	1000

3.5.2 Características químicas del agua potable^[1]

El agua potable deberá cumplir con los requisitos químicos establecidos en la *Tabla 3*, en la cual se observan sustancias que pueden tener: reconocido efecto adverso en la salud humana (resaltados de color verde); implicaciones sobre la salud humana (resaltados de color morado) y aquellas que tienen mayores consecuencias económicas e indirectas sobre la salud humana (resaltados de color rojo).

Tabla 3. Características químicas del agua para consumo humano.

Elementos, compuestos y mezclas de compuestos químicos	Expresados como	Valor máximo aceptable (mg/L)
Antimonio	Sb	0,02
Arsénico	As	0,01
Bario	Ba	0,70
Cadmio	Cd	0,003
Cianuro libre y disociable	CN ⁻	0,05
Cobre	Cu	1,00
Cromo total	Cr	0,05
Mercurio	Hg	0,001
Níquel	Ni	0,02
Plomo	Pb	0,01
Selenio	Se	0,01
Trihalometanos Totales	THMs	0,20
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	HAP	0,01
Carbono Orgánico Total	COT	5,00
Nitritos	NO₂⁻	0,10
Nitratos	NO ₃ ⁻	10
Fluoruros	F ⁻	1,00
Calcio	Ca ²⁺	60
Alcalinidad Total	CaCO ₃	200
Cloruros	Cl ⁻	250
Aluminio	Al³⁺	0,20
Dureza total	CaCO ₃	300
Hierro total	Fe	0,30
Magnesio	Mg	36
Manganeso	Mn	0,10
Molibdeno	Mo	0,07

Tabla 3. (Continuación)

Elementos, compuestos y mezclas de compuestos químicos	Expresados como	Valor máximo aceptable (mg/L)
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	250
Zinc	Zn	3
Fosfatos	PO ₄ ²⁻	0,50
pH	--	6,5 y 9,0
Concentración total de plaguicidas	--	≤ 0,1

3.5.3 Características microbiológicas del agua potable ^[1]

La calidad microbiológica del agua se realiza mediante la determinación de Coliformes totales y *Escherichia coli* a través de distintas técnicas. La presencia de estos organismos no deben ser detectados en sistemas de tratamiento de abastecimiento de aguas, de ocurrir lo contrario significaría que el tratamiento no fue eficiente o que se produjo la contaminación posterior. En la *Tabla 4* se presentan para cada técnica los valores máximos aceptables desde el punto de vista microbiológico, los cuales son establecidos teniendo en cuenta los límites de confianza del 95 % y para técnicas con habilidad de detección desde 1 Unidad Formadora de Colonia (UFC) ó 1 microorganismo en 100 cm³ de muestra.

Tabla 4. Características microbiológicas del agua para consumo humano.

Técnica utilizada	Coliformes Totales	<i>Escherichia coli</i>
Filtración por membrana	0 UFC/100cm ³	0 UFC/100cm ³
Enzima Sustrato	< de 1 microorganismo en 100cm ³	< de 1 microorganismo en 100cm ³
Sustrato Definido	0 microorganismo en 100cm ³	0 microorganismo en 100cm ³
Presencia -Ausencia	Ausencia en 100 cm ³	Ausencia en 100 cm ³

3.6 NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC-ISO/IEC 17025 ^[2]

La acreditación de laboratorios de ensayo se concede en base al cumplimiento de la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos Generales Para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y de Calibración”. En esta norma se menciona acerca de la validación, la incertidumbre y ensayos de aptitud lo siguiente:

- ✚ El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance propuesto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto.
- ✚ El rango y exactitud de los valores que se obtienen empleando métodos validados (por ejemplo, la incertidumbre de los resultados, el límite de detección, la selectividad del método, la linealidad, entre otros) tal como fueron fijadas para el uso previsto, deben responder a las necesidades de los clientes.
- ✚ Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición. La estimación se debe basar en el conocimiento del

- desempeño del método y en el alcance de la medición y debe hacer uso, por ejemplo, de la experiencia adquirida y de los datos de validación anteriores.
- ✚ Cuando se estima la incertidumbre de la medición, se deben tener en cuenta todos los componentes de la incertidumbre que sean de importancia en la situación dada, utilizando métodos apropiados de análisis.
 - ✚ El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevados a cabo....”. Estos controles pueden incluir entre otros, “la participación en comparaciones inter-laboratorio o programas de ensayo de aptitud”.

3.7 ACREDITACIÓN [2, 13, 14]

La acreditación es el proceso mediante el cual una organización independiente y con la autoridad para ello, que tienen la experiencia, los conocimientos científicos y técnicos, evalúa una entidad que presta un servicio, y le otorga un reconocimiento formal de su capacidad técnica y confiabilidad para realizar estos servicios. Es decir, el ente acreditador (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia - ONAC) verifica que los requerimientos establecidos en una normativa definida (ISO/IEC 17025), se cumplan.

Durante el proceso de acreditación, algunos de los aspectos evaluados son: Instalaciones adecuadas para realizar las actividades diarias; confidencialidad y seguridad de la información que reciben de sus clientes; métodos de trabajo confiables; personal calificado; equipos calibrados; mejora continua de sus actividades, y realización de auditorías internas periódicas, para verificar que se esté mejorando continuamente.

3.8 ESTANDARIZACIÓN [15]

Estandarizar consiste en verificar y documentar un método analítico y que éste conduzca con un alto grado de seguridad, a la obtención de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones y los atributos de calidad previamente establecidos como precisión, límite de detección y cuantificación, sensibilidad, linealidad y exactitud.

La estandarización de las metodologías analíticas, junto a otras actividades englobadas en la gran área del aseguramiento de la calidad permite conseguir calidad, otorgando la confianza necesaria a la vez que confiere un grado elevado de afinidad entre los resultados de los análisis químicos.

3.9 FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO

3.9.1 Exactitud: Refleja la concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero. La exactitud mide el error sistemático del método y se puede expresar en términos del porcentaje de error o porcentaje de recuperación (ecuación (1))^[16, 17].

$$\% \text{ Recuperacion} = \frac{\text{resultado obtenido experimental}}{\text{resultado real esperado}} \times 100 \quad (1)$$

3.9.2 Precisión: Es la medida del grado de concordancia entre análisis repetidos de una muestra^[16]. La precisión se puede medir en condiciones de repetibilidad y en condiciones

de reproducibilidad (precisión intermedia). Una forma de expresarla es calculando el coeficiente de variación, a través de la ecuación (2) ^[18].

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Donde \bar{x} es el valor medio obtenido de una serie de datos y S es la desviación estándar y se representa a través de la ecuación (3).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Donde x_i es el valor individual obtenido para cada una de las diferentes determinaciones y n es el número de determinaciones o repeticiones.

Adicionalmente, en la determinación de cualquier tipo de muestra, la precisión Interlaboratorio del método analítico, se considera aceptable cuando su coeficiente de variación (CV) experimental es inferior al valor del $CV_{Horwitz}$ calculado con la ecuación (4) ^[19].

$$CV_{Horwitz}(\%) = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad (4)$$

Donde C es la concentración del analito o elemento analizado expresada en g/mL.

3.9.3 Linealidad ^[17, 20]: Se define como la capacidad de un método para dar respuestas relacionadas linealmente con la concentración del analito dentro de un determinado intervalo o rango de concentraciones. La forma de comprobar la linealidad del método es mediante la elaboración de un gráfico, denominado curva de calibración calculada por el método de mínimos cuadrados según la ecuación (5).

$$y = mx + b \quad (5)$$

Dónde x , es la concentración del analito; m es la pendiente de la recta; y es la respuesta del método (absorbancia) y b es el intercepto con el eje y .

Finalmente, la viabilidad del método de curva de calibración queda establecida por el valor del cuadrado del coeficiente de determinación, el cual debe ser superior a 0,995.

3.9.4 Sensibilidad ^[17, 18]: Es la medida de la capacidad del instrumento para detectar pequeñas variaciones en la concentración de un analito y se expresa como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede utilizar el promedio de las pendientes obtenidas en las rectas de los ensayos de estandarización, indicando su desviación estándar o CV. Se considera que a mayor pendiente, mayor sensibilidad y que mientras más pequeño sea el coeficiente de variación de la pendiente mayor será la linealidad.

3.9.5 Repetibilidad: Refleja la precisión de un método, cuando se desarrolla bajo las mismas condiciones, utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos y durante una misma sesión de

trabajo en un período corto. El parámetro estadístico que caracteriza a este estudio es la desviación estándar o preferiblemente el coeficiente de variación^[18, 20].

3.9.6 Precisión Intermedia: Resultados obtenidos dentro del laboratorio por el mismo analista, con los mismos equipos, en un intervalo largo de tiempo (días distintos) y con la misma muestra homogénea^[20].

3.9.7 Límite de detección (LOD)^[18, 20]: Se define como la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad (95 % de certeza) por un método analítico determinado. El LOD puede expresarse como se muestra en la ecuación (6).

$$LOD = \frac{3 S}{m_{promedio}} \quad (6)$$

Donde $m_{promedio}$ es el promedio de las pendientes de las curvas de calibración realizadas; S es la desviación estándar promedio y se puede estimar ya sea por el análisis de un número apropiado de muestras de blanco (muestra sin analito o con concentración cercana a cero) o a partir de los interceptos de las curvas realizadas.

3.9.8 Límite de cuantificación (LOQ)^[21, 22]: Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método. El LOQ puede expresarse como se muestra en la ecuación (7).

$$LOQ = \frac{10 S}{m_{promedio}} \quad (7)$$

Donde $m_{promedio}$ es el promedio de las pendientes de las curvas de calibración realizadas; S es la desviación estándar promedio y se puede estimar ya sea por el análisis de un número apropiado de muestras de blanco (muestra sin analito o con concentración cercana a cero) o a partir de los interceptos de las curvas realizadas.

3.9.9 Incertidumbre: Es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos a un mensurando^[20, 23, 24].

✚ **Incertidumbre tipo A:** Es aquella que puede ser evaluada a partir de distribuciones estadísticas de una serie de observaciones (n). Se expresa en términos de la desviación estándar, ecuación (8)^[23].

$$\mu_i = \frac{s_i}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

✚ **Incertidumbre tipo B:** Es aquella que no se estima por el análisis estadístico de una serie de observaciones; se obtiene entonces mediante el uso de información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser: certificados de calibración, manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento, normas o literatura, valores de mediciones anteriores, conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición^[23].

Según la fuente de la que se obtiene esa incertidumbre tipo B, ésta se estimará de distinta manera. Algunos ejemplos de evaluación tipo B son:

Caso 1: La incertidumbre asciende a la resolución de un instrumento de medida y puede expresarse como

$$\mu_{B.RESOLUCIÓN} = \frac{\text{Resolución}}{2*\sqrt{3}} \quad (9)$$

Caso 2: La especificación de incertidumbre de un elemento de medición se indica respecto de un nivel de confianza. En este caso la incertidumbre expandida se divide por el factor de cobertura especificado en el certificado de calibración.

$$\mu_{CB} = \frac{u_E}{k} \quad (10)$$

Caso 3: La especificación de incertidumbre no es explícita si no que se da un límite máximo para el error del instrumento (+/- a). En este caso el analista debe asociar a la variable aleatoria (a) con una distribución a priori, distribución triangular (ecuación (11)) o rectangular (ecuación (12)) de probabilidad generalmente.

$$\mu_B = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (11)$$

$$\mu_B = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

- ✚ **Incertidumbre Estándar:** Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar^[20, 23, 24].
- ✚ **Incertidumbre Estándar Combinada:** Es la incertidumbre estándar del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de algunas otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo estos las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes ponderadas de acuerdo a como varían los resultados de la medición con estas cantidades^[20, 23, 24].
- ✚ **Incertidumbre expandida:** Magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición, que puede esperarse para abarcar una fracción grande de la distribución de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando. La incertidumbre expandida se calcula multiplicando por un factor de cobertura (k= 2) la incertidumbre combinada. Con lo cual se obtiene un nivel de confianza de 95,0% aproximadamente^[20, 23, 24].
- ✚ **Factor de cobertura:** Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada para obtener una incertidumbre expandida. El factor de cobertura, típicamente se encuentra en el intervalo de 2 a 3^[20, 23, 24].

3.9.10 Pasos en la estimación de la incertidumbre componente a componente ^[23, 24]

Los siguientes pasos resumen las tareas que necesitan realizarse para obtener una estimación de la incertidumbre asociada con una medición.

- ✚ **Especificación:** Escribir una explicación clara de que es lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre el mensurado y los parámetros de los cuales depende.

Por ejemplo, para un método espectrofotométrico, el modelo matemático del mensurado consiste en medir la absorbancia del analito y cuantificar con la respectiva curva de calibración, descrita en la ecuación (5).

- ✚ **Identificación de las fuentes de incertidumbre:** Para cada parámetro en esta relación, listar las posibles fuentes de incertidumbre, éstas deben incluir suposiciones químicas.

Algunos factores involucrados en la medición pueden ser: los resultados de la calibración del instrumento; la incertidumbre del patrón o del material de referencia; la repetibilidad de las lecturas; la reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos; características del propio instrumento, como resolución, deriva; entre otros.

- ✚ **Cuantificación de los componentes de la incertidumbre:** Medir o estimar el tamaño de la incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada.

Incluye el cálculo de la incertidumbre tipo A y B; la incertidumbre aportada por la medida de la masa y por la deriva de la balanza; por la curva de calibración; entre otras.

Medida de la masa ^[25]: Esta incertidumbre depende de la precisión (condiciones ambientales en las cuales se realiza la medida) y de la resolución de la balanza. Se calcula empleando la ecuación (13).

$$\mu(\text{medida}) = \sqrt{s(m_i)^2 + \frac{res^2}{3}} \quad (13)$$

Donde, $s(m_i)$ es la desviación estándar de las medidas de las masas patrón para cada punto i y res es la resolución de la balanza, la cual viene especificada por el fabricante.

Deriva de la balanza ^[25]: La incertidumbre de la deriva es calculada con la ecuación (14) y considera dos componentes: 1) la incertidumbre debida a que la balanza se va descalibrando con el paso del tiempo, $\mu(d_{cal})$ (ecuación (14.1)); y 2) la incertidumbre asociada al error sistemático debido a la diferencia entre la temperatura a la que se calibra la balanza y la temperatura a la que se pesa la muestra, $\mu(d_T)$ (ecuación (14.2)).

$$\mu(\text{deriva}) = \sqrt{u(d_{cal})^2 + u(d_T)^2} \quad (14)$$

$$\mu(d_{cal}) = \sqrt{\frac{dif_i^2}{3}} \quad (14.1)$$

$$\mu(d_T) = \frac{sen + \Delta T * m_{pat,i}}{\sqrt{3}} \quad (14.2)$$

Donde, dif_i es la diferencia entre dos calibraciones sucesivas de la balanza; sen es la deriva de sensibilidad debida a cambios de temperatura y viene dada en las especificaciones de la balanza; ΔT es la diferencia máxima que puede haber entre la temperatura del laboratorio y la temperatura a la que se hace la calibración de la balanza (25 °C, especifica el certificado de calibración en este caso) y $m_{pat,i}$ es el valor de referencia de la masa patrón.

Incertidumbre aportada por la regresión lineal, $\mu_R(C_{cal}, reg)$ [26, 27]: La incertidumbre estándar de la ecuación de regresión para la curva de calibración se calcula por el método de mínimos cuadrados.

La ecuación para calcular la incertidumbre dada por la curva de calibración cuando se hace la medición de una muestra es:

$$\mu(C_{cal}, reg) = \frac{s_{y/x}}{B_0} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{Q_{xx}}} \quad (15)$$

Dónde, $s_{y/x}$: Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal. B_0 : Pendiente de la curva de calibración. p : Número de réplicas de la muestra en estudio. n : Número de patrones para construir la curva de calibración. c_0 : Concentración de la muestra. \bar{c} : Concentración promedio de los patrones de calibración. Q_{xx} : Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

La desviación estándar residual, $s_{y/x}$, y la suma de cuadrados de los residuales, Q_{xx} , se calculan con la ecuación (16) y (17).

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (B_1 + B_0 * c_i)]^2}{n-2}} \quad (16)$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 \quad (17)$$

Donde, A_i : Absorbancia del patrón i . B_1 : Intercepto de la curva de calibración. B_0 : pendiente de la curva de calibración. c_i : Concentración del patrón i .

✚ **Cálculo de la incertidumbre total:** Combinar los componentes de incertidumbre cuantificados expresados como desviaciones estándar, de acuerdo a las reglas apropiadas para dar una incertidumbre estándar combinada, aplicar el factor de cobertura apropiado para dar una incertidumbre combinada expandida.

Para una mejor visualización de los componentes de un procedimiento o método analítico, sus interrelaciones y fuentes de incertidumbre, y una decisión más fácil tanto sobre el impacto real de las diferentes fuentes como sobre la (posible) agrupación o combinación de fuentes, la guía EURACHEM [28] propone la aplicación del diagrama “causa y efecto”, inicialmente elaborado en 1943 por Kaoru Ishikawa.

3.9.11 Cálculo de la incertidumbre teniendo en cuenta las fuentes globales de incertidumbre ^[29].

Se calcula con base en los resultados de evaluaciones de repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, de la siguiente forma.

Como primer paso, se debe determinar con la ecuación (18) el promedio de los resultados obtenidos tanto a concentraciones bajas de analito, como a altas concentraciones.

$$x_{prom} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (18)$$

El segundo y tercer paso consiste en calcular la desviación estándar, empleando la ecuación (3), así como la desviación estándar relativa de cada grupo de datos (ecuación (19))

$$RSD = \frac{s}{x_{prom}} \quad (19)$$

Posteriormente, se estima la desviación estándar relativa del total de datos, mediante la ecuación (20).

$$RSD_t = \sqrt{\frac{((\frac{s_1}{x_{p1}})^2 * (n-1)) + ((\frac{s_2}{x_{p2}})^2 * (n-1))}{(n-1)_1 + (n-1)_2}} \quad (20)$$

Adicionalmente, se calcula la recuperación de los patrones, mediante la ecuación (1). Después, se determina el promedio de los recuperados, R_p , y también la desviación estándar de los recuperados, SR_p .

Igualmente, es necesario estimar la incertidumbre en la recuperación promedio, a través de la ecuación (21).

$$\mu_{Rp} = \frac{SR_p}{\sqrt{n}} \quad (21)$$

Se evalúa si el factor de recobro es significativamente diferente de 1 para un nivel de significancia (α) del 5% y un nivel de confianza del 95 %, para $(n-1)$ grados de libertad. Es decir para ver si hay diferencia estadísticamente significativa entre el valor obtenido de recuperación y 1.

Se establece la hipótesis nula, H_0 : El factor de recobro es significativamente diferente de 1. Se calcula el t experimental $|t_{exp}|$, utilizando la ecuación (22) y se compara con el t crítico $|t_{crit}|$. Si el $|t_{exp}| > |t_{crit}|$ se rechaza la H_0 . Si el $|t_{exp}| < |t_{crit}|$ se acepta la H_0 .

$$t_{exp} = \frac{|R-1| * \sqrt{n}}{s} \quad (22)$$

Donde t_{exp} es el t experimental; R es el factor de recobro experimental; S es la Desviación estándar y n es el número de datos.

Luego, con la ecuación (23) y (24) se calcula la incertidumbre combinada total ($u_{c\ total}$) y la incertidumbre expandida del método (U) (\pm), respectivamente.

$$\mu_{c\ total} = \sqrt{\left(\left(\frac{\mu_{Rp}}{R_p}\right)^2 + RSDt^2\right)} \quad (23)$$

$$U = 2 * \mu_{c\ total} \quad (24)$$

Finalmente, la incertidumbre expandida en la medición de una muestra se expresa mediante la ecuación (25).

$$\mu = \text{Concentración medida} \pm (\text{Concentración medida} * U) \quad (25)$$

3.10 PRUEBAS DE DESEMPEÑO ^[20]

Es la evaluación periódica del desempeño de laboratorios individuales y grupos de laboratorios que se realiza mediante la distribución de materiales típicos por un organismo de prueba independiente, para que sean analizados por los participantes sin supervisión.

Estas pruebas ayudan a resaltar el desempeño de la reproducibilidad entre laboratorios y los errores sistemáticos, es decir, el sesgo. También pueden usarse para determinar la repetibilidad aunque ésta también puede verificarse, de manera más efectiva, usando controles internos. Las pruebas de desempeño y otros tipos de intercomparaciones se aceptan como medios importantes para dar seguimiento a la trazabilidad a niveles nacionales e internacionales. Los cuerpos de acreditación reconocen el beneficio de estos esquemas y alientan a los laboratorios a participar en pruebas de aptitud como parte integral de sus protocolos de aseguramiento de calidad. Es importante dar seguimiento a los resultados de estas pruebas como una forma de verificar el aseguramiento de calidad y tomar las acciones necesarias. En ciertos casos, los cuerpos de acreditación pueden especificar la participación en un esquema de prueba de aptitud en particular, como un requisito para la acreditación.

3.11 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ^[30, 31]

3.11.1 El sistema de análisis estadístico SPSS: Es un software estadístico con grandes propiedades gráficas integradas dentro de un sistema, que facilita el análisis estadístico de los datos, como su ilustración gráfica. Entre las pruebas más utilizadas aplicadas para el análisis de datos están:

3.11.2 Pruebas de Normalidad: La distribución normal es, probablemente, la distribución teórica más importante en estadística y sirve como punto de referencia para describir cómo se distribuyen muchos de los datos muestrales que recogemos. Se utilizan dos pruebas la de Shapiro-Wilk para un tamaño de muestra menor o igual a 50, y para valores mayores a 50, se utiliza la de Kolmogorov-Smirnov. Ambas pruebas permiten contrastar la hipótesis nula de que los datos muestrales proceden de poblaciones normales. Rechazaremos la hipótesis de normalidad cuando el nivel crítico (Sig.) sea menor que el nivel de significación establecido (generalmente 0,05). Cuando los valores presentan una

distribución normal, se acepta la hipótesis nula y se aplican pruebas paramétricas. Cuando pasa lo contrario, se aplican pruebas no paramétricas.

3.11.3 Pruebas Paramétricas: Son un tipo de pruebas de significación estadística que cuantifican la asociación o independencia entre una variable cuantitativa y una categórica. Las pruebas paramétricas exigen ciertos requisitos previos para su aplicación: la distribución normal de la variable cuantitativa en los grupos que se comparan y la homogeneidad de varianzas en las poblaciones de las que proceden los grupos.

✚ **Análisis de varianza (ANOVA) de un factor:** Sirve para comparar varios grupos en una variable cuantitativa. A la variable categórica (nominal u ordinal) que define los grupos que deseamos comparar la llamamos independiente o factor. A la variable cuantitativa (de intervalo o razón) en la que deseamos comparar los grupos la llamamos dependiente.

La hipótesis que se pone a prueba en el ANOVA de un factor es que las medias poblacionales (las medias de la variable dependiente en cada nivel de la variable independiente) son iguales. La hipótesis es evaluada de la siguiente forma: Si el nivel crítico asociado al estadístico F es menor que 0,05, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias y se concluye que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. En caso contrario, no se puede rechazar la hipótesis de igualdad y no se puede afirmar que los grupos comparados difieran en sus promedios poblacionales.

✚ **Prueba de Tukey – Prueba de Duncan:** Son test de comparaciones múltiples. Permiten comparar las medias de los t niveles de un factor después de haber rechazado la Hipótesis nula de igualdad de medias mediante la técnica ANOVA. Todos los test de comparaciones múltiples son test que tratan de perfilar, tratan de especificar, tratan de concretar, una Hipótesis alternativa genérica como la de cualquiera de los Test ANOVA.

✚ **Prueba T:** Esta Prueba permite contrastar hipótesis con base a una media poblacional, ajustándose a un modelo de distribución de probabilidad t de *student* cuando la población muestreada es normal. La realización de esta prueba con el paquete estadístico SPSS permite contrastar dos muestras independientes o relacionadas según sea el caso.

Prueba T para muestras independientes: Permite contrastar hipótesis referidas a la diferencia entre dos medias independientes. Si la probabilidad asociada al estadístico de Levene es mayor que 0,05, podremos suponer que las varianzas poblacionales son iguales; si la probabilidad asociada al estadístico de Levene es menor que 0,05, rechazaremos la hipótesis de igualdad de varianzas y supondremos que son distintas

Prueba T para muestras relacionadas: Permite contrastar hipótesis referidas a la diferencia entre dos medias relacionadas. Si el valor del nivel crítico $< 0,05$ se rechaza la hipótesis de igualdad de medias.

✚ **Coefficiente de correlación de Pearson (r):** Es una prueba paramétrica que mide el grado de asociación lineal entre dos variables cuantitativas, tomando valores entre -1 y 1. Los valores próximos a 1 indican una fuerte asociación lineal positiva; los valores

próximos a -1 indican una fuerte asociación lineal negativa; valores próximos a 0 indican que no existe asociación lineal entre las variables.

3.11.4 Pruebas No Paramétricas: Se aplican a una gran variedad de situaciones, ya que no se requiere que cumplan ciertas condiciones como lo es el de la distribución normal de los datos como es el caso de los métodos paramétricos. Los resultados estadísticos se obtienen de procedimientos de ordenación o en otros casos de recuento, donde el parámetro de centralización es la mediana que se define como un punto donde el valor de X está el 50 % de las veces por debajo y el 50 % por encima.

✚ **Prueba de Kruskal Wallis:** Es un método no paramétrico para probar si un grupo de datos proviene de la misma población. Esta prueba es paralela al ANOVA con los datos reemplazados por categorías. Para determinar las diferencias significativas se aplica la prueba U de Mann-Whitney.

✚ **Prueba de U de Mann Whitney:** Es una excelente alternativa a la prueba t sobre diferencia de medias cuando: 1) no se cumplen los supuestos en los que se basa la prueba t (normalidad y homocedasticidad), o 2) no es apropiado utilizar la prueba t porque el nivel de medida de los datos es ordinal.

✚ **Coefficiente de correlación de Spearman (Rho):** Es una prueba no paramétrica que mide la asociación o interdependencia entre dos variables discretas medidas, al menos una de ellas, en escala ordinal. Los valores próximos a 1 indican una correlación fuerte y positiva. Los valores próximos a -1 indican una correlación fuerte y negativa. Los valores próximos a 0 indican que no hay correlación lineal.

3.11.5 Análisis de regresión lineal simple: Es una técnica estadística utilizada para estudiar la relación entre una variable dependiente (VD) y una variable independiente (VI) con el doble propósito de: 1) Averiguar en qué medida la VD puede estar explicada por la VI. 2) Obtener predicciones en la VD a partir de la VI. El procedimiento implica, básicamente, obtener la ecuación mínimo-cuadrática que mejor expresa la relación entre la VD y la VI y estimar mediante el coeficiente de determinación la calidad de la ecuación de regresión obtenida. Estos dos pasos deben ir acompañados de un chequeo del cumplimiento de las condiciones o supuestos que garantizan la validez del procedimiento.

3.12 NITRITOS

Los nitritos (NO_2^-) son componentes no deseados en la composición del agua potable. Su presencia puede ser consecuencia de una oxidación incompleta del amoníaco o a la reducción del nitrato. Esa oxidación y reducción puede ocurrir en las plantas de tratamiento de aguas residuales, sistemas de distribución del agua y aguas naturales. El nitrito puede pasar al sistema de suministro de agua como resultado de su uso como inhibidor de la corrosión en aguas de procesos industriales, por los residuos ganaderos, residuos orgánicos y fertilizantes químicos, especialmente. Sin embargo, raramente existe en el agua potable por encima de 0,1 mg/L ^[16, 32].

Los nitritos son una especie poco estable químicamente. Las condiciones anaerobias pueden favorecer su formación y persistencia. La cloraminación podría ocasionar la

formación de nitrito en el sistema de distribución si no se controla debidamente la formación de cloramina ^[32].

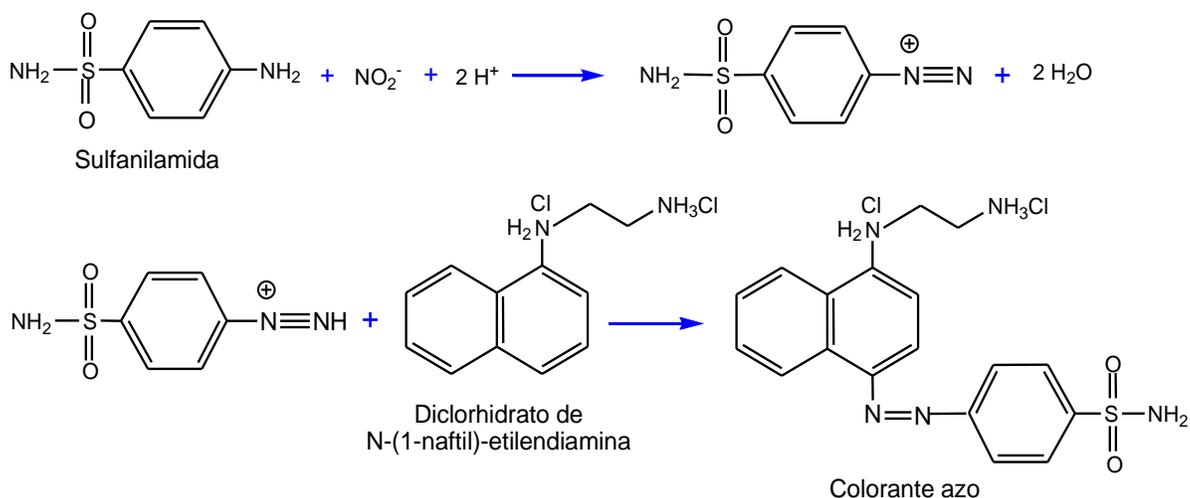
✚ Toxicidad por nitritos en la salud

Cuando los nitritos entran en el flujo sanguíneo, reaccionan con la hemoglobina y forman un compuesto llamado metahemoglobina, el cual impide el transporte de oxígeno de la sangre a las células (el nitrito transforma el Fe^{2+} de la hemoglobina en Fe^{3+}). A esta condición se le conoce como metahemoglobinemia y son los bebés quienes corren mayor riesgo de desarrollar esta enfermedad, debido a que no cuentan con un sistema enzimático apto para efectuar la reacción inversa y transformar la metahemoglobina en hemoglobina reducida (sistema metahemoglobina reductasa) ^[33, 34].

Otros efectos potenciales de los altos niveles de nitritos sobre la salud, son los riesgos de cáncer (formación de nitrosaminas) y defectos congénitos, los cuales son menos conocidos y documentados. Por esta razón, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han llegado a la conclusión de que no existen datos convincentes para sugerir que el nitrito se asocia con ningún efecto adverso diferente a la metahemoglobinemia ^[34, 35, 36].

3.12.1 Método para determinación de Nitritos: Por la instrumentación y sencillez se eligió el método Colorimétrico, diazotación con sulfanilamida ^[16].

El nitrito se determina por la formación de un colorante azo púrpura rojizo, producido a valores de pH comprendidos entre 2,0-2,5 por acoplamiento de sulfanilamida diazotizada con diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (diclorhidrato de NED), (reacción 1); el colorante azoico de gran intensidad se mide espectrofotométricamente a 540 nm empleando una celda de 1 cm de recorrido de luz.



Reacción 1. Mecanismo de cuantificación de NO_2^- empleando la reacción de Greiss: En primera estancia los nitritos reaccionan con el grupo amino de la sulfanilamida, en medio ácido, dando como reactivos agua y una sal de diazonio. Luego, la sal de diazonio, reacciona con diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina para formar el azo derivado, de color rosa, que tiñe la disolución.

3.12.2 Interferencias

- ✚ Las sustancias fuertemente oxidantes y reductoras interfieren.
- ✚ Los iones cúpricos provocan resultados bajos por catalizar la descomposición de la sal de diazonio.
- ✚ Los iones Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , cloroplatinato (PtCl_6^{2-}) y metavanadato (VO_3^{2-}) interfieren causando precipitación.
- ✚ Los iones coloreados que alteran el sistema de color también deben estar ausentes.
- ✚ Los sólidos en suspensión deben eliminarse por filtración.

3.13 HIERRO TOTAL

El hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre, representando un 5 %. El hierro en el agua natural proviene de la disolución de las rocas y minerales donde se encuentra contenido. Dependiendo de las condiciones del medio, el hierro puede encontrarse en el agua en estado coloidal que puede ser peptizado por materia orgánica, formando complejos orgánicos, inorgánicos o en suspensión ^[16].

El hierro en un ambiente anaerobio (elevada actividad del electrón) y bajo pH (actividad de ión hidrógeno relativamente alta) se encuentra como el ión Fe^{+2} que es relativamente soluble, siendo común en aguas subterráneas y en drenajes ácidos de minas de carbón; mientras que en presencia de oxígeno en un medio fuertemente ácido predomina el ión Fe^{+3} . En un medio oxidante de menor acidez (pH > 4,8) la solubilidad del hierro es muy baja, por lo que este precipita en forma de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) y forma partículas coloidales de color rojizo y que son causa de problemas en los usos del agua. Finalmente, en un medio reductor básico, con baja actividad del ión hidrógeno y alta actividad del electrón, es estable el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sólido ^[37].

Una concentración de hierro por encima de 0,3 mg/L, límite superior para el hierro en el agua potable, pueden causar que los alimentos y el agua se vuelvan descoloridos y tengan un gusto metálico y, también que manchen todo en lo que se utiliza para lavar, como lavandería, platería y accesorios de baño ^[36].

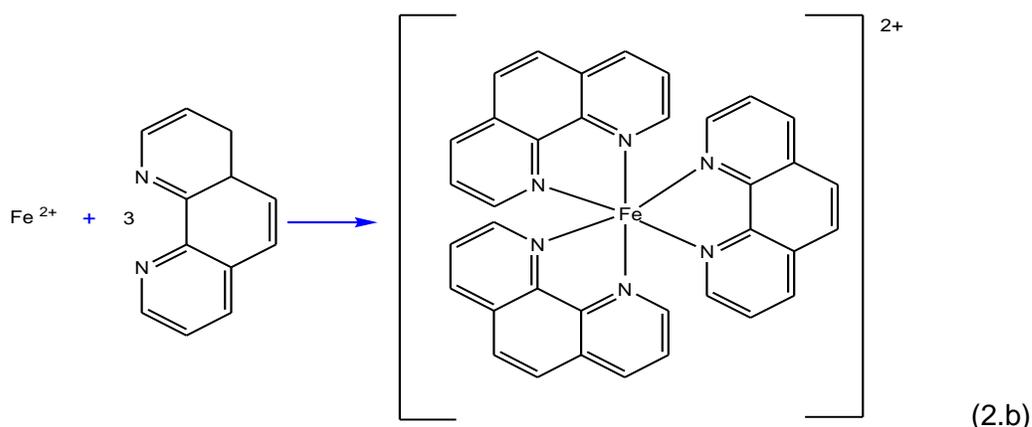
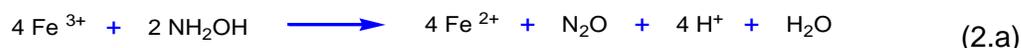
La concentración de hierro en aguas dulces naturales es de 0,5 a 50 mg/L. También puede haber hierro en el agua de consumo debido a la utilización de coagulantes de hierro o a la corrosión de tuberías de acero o hierro colado durante la distribución del agua o por vertidos industriales ferrosos en el agua.

✚ Toxicidad por Hierro en la salud

La toxicidad del hierro es rara, y la ingesta de hierro de agua potable suele ser demasiado baja para plantear problemas de salud ^[36]. No obstante, la exposición a un exceso de hierro, puede resultar en un aumento del estrés oxidativo y los daños en el ADN, lípidos y proteínas, causan daño estructural y funcional. Se ha evidenciado que las enfermedades asociadas con la alteración de la homeostasis del hierro incluyen: cáncer, diabetes mellitus, enfermedades inflamatorias, hepáticas y neurodegenerativas ^[38, 39, 40].

3.13.1 Método para determinación de hierro total: Para aguas naturales y tratadas, el método de la fenantrolina ha logrado por su bondad, la mayor aceptación ^[16].

El hierro se disuelve y se reduce al estado ferroso por ebullición con ácido clorhídrico e hidroxilamina (reacción 2, a) y se trata con 1,10-fenantrolina, a valores de pH de 3.2 a 3.3. Tres moléculas de fenantrolina forman un quelato con cada átomo de hierro ferroso para dar lugar a un complejo rojo-naranja (reacción 2, b) que se lee en el espectrofotómetro a 510 nm empleando una celda de 1 cm de recorrido de luz.



Reacción 2. (a) Reducción cuantitativa de Fe^{3+} a Fe^{2+} por un agente reductor como es el clorhidrato de hidroxilamina (en medio ácido). (b) Formación del complejo de ferroína de color rojo-naranja al reaccionar el hierro (II) con la fenantrolina.

3.13.2 Interferencias

- ✚ Los oxidantes fuertes, cianuro, nitrito y los fosfatos (más los polifosfatos que los ortofosfatos); esta interferencia es eliminada en la ebullición inicial con ácido clorhídrico (los polifosfatos son transformados a ortofosfatos).
- ✚ Metales como el cromo, el zinc en concentraciones diez veces superiores a la del hierro; el cobre y el cobalto en concentraciones mayores a 5 mg/L y el níquel por encima de 2 mg/L. Los errores causados por excesivas concentraciones de agentes oxidantes fuertes son eliminadas por la adición de un exceso de hidroxilamina.
- ✚ El bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata precipitan la fenantrolina. Se requiere un exceso de Fenantrolina para reemplazar la que es complejada por estas interferencias.

3.14 ALUMINIO

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (8,1 % en peso), se encuentra en minerales, rocas y arcillas. Esta amplia distribución explica la presencia del aluminio en la mayoría de los abastecimientos de aguas naturales como una sal soluble, un coloide o un compuesto insoluble. En las aguas tratadas se puede encontrar aluminio residual, si en el tratamiento del agua como coagulante se usa una sal de

aluminio para reducir el color, la turbidez, el contenido de materia orgánica y de microorganismos ^[16].

✚ Toxicidad por Aluminio en la salud ^[41, 42, 43]

El aluminio puede entrar en nuestro organismo a través de alimentos, medicamentos, bebidas, cosméticos, uso de utensilios de cocina de aluminio y agua potable. El aluminio absorbido se acumula en varios tejidos tales como hígado, huesos, cerebro, músculos estriados; interfiere con el transporte de hierro produciendo un tipo de anemia, también disminuye la absorción del calcio originando dolores, deformaciones y fracturas en los huesos.

En los seres humanos, el sistema nervioso es el más susceptible a la acción del aluminio, puede promover activamente la aparición y progresión de la enfermedad de Alzheimer. La enfermedad de Alzheimer se define como una dolencia degenerativa cerebral primaria que presenta rasgos neuropatológicos y neuroquímicos característicos. Constituye la primera causa de demencia entre la población en edades comprendidas entre los 60 y 90 años en los países desarrollados. Su manifestación clínica presenta pérdida de la memoria y de las facultades mentales, asociadas con angustia, depresión y un deterioro generalizado que termina con la muerte.

Otras enfermedades asociadas con los niveles elevados de aluminio son: enfermedad de Parkinson, la enfermedad de Parkinson-Guam, esclerosis lateral amiotrófica, la diabetes y el cáncer.

La Comunidad Económica Europea y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han fijado la concentración máxima permisible de aluminio en el agua potable en 0,2 mg/L. Sin embargo, la OMS no se basa en una evaluación de riesgos para la salud, sino como un compromiso entre la necesidad de limitar el uso de sales de aluminio en el tratamiento del agua, y la decoloración eficaz de agua distribuida.

3.14.1 Método para determinación de Aluminio: Para la cuantificación de Aluminio se eligió el método colorimétrico con eriocromo cianina R (ECR, *Figura 2*), dado que requiere el uso de instrumentación más sencilla disponible en el laboratorio ^[16].

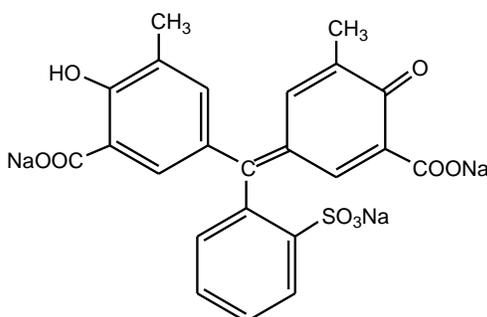
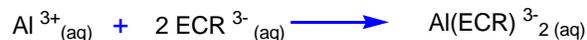


Figura 2. Estructura química del eriocromo cianina R (ECR).

El aluminio soluble, en presencia de una solución buffer (acetato de sodio) de pH 6, produce con el Eriocromo Cianina R un complejo de color naranja a rojo que presenta una máxima absorbancia a 530 nm, empleando una celda de 1 cm de recorrido de luz. La intensidad del color desarrollado depende de la concentración de aluminio, el tiempo de reacción, el pH, la temperatura, la alcalinidad y la concentración de otros iones presentes en la muestra.

La reacción (3) para la formación del complejo es:



Reacción 3. Formación del complejo Al-ECR, se forma al reaccionar una molécula de aluminio con dos de eriocromo cianina R. La intensidad del compuesto coloreado que puede ser naranja, rojo o morado depende de la concentración de aluminio en la muestra de agua.

3.14.2 Interferencias

- ✚ La presencia de fluoruros y polifosfatos puede llevar a lecturas bajas de aluminio. El ortofosfato interfiere si su concentración está por encima de los 10 mg/L, pero este no es el caso, ya que en las plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán (Tablazo, Tulcán y Palacé) la concentración está por debajo de 0,3 mg/L [7]. La concentración de fluoruros no es significativa para las muestras a analizar dado que en las plantas de tratamiento (Tablazo, Tulcán y Palacé) no se emplea la fluoración y, además en el proceso de floculación del agua a tratar con sulfato de aluminio se produce la precipitación del flúor. Esta es la razón por la cual en el agua potable la cantidad encontrada es < 0,11 mg/L.
- ✚ Las interferencias de hierro y manganeso, dos elementos de común ocurrencia en el agua, se eliminan por la adición de ácido ascórbico, ver reacción 4.



Reacción 4. Reducción del hierro (III) a hierro (II) por un agente reductor como el ácido ascórbico.

- ✚ Concentraciones de sulfato por encima de 2000 mg/L, aunque esta cantidad no es superada ni por el ácido sulfúrico 0,02 N (aporta alrededor de 961 mg/L) empleado en el procedimiento ni por las muestras de agua de las tres plantas de tratamiento que tienen una concentración < 20 mg/L (resultados reportados por laboratorio del Tablazo).
- ✚ La interferencia causada por la alcalinidad se elimina acidulando las muestras con H₂SO₄ 0,02 N justo detrás del punto de neutralización con naranja de metilo.

4. METODOLOGÍA

Los métodos analíticos estandarizados en este estudio comprenden: hierro total, aluminio y nitritos, aplicando la metodología establecida por el Estándar Métodos ^[16]. Cada uno de ellos será medido en muestras de agua tratada, proveniente de las plantas de potabilización del Acueducto de Popayán.

4.1 LOCALIZACIÓN

El presente trabajo se realizó en el laboratorio del Acueducto de Popayán ubicado en la planta de tratamiento El Tablazo (Popayán - Alto Cauca).

La recolección de muestras (agua potable) utilizadas para la estandarización de los métodos se llevó a cabo en los tanques de almacenamiento de las tres plantas de tratamiento (El Tablazo, Tulcán y Palacé) de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Popayán. La toma de muestras se hizo diariamente, dos veces por día, con tres réplicas por sitio de muestreo (cinco días consecutivos), tomando en forma aleatoria 1L por muestra.

4.2 PRE - ESTANDARIZACIÓN

La etapa de pre-estandarización contempla los siguientes aspectos:

- ✚ Se seleccionó el método analítico y se realizaron los procedimientos necesarios para la determinación de hierro total, aluminio y nitritos en la matriz agua a tratar, de acuerdo a los materiales y reactivos que existen en el Laboratorio del Acueducto de Popayán.
- ✚ Se realizó un inventario de equipos, reactivos necesarios para el proceso de estandarización (identificación, cantidad, calidad, pureza), del material de vidrio y demás, señalando las cantidades necesarias para lograr un procedimiento exitoso.
- ✚ Se verificó que cada uno de los equipos y el material de vidrio a utilizar estuvieran calibrados, es decir se revisaron los respectivos certificados de calibración.
- ✚ Se definieron los intervalos de determinación de hierro total, aluminio y nitritos para cada método teniendo en cuenta: protocolos, normas establecidas, ensayos preliminares realizados en el laboratorio y rangos de concentración esperados en las muestras de agua tratada.
- ✚ Se verificó el correcto funcionamiento de los equipos (espectrofotómetro visible, pHmetro, horno de secado, nevera, campana extractora, destilador, desionizador) y elementos del laboratorio (material de vidrio). En algunos casos mediante ensayos preliminares de acuerdo al protocolo de verificación y calibración para cada uno, en otros casos se emplearon los certificados.
- ✚ Se optimizaron las condiciones y parámetros instrumentales, incluyendo las curvas de calibración usadas para los analitos.
- ✚ Se creó un procedimiento para el lavado de material.
- ✚ Se diseñó un procedimiento detallado para la preparación de soluciones, estándares y muestras y análisis de las muestras en el espectrofotómetro visible.

4.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA NITRITOS

4.3.1 Lavado del material

Material de vidrio: Se debe lavar con jabón neutro, agua destilada y finalmente con el agua desionizada que se va emplear para el ensayo.

Recipientes para muestreo: Los frascos de nalgene se lavan con jabón neutro y agua destilada. Luego, se dejan en solución de HCl 1:1 por 12 horas, se enjuagan con agua destilada y finalmente con agua desionizada.

4.3.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras

Manipulación de las muestras: Antes de la toma de las muestras, se purgan los frascos con la muestra a analizar, se debe hacer la determinación tan pronto como sea posible para evitar la conversión bacteriana del NO_2^- en NO_3^- o NH_3 , máximo 1 o 2 días conservando a 4 °C.

4.3.3 Equipos y materiales

- ✚ Espectrofotómetro visible 1205 Único, longitud de onda 540 nm con cubeta de vidrio de 1 cm de paso óptico.
- ✚ Vidriería: vasos de precipitado, pipetas aforadas, bureta y balones aforados (50, 250 y 500 mL).
- ✚ Horno (105 °C).
- ✚ Balanza analítica
- ✚ Desecador

4.3.4 Reactivos

- ✚ **Reactivo colorante:** Preparar 250 mL de una solución de sulfanilamida al 1 %; en presencia de 25 mL de ácido fosfórico al 85 % y 0,2551 g de diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (98 % puro). La solución es estable durante un mes cuando se conserva en un frasco oscuro a 4 °C.

Nota: si durante la preparación o el almacenamiento del reactivo se llega a colorear (rosa), se debe descartar.

- ✚ **Solución madre de nitritos (250 mg/L de NO_2^- - N):** Pesar 0,6157 g de NaNO_2 (100 por ciento puro) previamente seco a 105 °C y disolver en agua desionizada, antes de aforar a 500 mL añadir la cantidad de NaOH (para evitar la descomposición del nitrito a ácido nitroso), que tome la punta de la espátula. Si se va a conservar se añade 0,5 mL de cloroformo (para prevenir el crecimiento bacteriano). Esta solución es estable durante 6 - 8 meses a 4 °C.
- ✚ **Solución patrón de nitrito (0,5 mg/L de NO_2^- - N):** Tomar con pipeta aforada 1 mL de solución madre de 250 mg/L de NO_2^- -N y transferir a balón de 500 mL con agua

desionizada y aforar. Prepárese diariamente y recuerde que la solución madre debe estar a temperatura ambiente.

4.3.5 Procedimiento

4.3.5.1 Elaboración de la curva de calibración de nitritos

- A partir de la solución patrón de 0,5 mg/L de NO_2^- -N, preparar 50 mL de soluciones patrón en el rango de 0,002 a 0,025 mg/L, tal como se muestra en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Curva de calibración de nitritos.

Número de patrón, P	mL de solución patrón de NO_2^- -N (0,5 mg/L)	Concentración, mg/L de NO_2^- -N
Blanco de reactivos	0,00	0,000
P1	0,20	0,002
P2	0,40	0,004
P3	0,80	0,008
P4	1,50	0,015
P5	2,00	0,020
P6	2,50	0,025

Nota: Antes de agregar la cantidad correspondiente de la solución de 0,5 mg/L de NO_2^- -N a cada balón de 50 mL, éste debe contener al menos 10 mL de agua desionizada.

- Agregar a cada balón 2 mL del reactivo colorante con pipeta aforada, aforar y mezclar inmediatamente.
- Reposar por 30 minutos.
- Transcurridos los 30 minutos, efectuar la lectura en el espectrofotómetro a 540 nm.
- Elaborar curva de calibración de N^- NO_2 , graficando la absorbancia en función de la concentración

4.3.5.2 Determinación de NO_2^- -N en muestras (ver *Figura 3*)

- Eliminación de los sólidos en suspensión:** Si la muestra contiene sólidos suspendidos, se filtra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm .
- Si el pH de la muestra no estuviera comprendido entre 5 y 9, ajustar a ese valor con HCl 1N o NH_4OH , según corresponda.
- Tomar 50 mL de muestra con pipeta aforada y agregar 2 mL de reactivo colorante con pipeta aforada, mezclar. Simultáneamente elaborar un blanco de muestra con agua desionizada.
- Reposar por 30 minutos.
- Transcurridos los 30 minutos, efectuar la lectura en el espectrofotómetro a 540 nm.
- Calcular la concentración de la muestra mediante interpolación de la Absorbancia obtenida en la curva de calibración.
- Para pasar la concentración encontrada en forma de nitrógeno a nitritos, se debe multiplicar el valor encontrado por 46 y dividir por 14.

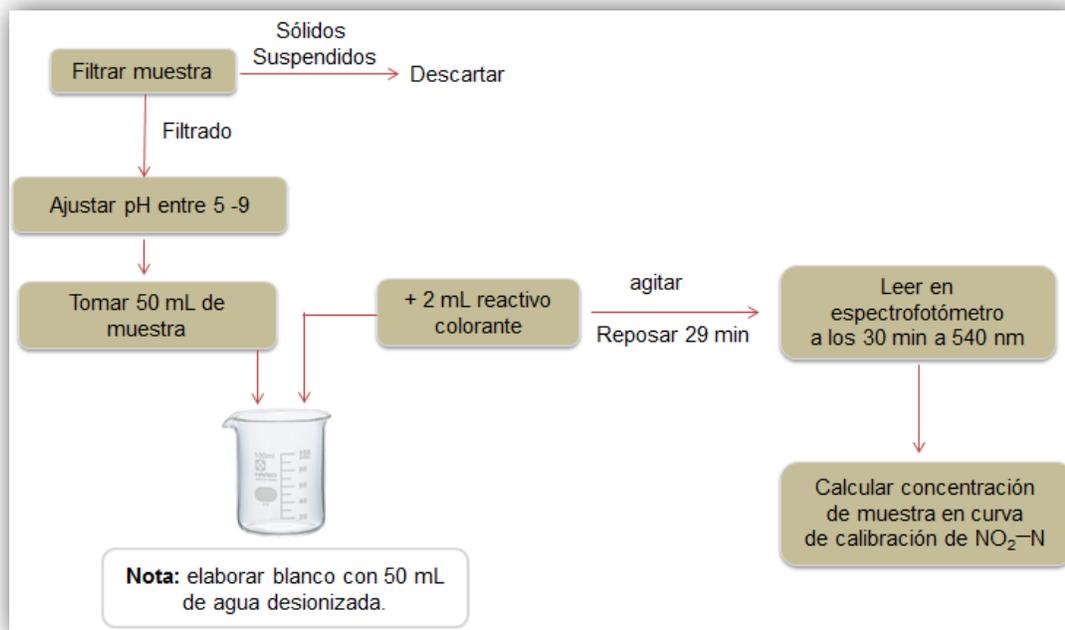


Figura 3. Diagrama de flujo para la determinación de NO_2^- -N en muestras de agua.

4.4 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA HIERRO TOTAL

4.4.1 Lavado del material

Material de vidrio: Lavar con jabón neutro y agua destilada. Luego, se dejan en solución de HCl 1:1 por 3 horas con el objeto de eliminar depósitos de óxido de hierro, posteriormente se enjuagan con abundante agua destilada y finalmente con agua desionizada.

Los erlenmeyer de 250 mL empleados para reducir el volumen de las muestras a analizar se deben lavar con HCl 1:1 a ebullición durante 30 minutos para asegurar su limpieza.

Recipientes para muestreo: Los frascos de nalgene se lavan con jabón neutro y agua destilada. Luego, se dejan en solución de HCl 1:1 por 12 horas, se enjuagan con agua destilada. Finalmente, se sumergen por 12 horas en HNO_3 1:1, se enjuagan con agua destilada y desionizada. Para mayor precisión en el análisis, se recomienda usar frascos de color ambar ya que el hierro es fotosensible.

4.4.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras

Manipulación de las muestras: Antes de la toma de las muestras, purgar los frascos con la muestra a analizar y examínese tan pronto como sea posible (El hierro puede adherirse a las paredes del recipiente de muestra). De lo contrario utilizar la conservación ácida.

4.4.3 Equipos y materiales

- ✚ Espectrofotómetro visible 1205 Único, longitud de onda 510 nm con cubeta de vidrio de 1 cm de paso óptico.
- ✚ Vidriería: vasos de precipitado, bureta, pipetas aforadas y matraces aforados (100, 250, 500 y 1000 mL).
- ✚ Balanza analítica

4.4.4 Reactivos

- ✚ **Solución de hidroxilamina:** Preparar una solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), al 10 % en agua desionizada. *Solución estable durante varios meses.*
- ✚ **Solución tampón (reguladora) de acetato de amonio:** Disolver 255,10 g de acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$, 98 %) en 150 mL de agua desionizada. Añadir 700 mL de ácido acético glacial, homogenizar. *Solución estable conservándose a 4 °C, y herméticamente tapada. Antes de su uso llevar a temperatura ambiente.*
- ✚ **Solución de O-fenantrolina:** Disolver 0,1005 g de 1-10 fenantrolina monohidratada (99,5 %) en 80 mL de agua desionizada a 80 °C, agitando con varilla de vidrio. (Descartar la solución si se oscurece). Dejar enfriar a temperatura ambiente y transferir a un matraz aforado de 100 mL completando el volumen restante con agua desionizada. *Solución estable durante varios meses.*
- ✚ **Permanganato de potasio 0,1 N:** Disolver 0,1588 g de KMnO_4 (99,5 %) en agua desionizada y aforar a 50 mL.
- ✚ **Solución de hierro de reserva (200 mg/L):** Disolver 0,7036 g de sulfato amónico ferroso ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,8 %) en 35 mL de una solución de H_2SO_4 (1:2,5). Añadir gota a gota KMnO_4 0.1 N hasta que persista un color rosa pálido. Transferir contenido a un balón aforado de 500 mL y aforar con agua desionizada. *Solución estable durante varios meses si se almacena en frasco de nalgene ambar.*
- ✚ **Solución de hierro patrón (10 mg/L):** Con una pipeta aforada, tomar 25 mL de la solución de hierro de reserva (200 mg/L) y transferir a balón aforado de 500 mL que contiene agua desionizada y completar hasta el aforo. Esta solución debe prepararse diariamente para su uso.

4.4.5 Procedimiento

4.4.5.1 Elaboración de la curva de calibración de hierro total

- ✚ Preparar la curva de calibración en balones de 100 mL en el rango de 0,05 a 0,5 mg/L de Fe^{2+} de la forma como se muestra en la *Tabla 6*. Antes de agregar la cantidad de la solución de 10 mg/L de Fe^{2+} a cada balón, éste debe contener al menos 10 mL de agua desionizada.

Tabla 6. Curva de calibración de hierro (II).

Número de patrón, P	mL de solución patrón de Fe ²⁺ (10 mg/L)	Concentración, mg/L de Fe ²⁺
Blanco de reactivos	0,00	0,00
P1	0,50	0,05
P2	1,00	0,10
P3	2,00	0,20
P4	3,00	0,30
P5	4,00	0,40
P6	5,00	0,50

- ✚ Agregar a cada balón 1 mL de hidroxilamina, agitar.
- ✚ Añadir 10 mL de solución reguladora de acetato de amonio, agitar.
- ✚ Adicionar 2 mL de solución de fenantrolina, aforar con agua desionizada y homogeneizar al instante.
- ✚ Reposar por 15 minutos
- ✚ Una vez transcurrido este tiempo, efectuar inmediatamente la lectura en el espectrofotómetro a 510 nm,
- ✚ Elaborar la curva de calibración graficando absorbancia en función de concentración de Hierro total.

4.4.5.2 Determinación de hierro total en muestras (ver Figura 4)

- ✚ En un erlenmeyer de 250 mL se agrega 50 mL de muestra. Simultáneamente preparar un blanco de muestra con agua desionizada (ver diagrama de flujo: a).
- ✚ Agregar 2 mL de ácido clorhídrico concentrado, 1 mL de solución de hidroxilamina (ver diagrama de flujo: b y c).
- ✚ Colocar erlenmeyer sobre plancha de calentamiento y calentar hasta ebullición moderada para reducir su volumen a 15 o 20 mL aproximadamente (ver diagrama de flujo: d). Enfriar a temperatura ambiente y transferir a balón aforado de 100 mL realizando varios lavados con agua desionizada sin sobrepasar los 75 mL.
- ✚ Añadir 10 mL de solución tampón de acetato de amonio, agitar (ver diagrama de flujo: e).
- ✚ Adicionar 2 mL de solución de fenantrolina (ver diagrama de flujo: f) y aforar con agua desionizada, tapar y mezclar.
- ✚ Reposar por 15 minutos para que se desarrolle completamente el color.
- ✚ Una vez transcurrido este tiempo, realizar la lectura espectrofotométrica a 510 nm, llevando el equipo a cero de absorbancia con el blanco de muestra
- ✚ Calcular la concentración de la muestra como se muestra en la ecuación (26) (ver diagrama de flujo: g)

$$mg/L Fe^{2+} = D \times \frac{F}{E} \quad (26)$$

Donde, D : concentración de la muestra hallada por interpolación en la recta. F : volumen final al que se aforo la muestra, 100 mL en este caso. E : volumen de muestra empleado en el ensayo, 50 mL.

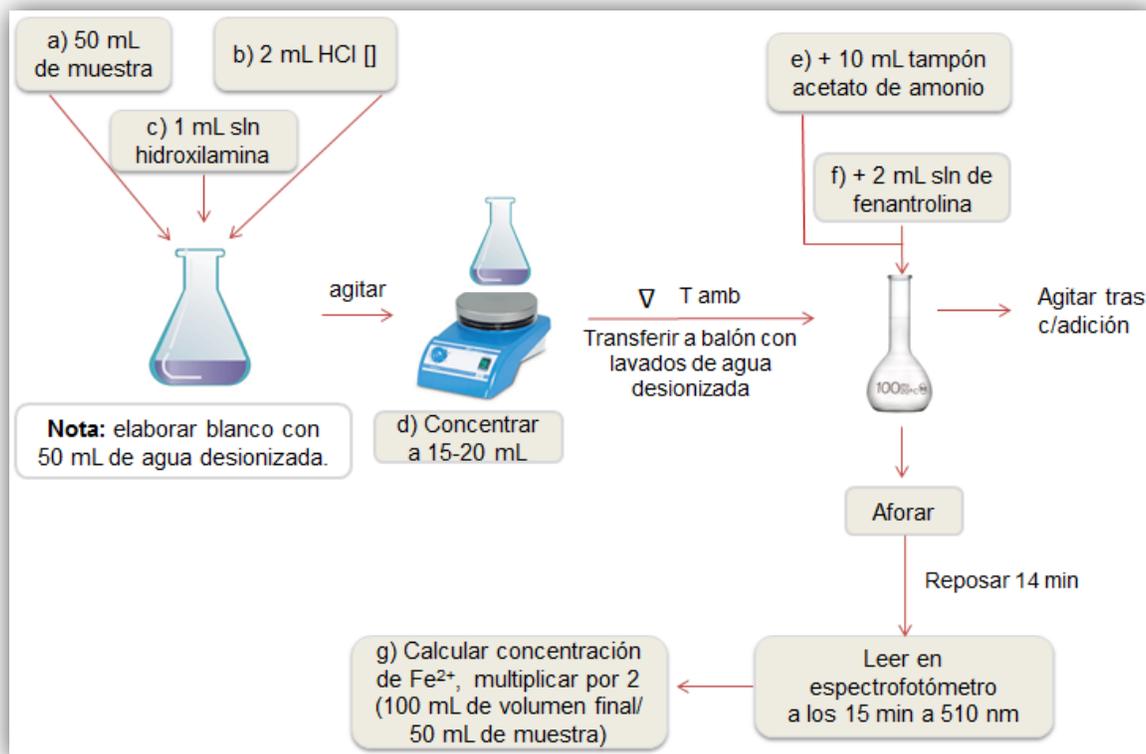


Figura 4. Diagrama de flujo para la determinación de hierro total en muestras de agua.

4.5 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA ALUMINIO

4.5.1 Lavado del material

Material de vidrio: Lavar con jabón neutro y agua destilada. Luego, se dejan en solución de HCl 1:1 por 6 horas y se enjuagan con abundante agua destilada y finalmente con el agua desionizada.

Recipientes para muestreo: Los frascos de nalgene se lavan con jabón neutro y agua destilada. Luego, se dejan en solución de HCl 1:1 por 12 horas, se enjuagan con agua destilada. Finalmente, se sumergen por 12 horas en HNO₃ 1:1, se enjuagan con agua destilada y desionizada.

4.5.2 Recolección, preservación y almacenaje de muestras

Manipulación de las muestras: Antes de la toma de las muestras, purgar los frascos con la muestra a analizar y hacer la determinación tan pronto como sea posible. De lo contrario utilizar la conservación ácida.

4.5.3 Equipos y materiales

- ✚ Espectrofotómetro visible 1205 Único, longitud de onda 530 nm con cubeta de vidrio de 1 cm de paso óptico.
- ✚ Vidriería: vasos de precipitado, bureta, pipetas aforadas y matraces aforados (50, 100, 200, 250, 500 y 1000 mL).
- ✚ Balanza analítica

4.5.4 Reactivos

- ✚ **Solución patrón de aluminio de 5 mg/L:** Tomar 1 mL de una solución estándar de aluminio de 1000 mg/L marca Merck ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) transferir a balón aforado de 200 mL que contiene agua desionizada y completar hasta el enrase. Transferir a frasco de nalgene. Prepárese diariamente para su uso.
- ✚ **Solución de H_2SO_4 0,02 N:** Transferir 0,54 mL de H_2SO_4 al 98 % (0,56 mL si está al 95-97 %) a balón aforado de 1 L y completar hasta el enrase con agua desionizada.
- ✚ **Solución de ácido ascórbico:** Disolver 0,1002 g de ácido ascórbico (99,8 %) en agua desionizada y aforar a 100 mL. Preparar diariamente para su uso y proteger de la luz.
- ✚ **Ácido acético 1 N:** Transferir 14,34 mL de ácido acético glacial (99,7 %) a balón aforado de 250 mL y completar hasta el enrase con agua desionizada.
- ✚ **Solución tampón:** Disolver 68 g de acetato de sodio trihidratado ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100%) en agua desionizada, añadir 20 mL de ácido acético 1 N y aforar a 500 mL con agua desionizada. *Solución estable conservándose a 4 °C, y herméticamente tapada. Antes de su uso llevar a temperatura ambiente.*
- ✚ **Solución de tinción de reserva, eriocromo cianina R (Merck):** Disolver 0,3 g de eriocromo cianina R (ECR) en 50 mL de agua desionizada. Ajustar el pH a 2,9 con ácido acético 1:1. Aforar a 100 mL y mezclar. La solución es estable por 1 año.
- ✚ **Solución de tinción de trabajo:** Con una pipeta aforada, medir 25 mL de la solución de tinción de reserva de ECR y transferir a balón aforado de 250 mL y completar hasta el enrase con agua desionizada. La solución es estable por 6 meses.
- ✚ **Solución indicadora de naranja de metilo al 0,1 %:** Disolver 0,1 g de naranja de metilo en agua desionizada y aforar a 100 mL.

4.5.5 Procedimiento

4.5.5.1 Elaboración de la curva de calibración de aluminio

- ✚ Empleando la solución patrón de aluminio de 5 mg/L, preparar una serie de patrones en el rango de 0,02 a 0,15 mg/L de Al^{3+} en balones aforados de 50 mL que contienen 10 mL de agua desionizada en la forma como se muestra en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Curva de calibración de aluminio (III).

Número de patrón, P	mL de solución patrón de Al ³⁺ (5 mg/L)	Concentración, mg/L de Al ³⁺
Blanco de reactivos	0,00	0,00
P1	0,20	0,02
P2	0,40	0,04
P3	0,60	0,06
P4	0,80	0,08
P5	1,20	0,12
P6	1,50	0,15

- ✚ Agregar a cada patrón 1 mL de H₂SO₄ 0,02 N, mezclar.
- ✚ Añadir 1 mL de solución de ácido ascórbico, agitar.
- ✚ Adicionar 10 mL de solución tampón, mezclar.
- ✚ Agregar con pipeta aforada 5 mL de solución de tinción de trabajo y aforar con agua desionizada y homogeneizar al instante.
- ✚ Reposar por 10 minutos.
- ✚ Una vez transcurrido este tiempo, efectuar inmediatamente la lectura en el espectrofotómetro a 530 nm, llevando el equipo a cero de absorbancia con el blanco de reactivos
- ✚ Elaborar curva de calibración de Aluminio graficando absorbancia en función de la concentración.

Nota: para preparar cada patrón se recomienda renovar la solución patrón de aluminio de 5 mg/L de la bureta de vidrio y realizar inmediatamente todo el procedimiento indicado.

4.5.5.2 Determinación de aluminio en muestras (ver Figura 5)

- ✚ Medir 25 mL de muestra de agua a temperatura ambiente, adicionar 1 gota de naranja de metilo al 0,1%, homogenizar (ver diagrama de flujo: 1.a y 1.b).
- ✚ Valorar con H₂SO₄ 0,02 N hasta un color rosa tenue. Anotar volumen y descartar muestra (1.c).
- ✚ Medir nuevamente 25 mL de muestra de agua y añadir la misma cantidad de H₂SO₄ 0,02 N empleado en la titulación anterior más un mililitro de esta misma solución, agitar (ver diagrama de flujo: 2.a y 2.b).
- ✚ Añadir 1 mL de ácido ascórbico y agitar, 10 mL de solución tampón, homogenizar y 5 mL de solución de tinción de trabajo y aforar al instante con agua desionizada (2.c, 2.d y 2.e).

Simultáneamente preparar un blanco de muestra con agua desionizada siguiendo el mismo procedimiento para la muestra.

- ✚ Reposar por 10 minutos.
- ✚ Efectuar la lectura en el espectrofotómetro a 530 nm, llevando el equipo a cero de absorbancia con el blanco de muestra
- ✚ Calcular la concentración de la muestra como se muestra en la ecuación (27).

$$mg/L Al^{3+} = D \times \frac{F}{E} \quad (27)$$

Donde, D : concentración de la muestra hallada por interpolación en la recta. F : volumen final al que se aforo la muestra, 50 mL en este caso. E : volumen de muestra empleado en el ensayo, 25 mL

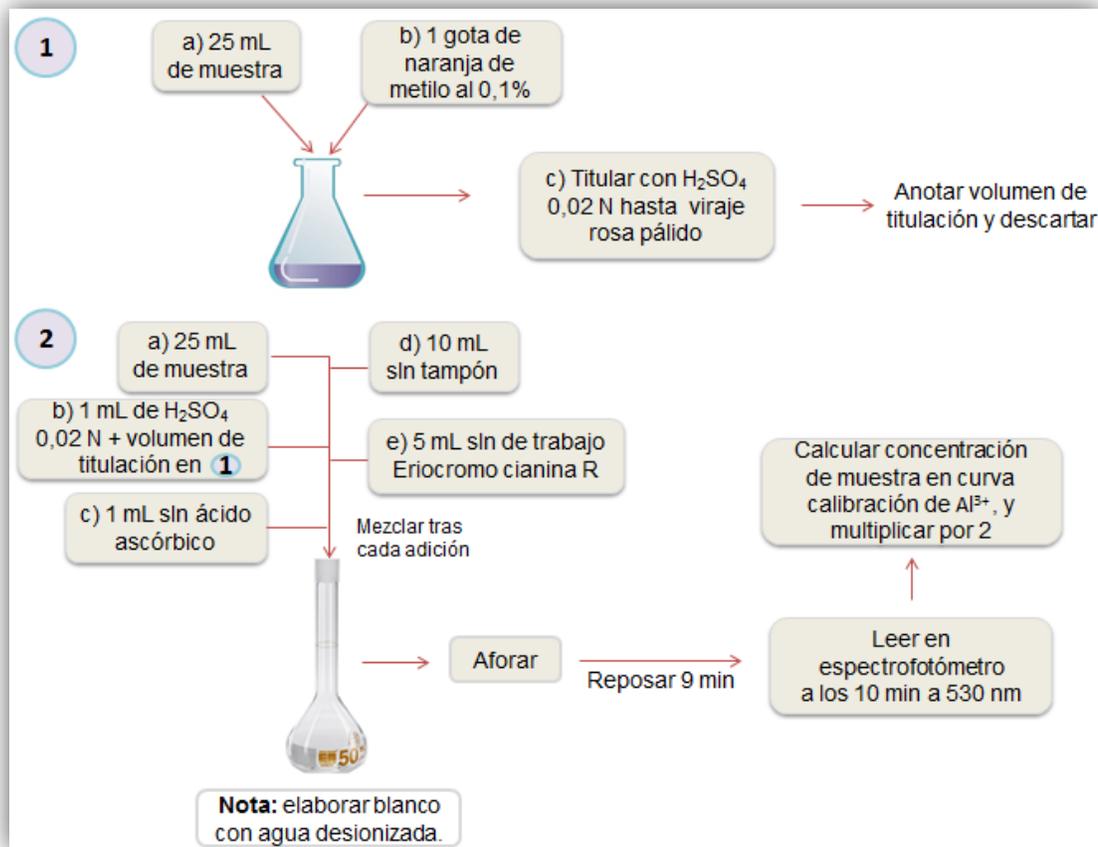


Figura 5. Diagrama de flujo para la determinación de aluminio en muestras de agua.

Nota aclaratoria: En caso de que el método se quiera aplicar en el análisis de agua cruda, se recomienda realizar un blanco, pero con la misma muestra a analizar para así compensar las interferencias de color y turbiedad. En este caso, a 25 mL de muestra adicionar 1 mL de H_2SO_4 0,02 N más el empleado en la volumetría (para eliminar alcalinidad), agitar. Luego, agregar 1 mL de solución de EDTA 0,01 M, mezclar; 1 mL de solución de ácido ascórbico; 10 mL del tampón y por último 5 mL de la solución de trabajo. Ajustar el equipo a cero de absorbancia con el blanco de muestra descrito.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 VALIDACIÓN DEL SISTEMA INSTRUMENTAL

El sistema instrumental empleado para la determinación de aluminio, hierro total y nitritos fue un espectrofotómetro visible 1205 Único ubicado en el laboratorio de la empresa de Acueducto y Alcantarillado de Popayán S.A. E.S.P. Se realizó un barrido espectral para determinar la longitud de onda de máxima absorción y se encontró que para Fe, Al y N-NO_2^- es de 510, 530 y 540 nm, respectivamente (Ver *Figura 6*).

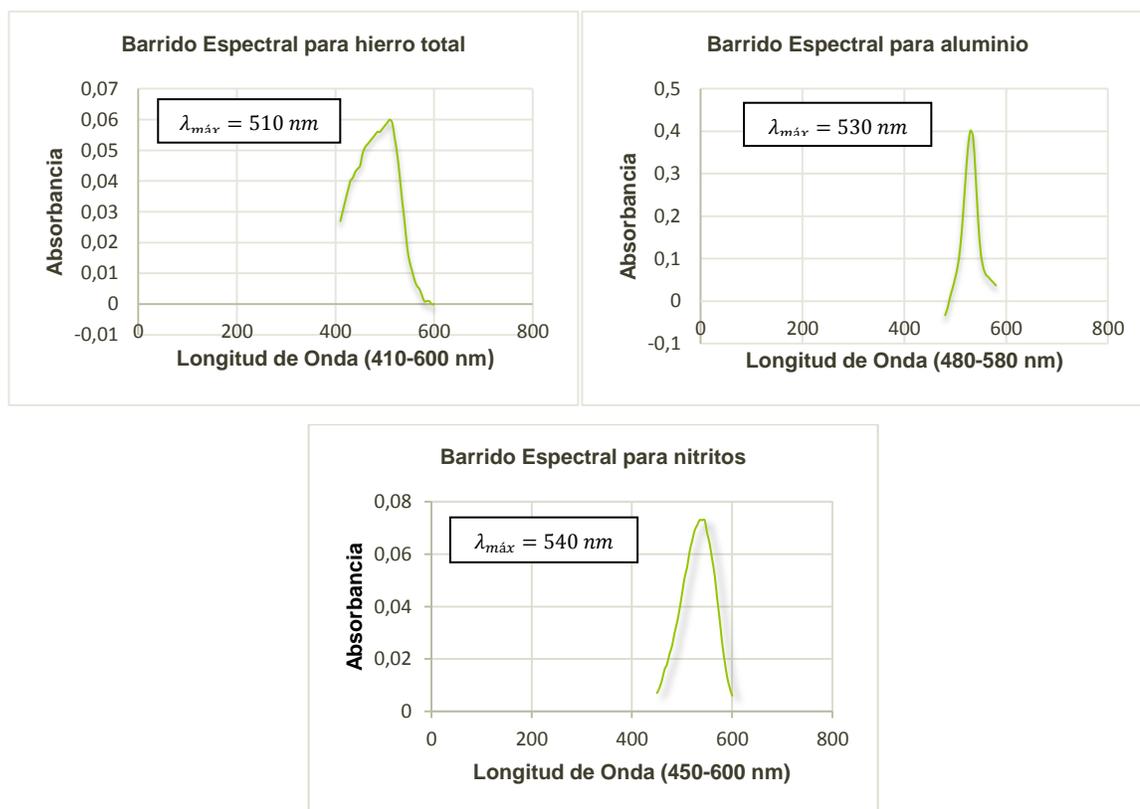


Figura 6. Espectro de absorción de hierro total, aluminio y nitritos. Los patrones empleados para Fe, Al y NO_2^- fueron de 0,30, 0,15 y 0,025 mg/L, respectivamente.

Se determinó el rango lineal para aluminio, hierro total y nitritos, *Tabla 8*, empleando la metodología descrita, para ello se prepararon curvas de calibración por triplicado durante varios días (diferente a las de los demás ensayos presentados en el documento).

Tabla 8. Rango lineal para Al, Fe total y NO_2^- en espectrofotómetro visible 1205 Único.

Método	Rango lineal (mg/L)
Aluminio	0,020 – 0,150
Hierro total	0,050 – 0,500
Nitritos	0,002 – 0,025

La linealidad, precisión en términos de precisión intermedia y límites críticos se evaluaron aplicando pruebas estadísticas como t de student y análisis de varianza (ANOVA) proporcionadas por el software estadístico SPSS (Versión 20).

5.1.1 Linealidad instrumental

Se evaluaron 6 niveles de concentración durante 5 días diferentes para aluminio, hierro total y nitritos. Se preparó una curva de calibración por día, la cual se sometió a la metodología descrita en el apartado 4. Los resultados se presentan en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Resultados para evaluar la linealidad instrumental de aluminio, hierro total y nitritos.

	Nivel concentración, mg/L	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Aluminio ($\lambda = 530$ nm)	0,02	0,032	0,034	0,031	0,033	0,032
	0,04	0,081	0,080	0,082	0,080	0,080
	0,06	0,131	0,137	0,135	0,135	0,131
	0,08	0,184	0,188	0,185	0,186	0,184
	0,12	0,283	0,288	0,283	0,285	0,282
	0,15	0,361	0,359	0,355	0,358	0,359
Hierro total ($\lambda = 510$ nm)	0,05	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
	0,10	0,020	0,021	0,020	0,020	0,020
	0,20	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040
	0,30	0,060	0,060	0,061	0,060	0,060
	0,40	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080
	0,50	0,100	0,100	0,100	0,100	0,101
Nitritos ($\lambda = 540$ nm)	0,002	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007
	0,004	0,013	0,012	0,012	0,012	0,012
	0,008	0,025	0,024	0,023	0,023	0,025
	0,015	0,046	0,045	0,044	0,044	0,046
	0,020	0,060	0,059	0,060	0,059	0,061
	0,025	0,075	0,073	0,074	0,073	0,075

Para la evaluación estadística de los datos presentados en la *Tabla 9* inicialmente se aplicó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk en función del día y el nivel de concentración. Como hipótesis nula, H_0 se planteó: “el conjunto de datos siguen una distribución normal” y como hipótesis alternativa, H_a : “no siguen una distribución normal”. Según los resultados consignados en la *Tabla 10* en función del día, los resultados para el análisis de aluminio, hierro total y nitritos provienen de una población con distribución normal ($p > 0,05$). Por tanto, se acepta la hipótesis nula y se aplican pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico. En cuanto a la variable nivel de concentración (*Tabla 11*), se observa que los datos para el estudio de aluminio y nitritos (en su mayoría) se ajustan a la normalidad y requieren de pruebas paramétricas. No obstante, en el caso del hierro se debe rechazar la hipótesis nula y aceptar la alternativa, ($p < 0,05$) (*Tabla 11*). En este caso se realizan pruebas No paramétricas.

Tabla 10. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y nitritos en función del Día.

Día de Medida	gl	Aluminio		Hierro total		Nitritos	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	6	0,961	0,830	0,961	0,830	0,945	0,703
2	6	0,961	0,825	0,964	0,852	0,939	0,652
3	6	0,965	0,857	0,961	0,826	0,935	0,623
4	6	0,962	0,832	0,961	0,830	0,937	0,633
5	6	0,961	0,831	0,962	0,837	0,934	0,614

gl: grados de libertad.

Tabla 11. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y Nitritos en función del Nivel de concentración.

Nivel de Concentración	Aluminio			Hierro total			Nitritos		
	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl
1	0,961	0,814	5	-	-	-	0,552	0,000	5
2	0,771	0,046	5	0,552	0,000	5	0,552	0,000	5
3	0,852	0,201	5	-	-	-	0,821	0,119	5
4	0,881	0,314	5	0,552	0,000	5	0,821	0,119	5
5	0,877	0,294	5	-	-	-	0,881	0,314	5
6	0,932	0,607	5	0,552	0,000	5	0,821	0,119	5

La prueba de ANOVA para los valores de absorbancia de los diferentes niveles de concentración en función del día, (Tabla 12) demuestra que no existe diferencia significativa entre los valores de absorbancia de aluminio, hierro total y nitritos ($p > 0,05$) en función del día y se concluye que la absorbancia de cada concentración no presenta variación con el tiempo y por tanto, se establece que las metodologías aplicadas son reproducibles.

Tabla 12. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del día para los diferentes niveles de concentración para aluminio, hierro total y nitritos.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,001	1,000
	Intra-grupos	0,383	25	0,015		
	total	0,383	29			
Hierro total	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,000	1,000
	Intra-grupos	0,030	25	0,001		
	Total	0,030	29			
Nitritos	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,004	1,000
	Intra-grupos	0,018	25	0,001		
	total	0,018	29			

La prueba de ANOVA para saber si existen diferencias significativas entre los valores de absorbancia en función del nivel de concentración de aluminio y nitritos (*Tabla 13*) expresan como era de esperarse que si difieren significativamente. La prueba de Tukey para aluminio y nitritos (*Tabla 14*) indica seis grupos en donde cada absorbancia es significativamente diferente. El incremento en el valor de la concentración produce un aumento significativo en el valor de absorbancia, demostrando que ésta es directamente proporcional a la concentración, correlación que se comprueba con la prueba de Pearson (*Tabla 15*) en donde se encuentra que la Sig = 0,000 y el coeficiente de 1,000** para aluminio y nitritos es altamente significativo y corresponde a una relación lineal.

Tabla 13. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función de los niveles de concentración para aluminio y nitritos.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Inter-grupos	0,383	5	0,077	20312,234	0,000
	Intra-grupos	0,000	24	0,000		
	total	0,383	29			
Nitritos	Inter-grupos	0,018	5	0,004	5393,288	0,000
	Intra-grupos	0,000	24	0,000		
	total	0,018	29			

Tabla 14. Prueba de Tukey^a entre nivel de concentración y absorbancia para aluminio y nitritos.

		Subconjunto para alfa = 0,05						
Nivel de Concentración		N	1	2	3	4	5	6
Aluminio	0,02	5	0,0324					
	0,04	5		0,0806				
	0,06	5			0,1338			
	0,08	5				0,1854		
	0,12	5					0,2842	
	0,15	5						0,3584
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Nitritos	0,002	5	0,0062					
	0,004	5		0,0122				
	0,008	5			0,0240			
	0,015	5				0,0450		
	0,020	5					0,0598	
	0,025	5						0,0740
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 5,000.

Tabla 15. Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson para aluminio y nitritos.

Correlaciones		Aluminio		Nitritos	
		Abs.	Nivel Conc.	Abs.	Nivel Conc.
Abs	Correlación de Pearson	1,000	1,000**	1,000	1,000**
	Sig. (bilateral)		0,000		0,000
	N	30	30	30	30
Nivel Conc.	Correlación de Pearson	1,000**	1,000	1,000**	1,000
	Sig. (bilateral)	0,000		0,000	
	N	30	30	30	30

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral). Abs.: absorbancia; Conc.: concentración.

En el caso del hierro total, los datos no se ajustan a la normalidad y por tanto se aplica la prueba de Kruskal-Wallis (*Tabla 16*) encontrándose igualmente diferencia significativa en los valores de absorbancia de las diferentes concentraciones en función del nivel de concentración.

Tabla 16. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la absorbancia en función del nivel de concentración de hierro total.

Hierro total	Absorbancia
Chi-cuadrado	28,802
gl	5
Sig. Asintót.	0,000

Variable de agrupación: Nivel de concentración

Las pruebas de U de Mann-Whitney, *Tabla 17*, para los diferentes valores de absorbancia con cada concentración también demuestran que existe diferencia altamente significativa (para todos los casos $p < 0,05$), y la tabla de medias, *Tabla 18*, comprueba que el incremento en el valor de concentración de hierro produce incrementos significativos en el valor de absorbancia, correlación que se comprueba con la prueba de Spearman (*Tabla 19*) con un alto coeficiente de correlación y altamente significativo (0,997**).

Tabla 17. Prueba de Mann-Whitney para evaluar la absorbancia de hierro total en función del Nivel de concentración.

Nivel de Concentración	Sig. Asintót. (bilateral)	Nivel de Concentración	Sig. Asintót. (bilateral)
0,05 y 0,10	0,004	0,10 y 0,50	0,005
0,05 y 0,20	0,003	0,20 y 0,30	0,004
0,05 y 0,30	0,004	0,20 y 0,40	0,003
0,05 y 0,40	0,003	0,20 y 0,50	0,004
0,05 y 0,50	0,004	0,30 y 0,40	0,004
0,10 y 0,20	0,004	0,30 y 0,50	0,005
0,10 y 0,30	0,005	0,40 y 0,50	0,004
0,10 y 0,40	0,004		

Variable de agrupación: Nivel de concentración de hierro total.

Tabla 18. Informe de Medias para la absorbancia de hierro total por nivel de concentración.

Nivel de Concentración	Media	N	Desv. típ.
0,05	0,010	5	0,0000
0,10	0,020	5	0,0004
0,20	0,040	5	0,0000
0,30	0,060	5	0,0004
0,40	0,080	5	0,0000
0,50	0,100	5	0,0004
Total	0,052	30	0,0324

Tabla 19. Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Rho de Spearman para hierro.

Correlaciones		Hierro total	
		Absorbancia	Nivel de Concentración
Absorbancia	Coefficiente de Correlación	1,000	0,997**
	Sig. (bilateral)	-	0,000
	N	30	30
Nivel de concentración	Coefficiente de Correlación	0,997**	1,000
	Sig. (bilateral)	0,000	-
	N	30	30

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

La tendencia de los datos presentados en la *Tabla 9* se estimó a través de un gráfico relacionando la absorbancia respecto a la concentración de aluminio, hierro total y nitritos. Estas gráficas (*Figura 7*) evidencian la tendencia lineal de los resultados, por lo que se aplicó el método de mínimos cuadrados para hallar una ecuación lineal que relaciona la cantidad (concentración) de Al, Fe y N-NO₂⁻ con la absorbancia. Los valores calculados para la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación y su correspondiente desviación estándar se ilustran en la *Tabla 20*.

Figura 7. Curvas de Calibración para evaluar la linealidad Instrumental de aluminio, hierro total y nitritos.

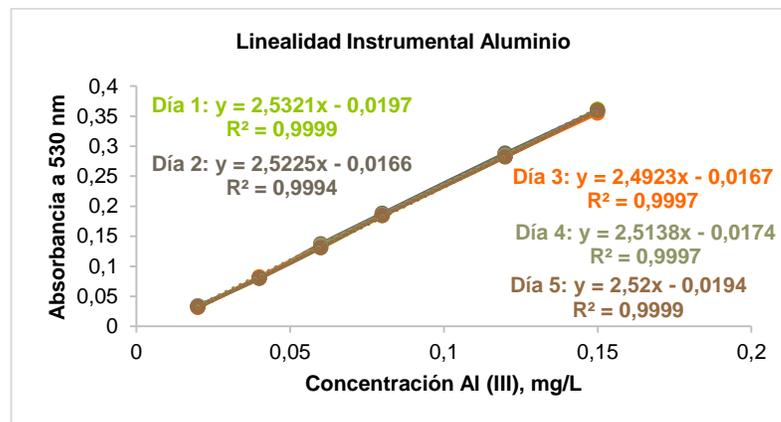


Figura 7. (Continuación)

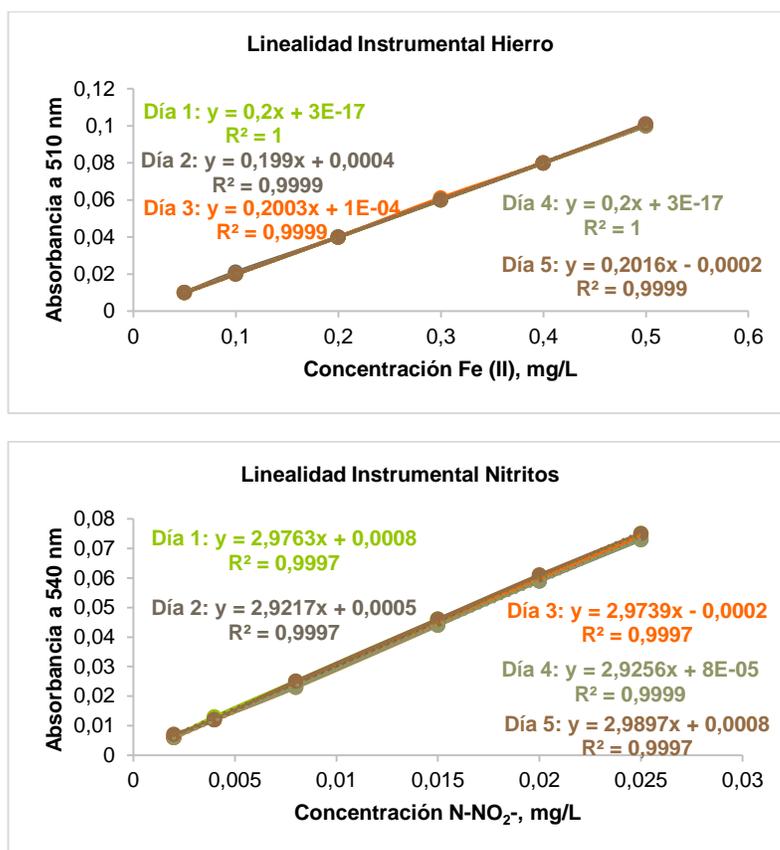


Tabla 20. Evaluación de la linealidad instrumental para determinar aluminio, hierro total y nitritos.

Parámetro	Símbolo	Aluminio	Hierro	Nitritos
Coefficiente de Correlación	r	0,9999	1,0000	0,9999
Pendiente	b	2,5161	0,2002	2,9574
Intercepto	a	-0,0180	0,0001	0,0004
Desviación Estándar para el Intercepto	S _a	0,0015	0,0002	0,0004
Desviación Estándar para la Pendiente	S _b	0,0149	0,0009	0,0315

Para la evaluación del coeficiente de correlación se sugiere la siguiente hipótesis nula: "No existe correlación entre x e y". No obstante, los coeficientes de correlación (Al y NO₂⁻ - N =1,000; Fe = 0,997) mostrados en las *Tablas 15 y 19* indican una fuerte asociación positiva entre la absorbancia y el nivel de concentración [31, 44]. Por lo tanto, la prueba es estadísticamente significativa (Sig. 0,000 < 0,01) y la hipótesis nula se rechaza.

En la estimación estadística de la pendiente (b) y el intercepto (a) de las curvas de calibración de Aluminio, Hierro y nitritos se tienen las siguientes hipótesis:

- ✚ H₀ pendiente: "b no es significativamente diferente de cero"
- ✚ H₀ intercepto: "a no es significativamente diferente de cero"

Al observar los resultados de la *Tabla 21* se aprecia que el valor-*p* para la pendiente de aluminio, hierro total y nitritos es 0,000 ($< 0,05$), razón por la cual se debe desaprobar la hipótesis nula, y concluir que la pendiente es significativamente diferente de cero. La interpretación anterior se puede aplicar para el intercepto en lo que se refiere al aluminio. Sin embargo, en el caso de hierro y nitritos se asume que el intercepto no es significativamente diferente de cero, ($p = 0,597$ y $0,140$, respectivamente), por lo cual la $H_{0\text{intercepto}}$ se debe aceptar.

Tabla 21. Resultados obtenidos en la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto.

Elemento	Variables	Coeficientes no Estandarizados		Coeficientes Tipificados	t	Sig.	Intervalo confianza de 95% para B	
		B	Error típ.	Beta			Límite inferior	Límite superior
Aluminio	b	-0,018	0,001		-21,676	0,000	-0,020	-0,016
	m	2,516	0,009	1,000	274,085	0,000	2,497	2,535
Hierro total	b	5,753E-05	0,000		0,534	0,597	0,000	0,000
	m	0,200	0,000	1,000	564,246	0,000	0,199	0,201
Nitritos	b	0,000	0,000		1,518	0,140	0,000	0,001
	m	2,957	0,017	1,000	170,969	0,000	2,922	2,993

b: intercepto de curva; m: pendiente de curva.

Adicionalmente, se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración de aluminio, hierro y nitritos. Para el caso de aluminio y nitritos se empleó el análisis de varianza (ANOVA, *Tabla 22*), mientras para hierro se usó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis (*Tabla 23*). La hipótesis nula planteada es: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 = 0$)”, y la hipótesis alternativa “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 \neq 0$)”. Al examinar los resultados en especial el valor de la significancia (0,000 para la curva de Al, Fe y $N-NO_2^-$) se tiene que este es menor a 0,05, motivo por el cual se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendo que existe regresión significativa en la curva de calibración.

Tabla 22. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración de aluminio y nitritos.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Regresión	0,382	1	0,382	75122,354	0,000 ^b
	Residual	0,000	28	0,000		
	Total	0,383	29			
Nitritos	Regresión	0,018	1	0,018	29230,495	0,000 ^b
	Residual	0,000	28	0,000		
	Total	0,018	29			

^aVariables dependiente: Absorbancia. ^bVariable predictora: (Constante), Nivel de Concentración

Tabla 23. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración de hierro total.

Hierro total	Absorbancia
Chi-cuadrado	28,802
gl	5
Sig. Asintót.	0,000

Variable de agrupación: Nivel de concentración.

Los resultados alcanzados en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad permiten concluir que los métodos instrumentales empleados son lineales en el rango de concentración propuesto, con un alto coeficiente de correlación equivalente 0,9999 para aluminio y nitritos, y de 1,000 para hierro total, cumpliendo así la ley de Beer.

5.1.2 Precisión Instrumental

La precisión instrumental se evaluó bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. En condiciones de repetibilidad se prepararon 5 curvas de calibración con 6 niveles de concentración las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones, mientras para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 5 curvas de calibración durante 5 días diferentes, una curva de calibración por día. Los resultados obtenidos para ambos casos se presentan en la *Tabla 24 y 25*.

Tabla 24. Curvas de calibración para aluminio, hierro total y nitritos en condiciones de repetibilidad.

	Nivel concentración, mg/L	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
Aluminio ($\lambda = 530$ nm)	0,02	0,031	0,030	0,031	0,031	0,030
	0,04	0,078	0,078	0,079	0,077	0,078
	0,06	0,127	0,130	0,127	0,131	0,128
	0,08	0,180	0,178	0,179	0,176	0,177
	0,12	0,283	0,283	0,280	0,279	0,278
	0,15	0,361	0,362	0,360	0,355	0,353
Hierro total ($\lambda = 510$ nm)	0,05	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010
	0,10	0,021	0,020	0,020	0,020	0,020
	0,20	0,040	0,040	0,040	0,040	0,041
	0,30	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
	0,40	0,081	0,080	0,079	0,080	0,080
	0,50	0,100	0,100	0,101	0,100	0,100
Nitritos ($\lambda = 540$ nm)	0,002	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
	0,004	0,012	0,012	0,012	0,013	0,012
	0,008	0,024	0,023	0,024	0,024	0,025
	0,015	0,045	0,044	0,044	0,046	0,045
	0,020	0,059	0,060	0,058	0,060	0,059
	0,025	0,073	0,074	0,074	0,074	0,074

Tabla 25. Curvas de calibración para Al, Fe total y nitritos en condiciones de precisión intermedia.

	Nivel concentración, mg/L	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Aluminio ($\lambda = 530$ nm)	0,02	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
	0,04	0,083	0,080	0,081	0,080	0,080
	0,06	0,128	0,132	0,136	0,137	0,131
	0,08	0,185	0,182	0,187	0,185	0,184
	0,12	0,281	0,287	0,287	0,283	0,283
	0,15	0,349	0,356	0,358	0,360	0,361
Hierro total ($\lambda = 510$ nm)	0,05	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
	0,10	0,020	0,020	0,021	0,020	0,020
	0,20	0,039	0,040	0,040	0,040	0,040
	0,30	0,060	0,058	0,059	0,060	0,060
	0,40	0,080	0,079	0,080	0,081	0,080
	0,50	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
Nitritos ($\lambda = 540$ nm)	0,002	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006
	0,004	0,012	0,012	0,011	0,011	0,012
	0,008	0,024	0,023	0,024	0,023	0,024
	0,015	0,045	0,044	0,045	0,046	0,045
	0,020	0,059	0,060	0,060	0,061	0,060
	0,025	0,074	0,074	0,074	0,076	0,075

Se determinó el coeficiente de variación, CV, a los valores de absorbancia correspondiente a cada nivel de concentración (ver *Tabla 26*), en términos de repetibilidad, estos CV son bajos, inferiores al 2 %, 4 % y 4,5 % para aluminio, nitritos y hierro, respectivamente. En términos de precisión intermedia igualmente los CV son bajos, inferiores al 3 % para hierro total y aluminio, mientras que para nitritos inferiores al 7 %, demostrando alta reproducibilidad y precisión en todos los caso. En cuanto a los nitritos el primer nivel de concentración es muy bajo, por eso su CV está en 6,67 %, sin embargo es aceptable.

Tabla 26. Precisión instrumental para aluminio, hierro total y nitritos en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.

	Nivel concentración, mg/L	Repetibilidad		Precisión Intermedia	
		Desviación estándar	% CV	Desviación estándar	% CV
Aluminio	0,02	0,0005	1,79	0,000	0,00
	0,04	0,0007	0,91	0,001	1,61
	0,06	0,0018	1,41	0,004	2,79
	0,08	0,0016	0,89	0,002	0,98
	0,12	0,0023	0,82	0,003	0,94
	0,15	0,0040	1,11	0,005	1,34
Hierro total	0,05	0,0004	4,38	0,0000	0,00
	0,10	0,0004	2,21	0,0004	2,21
	0,20	0,0004	1,11	0,0004	1,12
	0,30	0,0000	0,00	0,0009	1,51
	0,40	0,0007	0,88	0,0007	0,88
	0,50	0,0004	0,45	0,0000	0,00

Tabla 26. (Continuación)

	Nivel concentración, mg/L	Repetibilidad		Precisión Intermedia	
		Desviación estándar	% CV	Desviación estándar	% CV
Nitritos	0,002	0,0000	0,00	0,0004	6,67
	0,004	0,0004	3,67	0,0005	4,72
	0,008	0,0007	2,95	0,0005	2,32
	0,015	0,0008	1,87	0,0007	1,57
	0,020	0,0008	1,41	0,0007	1,18
	0,025	0,0004	0,61	0,0009	1,20

5.1.3 Determinación de Límites Críticos

La determinación teórica de los límites de detección y cuantificación para aluminio, hierro total y $\text{NO}_2\text{-N}$ se llevó a cabo preparando y analizando cinco curvas de calibración en un mismo día bajo las mismas condiciones (*Tabla 24*). La representación gráfica de estas curvas de calibración se observa en la *Figura 8*. La ecuación para cada una de las líneas de tendencia de estas curvas se calculó a través del método de mínimos cuadrados. Las ecuaciones resultantes constan de un intercepto y una pendiente, obteniendo un promedio de pendiente e intercepto y la desviación estándar con los cinco valores (*Tabla 27*). Finalmente, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) teóricos se obtuvieron con las ecuaciones 6 y 7, sus valores se muestran en la *Tabla 28*.

Tabla 27. Datos requeridos para el cálculo de los límites críticos (LOD y LOQ) de aluminio, hierro total y nitritos.

	Parámetro	Curva					Promedio	S
		1	2	3	4	5		
Aluminio	m	2,5520	2,5579	2,5324	2,4992	2,4902	2,5263	0,0306
	b	-0,0232	-0,0235	-0,0224	-0,0209	-0,0211	-0,0222	0,0012
Hierro total	m	0,1999	0,2000	0,2007	0,1986	0,1996	0,1998	0,0008
	b	0,0004	3E-17	-1E-4	0,0005	0,0003	0,0002	0,0003
Nitritos	m	2,9217	2,9739	2,9272	2,9565	2,9415	2,9442	0,0214
	b	0,0005	-2E-4	0,0002	0,0007	0,0006	0,0004	0,0004

S: desviación estándar; m: pendiente de curva; b: intercepto.

Figura 8. Curvas de Calibración para determinar los límites críticos de aluminio, hierro total y nitritos.

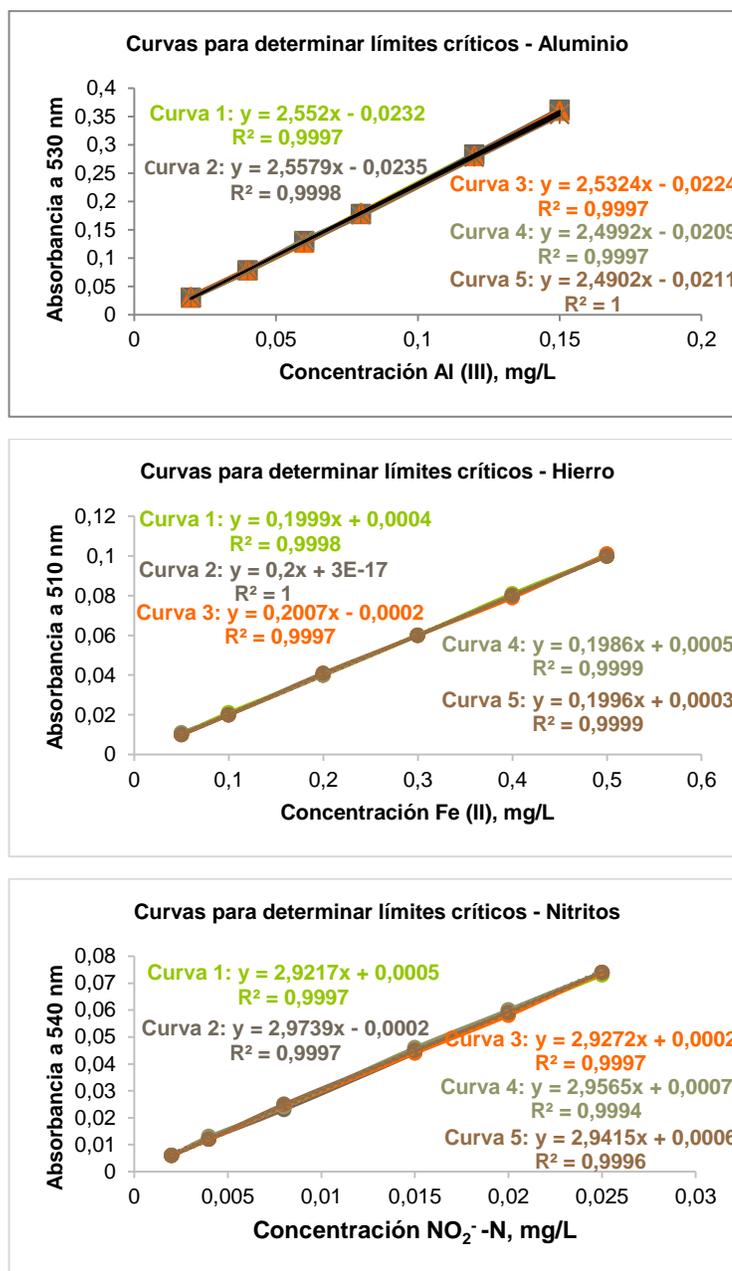


Tabla 28. Límites críticos teóricos para aluminio, hierro total y nitritos.

MÉTODO	LÍMITES CRÍTICOS (mg/L)	
	LOD	LOQ
Aluminio	0,001	0,005
Hierro total	0,005	0,015
Nitritos	0,0004	0,0014

En los tres casos se observa que los valores de LOQ son inferiores al primer nivel de concentración de cada curva de calibración.

Los límites críticos teóricos para aluminio, hierro total y nitritos se evaluaron en forma experimental preparando 5 réplicas de una solución al nivel de concentración del LOD y LOQ calculados. Estas soluciones se analizaron de acuerdo a la metodología descrita para cada método. Las absorbancias generadas por cada solución se promediaron e interpolaron en una curva de calibración preparada y analizada el mismo día, con estos resultados se halló la precisión y la exactitud al LOQ como se expone en la *Tabla 29*. Como se observa el sistema instrumental brinda una exactitud y precisión adecuadas al LOQ con coeficientes de variación de 0 % para hierro y nitritos. Para el aluminio el CV es menor al 3 %, aunque la exactitud en términos del porcentaje de rendimiento esta sobreestimado (140 %), probablemente, la concentración tan baja (< 0,02 mg/L de Al) produce incertidumbre en la medida por método colorimétrico, dada la inestabilidad del complejo en el tiempo.

Para el LOD se determinó si el sistema instrumental brinda alguna repuesta generando las absorbancias presentadas en la *Tabla 30*, como se aprecia el sistema instrumental es lo suficientemente sensible para detectar hierro y nitritos al LOD. El aluminio también es detectado a esta concentración.

Tabla 29. Resultados para la determinación experimental del LOQ de aluminio, hierro total y nitritos.

	Absorbancia	Concentración Promedio del LOQ experimental, mg/L	Desv. estándar	Concentración Promedio del LOQ teórico, mg/L	% CV	% R
Aluminio	0,004 0,005 0,004 0,005 0,004	0,007	0,0002	0,005	2,78	140,00
Hierro total	0,003 0,003 0,003 0,003 0,003	0,015	0,000	0,015	0,00	100,00
Nitritos	0,004 0,004 0,004 0,004 0,004	0,0014	0,000	0,0014	0,00	100,00

Tabla 30. Resultados para la determinación experimental del LOD de aluminio, hierro total y nitritos.

	Absorbancia	Concentración Promedio del LOD experimental, mg/L	Desv. estándar	Concentración Promedio del LOD teórico, mg/L	% CV
Aluminio	0,001 0,001 0,001 0,001 0,001	0,006	0,00	0,001	0,00
Hierro total	0,001 0,001 0,001 0,001 0,001	0,005	0,00	0,005	0,00
Nitritos	0,001 0,001 0,001 0,001 0,001	0,0004	0,00	0,0004	0,00

Los valores de los límites críticos determinados experimentalmente para hierro total y nitritos corresponden exactamente a los calculados mediante las fórmulas matemáticas, indicando una vez más que la metodología implementada para cada variable es adecuada. No obstante, en el caso del aluminio igual que en el caso del LOD no hay certeza para la determinación en concentraciones inferiores a 0,02 mg/L por método colorimétrico.

5.2 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Para la estandarización de la metodología se evaluaron los parámetros linealidad, exactitud y precisión.

5.2.1 Linealidad de la Metodología

Correspondiente o semejante a la linealidad instrumental. Se preparó 1 curva de calibración sometida a la metodología planteada para las muestras durante 5 días diferentes para la cuantificación de aluminio, hierro total y nitritos en las muestras de agua potable provenientes de las tres Plantas de Tratamiento del Acueducto y Alcantarillado de Popayán: Tablazo, Tulcán y Palacé. Los resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 31*.

Tabla 31. Curvas de calibración de aluminio, hierro total y nitritos para interpolar muestras de agua potable.

	Nivel concentración, mg/L	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Aluminio ($\lambda = 530$ nm)	0,02	0,033	0,034	0,034	0,034	0,032
	0,04	0,083	0,083	0,083	0,083	0,081
	0,06	0,134	0,135	0,134	0,133	0,136
	0,08	0,184	0,182	0,183	0,184	0,188
	0,12	0,286	0,282	0,284	0,287	0,287
	0,15	0,365	0,363	0,358	0,357	0,357
Hierro total ($\lambda = 510$ nm)	0,05	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010
	0,10	0,020	0,021	0,020	0,020	0,019
	0,20	0,040	0,041	0,039	0,039	0,040
	0,30	0,061	0,060	0,061	0,059	0,061
	0,40	0,080	0,080	0,080	0,079	0,081
	0,50	0,102	0,100	0,101	0,100	0,101
Nitritos ($\lambda = 540$ nm)	0,002	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006
	0,004	0,012	0,012	0,012	0,012	0,011
	0,008	0,025	0,023	0,024	0,024	0,024
	0,015	0,046	0,044	0,043	0,045	0,045
	0,020	0,060	0,060	0,060	0,061	0,059
	0,025	0,074	0,074	0,075	0,076	0,075

A los resultados de la *Tabla 31* se les aplicó la prueba de normalidad en función del día y el nivel de concentración, considerando la absorbancia como variable dependiente (*Tabla 32 y 33*). En ambos casos se observa que los datos se ajustan a la normalidad ($p > 0,05$), por tanto se aplican pruebas paramétricas de ANOVA con el fin de establecer si existen diferencias significativas en los valores de absorbancia en términos de linealidad de la metodología para hierro total, aluminio y nitrito.

Tabla 32. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y nitritos en función del Día.

Día de Medida	gl	Aluminio		Hierro total		Nitritos	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	6	0,961	0,828	0,965	0,860	0,935	0,623
2	6	0,962	0,835	0,966	0,862	0,941	0,669
3	6	0,961	0,826	0,960	0,820	0,938	0,647
4	6	0,959	0,810	0,962	0,835	0,988	0,646
5	6	0,963	0,842	0,957	0,796	0,935	0,622

Tabla 33. Prueba de normalidad para aluminio, hierro total y nitritos en función del Nivel de concentración.

Nivel de concentración	gl	Aluminio		Hierro total		Nitritos	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	5	0,771	0,046	0,552	0,000	0,552	0,000
2	5	0,552	0,000	0,883	0,325	0,552	0,000
3	5	0,961	0,814	0,881	0,314	0,883	0,325
4	5	0,860	0,228	0,771	0,046	0,961	0,814
5	5	0,871	0,272	0,883	0,325	0,883	0,325
6	5	0,817	0,111	0,881	0,314	0,881	0,314

Los valores de significancia ($p > 0.05$) de la *Tabla 34* indican que no existen diferencias significativas y se concluye que la absorbancia de cada concentración no presenta variación con el día, por lo que las metodologías aplicadas son reproducibles.

Tabla 34. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del día para los diferentes niveles de concentración de aluminio, hierro total y nitritos.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,000	1,000
	Intra-grupos	0,383	25	0,015		
	total	0,383	29			
Hierro total	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,001	1,000
	Intra-grupos	0,031	25	0,001		
	Total	0,031	29			
Nitritos	Inter-grupos	0,000	4	0,000	0,001	1,000
	Intra-grupos	0,019	25	0,001		
	total	0,019	29			

En cuanto a la variable nivel de concentración para los tres parámetros, la prueba de ANOVA (*Tabla 35*) muestra que los valores de absorbancia difieren significativamente ($p < 0,05$) para cada nivel de concentración. Aplicando la prueba de Duncan (*Tabla 36*) se determinó que existen 6 grupos, en donde la absorbancia difiere significativamente y es proporcional al nivel de concentración. Además, el coeficiente de correlación de Pearson (*Tabla 37*) altamente significativo ($1,000^{**}$ para aluminio, hierro y nitritos, con Sig = 0,000) confirma lo anterior y ratifica una relación lineal.

Tabla 35. ANOVA de un factor para evaluar la absorbancia en función del nivel de concentración de aluminio, hierro total y nitritos.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Inter-grupos	0,383	5	0,077	17136,348	0,000
	Intra-grupos	0,000	24	0,000		
	total	0,383	29			
Hierro total	Inter-grupos	0,031	5	0,006	10922,541	0,000
	Intra-grupos	0,000	24	0,000		
	Total	0,031	29			
Nitritos	Inter-grupos	0,019	5	0,004	6649,800	0,000
	Intra-grupos	0,000	24	0,000		
	total	0,019	29			

Tabla 36. Prueba de Duncan^a entre nivel de concentración y absorbancia para aluminio, hierro total y nitritos.

		Subconjunto para alfa = 0,05						
Nivel de Concentración		N	1	2	3	4	5	6
Aluminio	0,02	5	0,0334					
	0,04	5		0,0826				
	0,06	5			0,1344			
	0,08	5				0,1842		
	0,12	5					0,2852	
	0,15	5						0,3600
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Hierro total	0,05	5	0,0098					
	0,10	5		0,0200				
	0,20	5			0,0398			
	0,30	5				0,0604		
	0,40	5					0,0800	
	0,50	5						0,1008
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Nitritos	0,002	5	0,0062					
	0,004	5		0,0118				
	0,008	5			0,0240			
	0,015	5				0,0446		
	0,020	5					0,0600	
	0,025	5						0,0748
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 5

Tabla 37. Evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson para aluminio, hierro total y nitritos.

Correlaciones	Aluminio		Hierro total		Nitritos		
	Abs	Nivel de Conc.	Abs	Nivel de Conc.	Abs	Nivel de Conc.	
Absorbancia (Abs)	Correlación de Pearson	1,000	1,000**	1,000	1,000**	1,000	1,000**
	Sig. (bilateral)		0,000		0,000		0,000
	N	30	30	30	30	30	30
Nivel de concentración (Nivel Conc.)	Correlación de Pearson	1,000**	1,000	1,000**	1,000		1,000
	Sig. (bilateral)	0,000		0,000			
	N	30	30	30	30		30

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Se evaluó la tendencia utilizando un gráfico que relaciona la absorbancia en función de la concentración de hierro total, aluminio y nitritos, ver *Figura 9*. Por medio del método de mínimos cuadrados se halló una ecuación lineal para aluminio, hierro total y nitritos, los valores de la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación y su correspondiente desviación estándar se ilustran en la *Tabla 38*.

Al comparar los datos de la *Tabla 38* con los de la *Tabla 20*, se observa que los valores de la pendiente e intercepto son muy similares, comportamiento que era de esperarse.

Figura 9. Curvas de Calibración para evaluar la linealidad Instrumental de la metodología de aluminio, hierro total y nitritos.

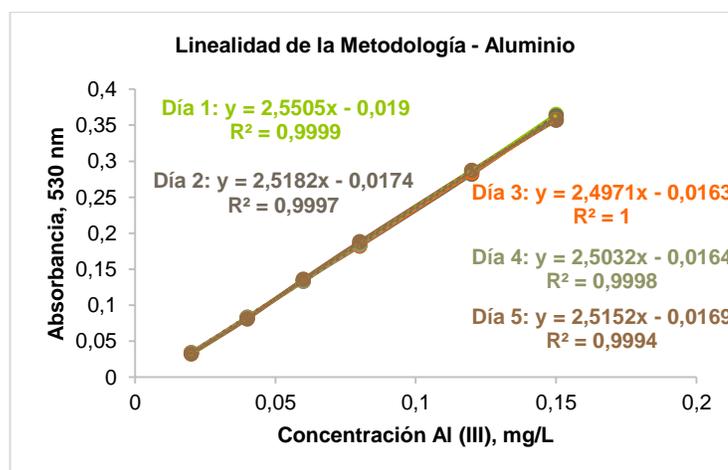


Figura 9. (Continuación)

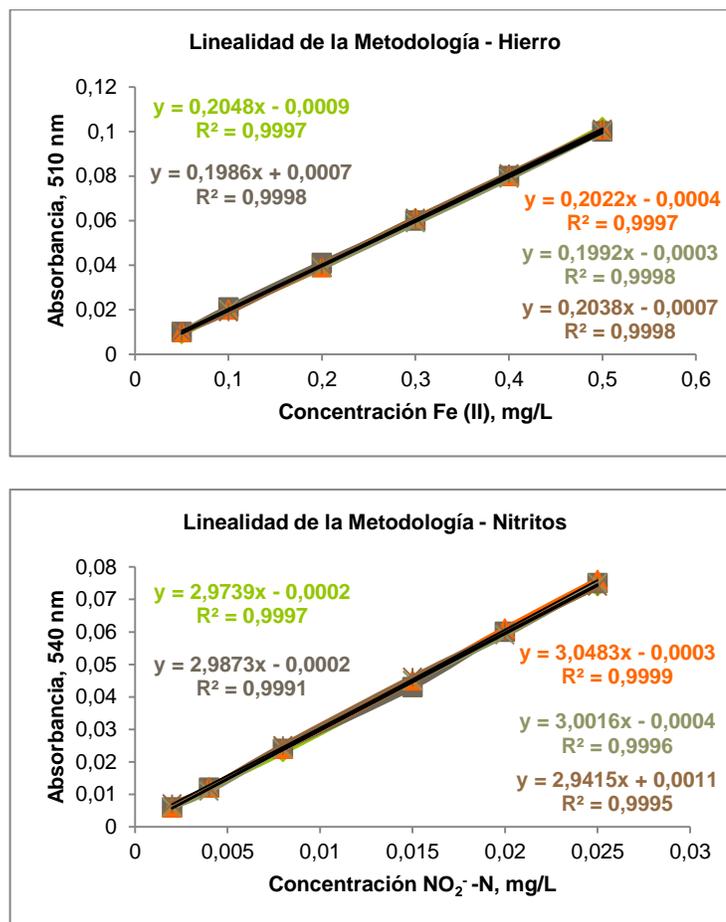


Tabla 38. Evaluación de la linealidad de la metodología para determinar aluminio, hierro total y nitritos.

Parámetro	Símbolo	Aluminio	Hierro total	Nitritos
Coefficiente de Correlación	r	1,0000	0,9999	1,0000
Pendiente	b	2,5168	0,2017	2,9905
Intercepto	a	-0,0172	-0,0003	0,00002
Desviación Estándar para el Intercepto	S _a	0,0011	0,0006	0,0006
Desviación Estándar para la Pendiente	S _b	0,0207	0,0027	0,0392

5.2.2 Precisión y Exactitud de la metodología

5.2.2.1 Precisión y exactitud según el nivel de concentración

Con los datos de la *Tabla 31* se evaluó la precisión y exactitud de la metodología por nivel de concentración en las curvas de calibración en términos del CV y porcentaje de recuperación, respectivamente (*Tabla 39*). Los CV encontrados son bajos, < 2,7 %, 4,1 % y 6,7 % para aluminio, hierro total y nitritos, respectivamente, demostrando alta

reproducibilidad y, en el caso de nitritos principalmente, corroborando que a medida que la concentración de analito disminuye, mayor es la variación en el coeficiente. Además los porcentajes de recuperación son apropiados y se encuentran dentro del rango adecuado (95 – 105 %)

Tabla 39. Exactitud y precisión de los métodos analíticos según el nivel de concentración.

	Nivel concentración, mg/L	Precisión Intermedia		
		Desviación estándar	% CV	% Recuperación promedio
Aluminio	0,02	0,0009	2,68	100,52
	0,04	0,0009	1,08	99,13
	0,06	0,0011	0,85	100,39
	0,08	0,0023	1,24	100,03
	0,12	0,0022	0,76	100,13
	0,15	0,0037	1,04	99,91
Hierro total	0,05	0,0004	4,08	100,32
	0,10	0,0007	3,54	100,75
	0,20	0,0008	2,10	99,45
	0,30	0,0009	1,48	100,33
	0,40	0,0007	0,88	99,55
	0,50	0,0008	0,83	100,26
Nitritos	0,002	0,0004	6,67	103,65
	0,004	0,0004	3,79	98,62
	0,008	0,0007	2,95	100,32
	0,015	0,0011	2,56	99,43
	0,020	0,0007	1,18	100,32
	0,025	0,0008	1,12	100,05

Para determinar la exactitud y precisión de la metodología global se usó la prueba estadística de homogeneidad de varianzas (Estadístico de Levene, se corroboró que el conjunto de datos siguieran una distribución normal, $p > 0,05$), proponiendo la siguiente H_0 : “El nivel de concentración no afecta la variabilidad en los porcentajes de recuperación”. Los resultados de esta prueba se ilustran en la *Tabla 40*, donde la significancia estadística p basándose en la media para el aluminio es superior a 0,05, por lo que la prueba estadística es no significativa y por lo tanto se acepta la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración no afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Esto permite calcular un % R_{prom} basándose en la media de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel y un % CV para la metodología global, ver *Tabla 41*.

Para hierro total y nitritos la significancia estadística basándose en la media para el estadístico de Levene es menor a 0,05, por lo que se concluye que el nivel de concentración sí afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Es decir, para cada nivel de concentración se debe tener en cuenta su porcentaje de recuperación, siendo lógico puesto que a concentraciones bajas hay mayor variación en los volúmenes tomados para la preparación de las curvas. Por otro lado, la significancia basándose en la mediana es superior a 0,05, razón por la cual se concluye que el nivel de concentración no afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Esto permite calcular un % R_{prom} basándose en la

mediana de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel y un % CV para la metodología global. Los resultados se muestran en la Tabla 41.

Tabla 40. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas para evaluar los porcentajes de recuperación para aluminio, hierro y nitritos según el nivel de concentración.

		Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig.
Aluminio	Basándose en la media	0,894	5	24	0,501
	Basándose en la mediana	0,548	5	24	0,739
	Basándose en la mediana y con gl corregido	0,548	5	11,648	0,738
	Basándose en la media recortada	0,698	5	24	0,630
Hierro total	Basándose en la media	10,817	5	24	0,000
	Basándose en la mediana	2,071	5	24	0,105
	Basándose en la mediana y con gl corregido	2,071	5	7,330	0,180
	Basándose en la media recortada	9,607	5	24	0,000
Nitritos	Basándose en la media	7,901	5	24	0,000
	Basándose en la mediana	1,816	5	24	0,148
	Basándose en la mediana y con gl corregido	1,816	5	8,793	0,208
	Basándose en la media recortada	7,366	5	24	0,000

De esta manera, se calcula un porcentaje de recuperación promedio (% R_{prom}) basándose en la mediana de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel y un % CV para la metodología global. Los resultados se muestran en la Tabla 41, donde los bajos CV ratifican la precisión y el porcentaje de recuperación promedio, la exactitud ya que se encuentra en el rango apropiado (95 – 105 %).

Tabla 41. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de aluminio con base en la media, y de hierro total y nitritos con base en la mediana.

		Nivel de concentración						%R prom	S	%CV
		1	2	3	4	5	6			
Al	%R	100,52	99,13	100,39	100,03	100,13	99,91	100,02	0,49	0,49
Fe	%R	102,87	101,91	99,85	100,75	99,52	100,30	100,87	1,29	1,28
NO ₂ ⁻ -N	%R	103,77	100,88	101,26	99,08	100,55	100,12	100,94	1,57	1,56

5.2.2.1 Precisión y exactitud con muestras certificadas para hierro total y aluminio, y patrones en agua desionizada para nitritos.

Para determinar la precisión y exactitud para hierro total y aluminio en agua, se utilizaron muestras proporcionadas por el Instituto Nacional de Salud. A partir de éstas y teniendo en cuenta la mínima y máxima concentración de la curva de calibración se prepararon por triplicado tres muestras, una fortificada de baja concentración (**M1CB**), una de concentración intermedia (**M1CI**) y otra de alta concentración (**M1CA**). Las muestras

fueron sometidas a la metodología descrita anteriormente y en la *Tabla 42* se reportan los resultados de las concentraciones obtenidas durante los cinco días del ensayo, a cada concentración obtenida se le realizó la corrección teniendo en cuenta el porcentaje de recuperación promedio del método, así como la precisión y exactitud en términos del CV y %R, respectivamente.

En el caso de nitritos, al no contar con una muestra certificada, se emplearon patrones en agua desionizada con concentración cercana al nivel bajo, medio y alto de la curva de calibración. Se aclara que no se empleó una muestra de agua potable de ninguna de las tres plantas de tratamiento, por el hecho de que la concentración de nitritos encontrada en la mayoría de los casos es menor al límite de cuantificación (0,0014 mg/L). Los resultados encontrados se encuentran consignados en la *Tabla 42*.

Con los resultados de la *Tabla 42* se corrobora que los métodos producen resultados exactos, ya que los porcentajes de recuperación para aluminio, hierro total y nitritos se encuentran entre el 95 – 105 % y no son muy diferentes a los señalados en la *Tabla 41*. Además, el error relativo es bajo, < 1 % para aluminio y nitritos y menor a 2 % para hierro total.

Los bajos coeficientes de variación en términos de precisión intermedia, cumplen con el criterio de aceptación de Horwitz ($\% CV < \% CV \text{ Horwitz}$), demostrando que no existen variación entre los ensayos, es decir que los resultados obtenidos corresponden a las adiciones efectuadas. Además, se comprueba que a concentraciones bajas el coeficiente de Horwitz tiende a ser mayor, como en el caso de nitritos, dado que se requieren volúmenes muy pequeños para la preparación.

Tabla 42. Resultado en la determinación de hierro total, aluminio en una muestra de agua certificada y de nitritos en agua desionizada.

	Muestra	Concentración teórica	Promedio Concentración experimental	Desviación	% CV	% CV Horwitz	% R	Error (%)
Aluminio	M1	0,110	0,109	4,6E-03	4,17	22,31	99,51	0,91
	M1CB	0,025	0,025	7,0E-04	2,82	27,88	99,73	0,40
	M1CI	0,065	0,064	9,1E-04	1,41	24,14	99,08	0,92
	M1CA	0,145	0,145	9,9E-09	0,68	21,40	100,32	0,28
Hierro total	M1	0,080	0,080	3,9E-03	4,89	23,40	100,61	0,00
	M1CB	0,054	0,053	8,3E-04	1,56	24,83	98,25	1,85
	M1CI	0,250	0,250	5,2E-03	2,06	19,71	100,14	0,16
	M1CA	0,460	0,465	6,2E-03	1,34	17,98	101,05	1,04
Nitritos	M1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	M1CB	0,003	0,003	0,0	0,00	38,40	100,00	0,00
	M1CI	0,011	0,011	2,6E-04	2,36	31,54	99,34	0,91
	M1CA	0,023	0,023	4,6E-04	2,00	28,23	99,71	0,43

NA: No aplica

5.2.3 Validación con muestras de agua

Se utilizaron muestras de agua potable provenientes de los tanques de almacenamiento de las tres plantas de tratamiento (Tablazo, Palacé y Tulcán) de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Popayán. Se analizaron diariamente por triplicado dos muestras por planta con tres réplicas durante cinco días consecutivos, se preparó una curva de calibración por día y los valores de absorbancia obtenidos para las muestras se interpolaron en la curva de calibración correspondiente.

5.2.3.1 Determinación de nitritos

La concentración de $\text{NO}_2^- \text{N}$ resultante por muestra con su respectiva corrección teniendo en cuenta el porcentaje de recuperación del método, así como también la precisión en términos del coeficiente de variación se exponen en la *Tabla 43*.

En términos de concentración los resultados expuestos en la tabla indican que la concentración de nitritos en las tres plantas de tratamiento es diferente, esto se debe a que la fuente que abastece a cada una es distinta (Río Palacé, Piedras y Molino abastecen a las plantas Palacé, El Tablazo y Tulcán, respectivamente), pertenecen a cuencas diferentes.

Las muestras de agua potable analizadas y provenientes de la planta El Tablazo y Palacé, presentan concentraciones de $\text{NO}_2^- \text{N}$ (*Tabla 43*) inferiores al límite de cuantificación (0,0014 mg/L) y en algunos casos (principalmente para Palacé) inclusive inferior al límite de detección (0,0004 mg/L) del método estandarizado, por tal razón, en algunos casos los coeficientes de variación son altos, superiores al 8,7 % para Tablazo y 21 % para Palacé. Cabe aclarar que en esta última planta se observan CV con un valor de cero debido a que la concentración hallada es constante, pero no cuantificable.

Para la planta Tulcán, la cantidad de nitritos en las muestras son superiores al límite de detección pero son mayoritariamente inferiores al LOQ. También se aprecia que si la concentración de las muestras es $> 0,0014$ mg/L, como en los días 3 y 5, los CV si son apropiados ($< 5,9$ %) indicando repetibilidad y precisión.

Es probable que en la planta de Tulcán se detecte mayor cantidad de nitritos que en Palacé y El Tablazo, debido a que el río Molino que abastece a Tulcán está más expuesto a la contaminación, producto de las actividades antropogénicas (agricultura, ganadería y contaminación puntual por aguas residuales domésticas).

En general, el método estandarizado no es útil para la cuantificación de nitritos en agua potable en las tres plantas de potabilización del Acueducto de Popayán si la concentración de nitritos es $< 0,0014$ mg de $\text{NO}_2^- \text{N/L}$ ($< 0,0046$ mg NO_2^- / L), pero se puede afirmar que el agua potable de las tres plantas de tratamiento cumple con la norma establecida, valor máximo aceptado 0,1 mg/L ^[1] y es apta para el consumo humano en cuanto al contenido de nitritos.

Tabla 43. Datos obtenidos para el análisis de nitritos en muestras de agua potable proveniente de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán.

Día	TABLAZO				PALACÉ				TULCÁN										
	Réplicas (mg NO ₂ ⁻ -N/L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg NO ₂ ⁻ -N/L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg NO ₂ ⁻ -N/L)		Prom	S	%CV				
Σ M A Ñ A A	1	0,0003	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	69,28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	2	0,0006	0,0007	0,0006	0,0006	0,0001	9,12	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,00	0,0009	0,0009	0,0010	0,0009	0,0001	6,19
	3	0,0007	0,0006	0,0007	0,0007	0,0001	8,66	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,000	0,00	0,0016	0,0017	0,0018	0,0017	0,0001	5,88
	4	0,0009	0,0008	0,0007	0,0008	0,0001	12,50	--	--	--	--	--	--	0,0007	0,0008	0,0008	0,0008	0,0001	7,53
	5	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0002	0,00	--	--	--	--	--	--	0,0016	0,0015	0,0016	0,0016	0,0001	3,69
Σ T A R D E	1	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,00	--	--	--	--	--	--	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,000	0,00
	2	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0001	10,19	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0001	21,65	0,0010	0,0020	0,0020	0,0017	0,0006	34,64
	3	0,0007	0,0009	0,0007	0,0008	0,0001	15,06	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,000	0,00	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0000	0,00
	4	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,000	0,00	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,000	0,00	0,0013	0,0013	0,0014	0,0013	0,0001	4,33
	5	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,000	0,00	--	--	--	--	--	--	0,0020	0,0022	0,0021	0,0021	0,0001	4,76

5.2.3.2 Determinación de hierro total

La concentración de Fe^{2+} resultante por muestra con su respectiva corrección teniendo en cuenta el porcentaje de recuperación del método, así como también la precisión en términos del coeficiente de variación se exponen en la *Tabla 44*.

En términos de concentración los resultados expuestos en la tabla indican que la concentración de hierro total en las tres plantas de tratamiento es diferente, esto se debe a que la fuente que abastece a cada una es distinta (Río Palacé, Piedras y Molino abastecen a las plantas Palacé, El Tablazo y Tulcán, respectivamente), probablemente debido a la geología del terreno que transita cada uno de los ríos.

Se determinó el coeficiente de variación (*Tabla 44*) a los valores de concentración de hierro total en las muestras de agua potable en las tres plantas de potabilización. En términos de repetibilidad (muestreo realizado en un día con misma muestra ya sea en la mañana o en la tarde), los CV son bajos, inferiores al 6,8 %, lo que sugiere que el método aplicado es preciso y reproducible (cuando se varia de muestra entre la mañana y la tarde). En términos de precisión intermedia (diferentes días), los CV son altos lo que refleja que hay variabilidad en los resultados durante los días del ensayo, indicando que hay fuentes alternas de entrada de hierro a los ríos. Cuando hay lluvias el hierro puede aumentar por el arrastre de arcillas, además también puede provenir del sulfato de aluminio (contiene Fe_2O_3 como impureza) usado en la etapa de floculación.

De las tres plantas, El Tablazo es la que presenta superior cantidad de hierro total en el agua potable; le siguen Tulcán y por último Palacé, incluso durante los días 4 y 5 la concentración de hierro fue inferior al LOQ (0,015 mg/L). Por otra parte, el agua de estas plantas cumple con los requisitos de potabilidad del contenido de Fe^{2+} ya que está por debajo del valor máximo aceptado por la norma colombiana, 0,3 mg/L ^[1]. Es decir, el agua es apta para el consumo humano en relación a la cantidad de hierro.

Se evaluó la normalidad de los datos en las tres plantas de tratamiento, aplicando el test de Shapiro-Wilk, *Tabla 45* y se encontró que la concentración de hierro total en función del día no sigue una distribución normal (valor- $p < 0,05$) y por lo tanto se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, *Tabla 46*, con la cual se determinó que existen diferencias significativas en la concentración en función del día de medida.

Tabla 44. Datos obtenidos para el análisis de hierro total en muestras de agua potable proveniente de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán.

Día	TABLAZO				PALACÉ				TULCÁN										
	Réplicas (mg Fe ²⁺ /L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg Fe ²⁺ /L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg Fe ²⁺ /L)		Prom	S	%CV				
Σ M A Ñ A N A	1	0,153	0,146	0,143	0,147	0,005	3,48	0,037	0,034	0,034	0,035	0,002	4,95	0,037	0,034	0,034	0,035	0,002	4,95
	2	0,146	0,142	0,132	0,140	0,007	5,15	0,020	0,018	0,020	0,019	0,001	5,97	0,031	0,028	0,031	0,030	0,002	5,77
	3	0,142	0,142	0,133	0,139	0,005	3,74	0,023	0,023	0,021	0,022	0,001	5,17	0,072	0,069	0,069	0,070	0,002	2,47
	4	0,029	0,029	0,029	0,029	0,000	0,00	0,012	0,012	0,012	0,012	0,000	0,00	0,035	0,035	0,039	0,036	0,002	6,36
	5	0,043	0,040	0,040	0,041	0,002	4,22	0,011	0,011	0,011	0,011	0,000	0,00	0,043	0,043	0,040	0,042	0,002	4,12
Promedio	0,103	0,100	0,095				0,021	0,020	0,020				0,044	0,042	0,043				
S	0,061	0,060	0,056				0,011	0,009	0,009				0,016	0,016	0,015				
% CV	59,58	59,88	58,59				50,98	47,94	47,12				37,74	38,55	35,70				
Σ T A R D E	1	0,146	0,153	0,143	0,147	0,005	3,48	0,027	0,027	0,024	0,026	0,002	6,66	0,019	0,017	0,017	0,018	0,001	6,54
	2	0,149	0,149	0,139	0,146	0,006	3,96	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000	0,00	0,038	0,035	0,035	0,036	0,002	4,81
	3	0,142	0,152	0,142	0,145	0,006	3,97	0,023	0,023	0,023	0,023	0,000	0,00	0,069	0,065	0,065	0,066	0,002	3,48
	4	0,024	0,023	0,021	0,023	0,002	6,74	0,026	0,026	0,027	0,026	0,001	2,19	0,028	0,025	0,025	0,026	0,002	6,66
	5	0,073	0,077	0,070	0,073	0,004	4,79	0,021	0,019	0,019	0,020	0,001	5,87	0,053	0,050	0,050	0,051	0,002	3,40
Promedio	0,107	0,111	0,103				0,025	0,025	0,024				0,041	0,038	0,038				
S	0,056	0,059	0,055				0,003	0,004	0,004				0,020	0,019	0,019				
% CV	52,46	52,99	53,68				11,66	14,82	14,73				48,15	50,28	50,28				

Tabla 45. Prueba de normalidad para el análisis de hierro total en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Día.

Día de Medida	gl	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	18	0,803	0,002	0,879	0,025	0,751	0,000
2	18	0,764	0,000	0,642	0,000	0,700	0,000
3	18	0,760	0,000	0,752	0,000	0,253	0,000
4	18	0,756	0,000	0,823	0,003	0,685	0,000
5	18	0,763	0,000	0,751	0,000	0,669	0,000

Tabla 46. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del día de medida en las tres plantas de tratamiento.

Hierro total	Concentración, mg/L		
	Tablazo	Tulcán	Palacé
Chi-cuadrado	70,470	65,823	45,035
gl	4	4	4
Sig. Asintót.	0,000	0,000	0,000

Variable de agrupación: Día de Medida

La prueba de Mann-Whitney, *Tabla 47* para la concentración de hierro total cuantificada en el agua potable de las tres plantas de potabilización indica que los resultados son altamente significativos (en la mayoría de los casos $p < 0,05$), es decir, que la concentración de hierro total puede variar según el día. En la *Tabla 48* se observa que dicha concentración está comprendida entre 0,026 – 0,147 mg Fe²⁺ / L para El Tablazo; 0,026 – 0,068 mg Fe²⁺ / L para Tulcán y 0,016 – 0,031 mg Fe²⁺ / L para Palacé.

Tabla 47. Prueba de Mann-Whitney para evaluar la concentración de hierro total en función del día de medida en las tres plantas de tratamiento.

Día de Medida	Tablazo	Tulcán	Palacé
	Sig. Asintót. (bilateral)	Sig. Asintót. (bilateral)	Sig. Asintót. (bilateral)
1 y 2	0,437	0,020	0,003
1 y 3	0,004	0,000	0,000
1 y 4	0,000	0,388	0,001
1 y 5	0,000	0,000	0,000
2 y 3	0,845	0,000	0,145
2 y 4	0,000	0,771	0,019
2 y 5	0,000	0,000	0,001
3 y 4	0,000	0,000	1,000
3 y 5	0,000	0,000	0,000
4 y 5	0,000	0,000	0,008

^aVariable de agrupación: Día de Medida

Tabla 48. Informe de Medias para la Concentración de hierro total según el día de medida en las tres plantas de tratamiento.

Día de Medida	N	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Media (mg/L)	Desv. típ.	Media (mg/L)	Desv. típ.	Media (mg/L)	Desv. típ.
1	18	0,147	0,0068	0,026	0,0103	0,031	0,0059
2	18	0,143	0,0070	0,033	0,0051	0,024	0,0048
3	18	0,142	0,0056	0,068	0,0061	0,023	0,0017
4	18	0,026	0,0049	0,031	0,0073	0,019	0,0074
5	18	0,057	0,0171	0,047	0,0059	0,016	0,0050
Total	90	0,103	0,0524	0,041	0,0167	0,022	0,0072

Por otro lado, se evaluó la normalidad de los datos de concentración de hierro total en función de los sitios de muestreo por planta, *Tabla 49*; encontrándose que los datos de concentración de la planta Tulcán se adecuan a una distribución normal (valor- $p > 0,05$), razón por la cual se emplea la prueba ANOVA de un factor, *Tabla 50*. En las plantas El Tablazo y Palacé, la prueba de normalidad sugiere que estos no son normales y por eso se usa Kruskal-Wallis, *Tabla 51*.

Tabla 49. Prueba de normalidad para el análisis de hierro total en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del sitio de muestreo.

Muestra	Tablazo			Tulcán			Palacé		
	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl
M1	0,752	0,000	30	0,939	0,086	30	0,929	0,047	30
M2	0,761	0,000	30	0,932	0,057	30	0,926	0,038	30
M3	0,759	0,000	30	0,943	0,112	30	0,930	0,050	30

Tabla 50. ANOVA de un factor para evaluar la concentración de hierro total en función del sitio de muestreo en la planta de tratamiento Tulcán.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Hierro total	Inter-grupos	0,000	2	0,000	0,184	0,832
	Intra-grupos	0,025	87	0,000		
	total	0,025	89			

Tabla 51. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del sitio de muestreo en la planta El Tablazo y Palacé.

Hierro total	Concentración, (mg/L)	
	Tablazo	Palacé
Chi-cuadrado	4,176	0,081
gl	2	2
Sig. Asintót.	0,124	0,960

Variable de agrupación: Sitio de muestreo por planta

La prueba de ANOVA (para Tulcán) y Kruskal-Wallis (El Tablazo y Palacé) apuntan a que en la concentración de hierro total en función del sitio de muestreo para cada planta no existe diferencia significativa.

La prueba de normalidad para relacionar la concentración de hierro total en función del tiempo, *Tabla 52*, demuestra que para las tres plantas de potabilización, los datos no se ajustan a una distribución normal (valor- $p < 0,05$), por lo que es adecuado usar la prueba de Kruskal-Wallis, *Tabla 53*.

Tabla 52. Prueba de normalidad para el análisis de hierro total en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Tiempo.

Tiempo	Tablazo			Tulcán			Palacé		
	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl	Estadístico	Sig.	gl
Mañana-Día 1	0,838	0,055	9	0,781	0,012	9	0,390	0,000	9
Mañana-Día 2	0,838	0,055	9	0,536	0,000	9	0,536	0,000	9
Mañana-Día 3	0,617	0,000	9	0,813	0,028	9	0,390	0,000	9
Mañana-Día 4	0,617	0,000	9	0,655	0,000	9	---	---	-
Mañana-Día 5	0,390	0,000	9	0,536	0,000	9	---	---	-
Tarde-Día 1	0,781	0,012	9	0,737	0,004	9	0,536	0,000	9
Tarde-Día 2	0,617	0,000	9	0,536	0,000	9	---	---	-
Tarde-Día 3	0,617	0,000	9	0,655	0,000	9	---	---	-
Tarde-Día 4	0,617	0,000	9	0,676	0,001	9	0,390	0,000	9
Tarde-Día 5	0,617	0,000	9	0,390	0,000	9	0,390	0,000	9

Tabla 53. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de hierro total en función del tiempo en las tres plantas de tratamiento en los diferentes días.

Hierro total	Concentración, mg/L		
	Tablazo	Tulcán	Palacé
Chi-cuadrado	73,775	79,014	83,487
gl	9	2	9
Sig. Asintót.	0,000	0,000	0,000

Variable de agrupación: Tiempo

La prueba de Kruskal-Wallis para las tres plantas indica que en función del tiempo (mañana – tarde según día) si hay diferencia significativa para la mediana de la concentración de hierro total en el agua tratada. Por lo tanto, se aplica la prueba de Mann-Whitney para saber entre qué tiempo (mañana – tarde) según el día, está la diferencia de la medida y los resultados para cada planta se relacionan en la *Tabla 54*, (El Tablazo, Tulcán y Palacé, respectivamente). Como era de esperarse en la mayoría de los casos los distintos valores de concentración en función del tiempo se diferencian significativamente.

Tabla 54. Prueba de Mann-Whitney para la concentración de hierro total en la planta El Tablazo, Tulcán y Palacé en función del tiempo (mañana- tarde) y el día de muestreo.

	Tablazo	Tulcán	Palacé
Tiempo según Día	Sig. Asintót. (bilateral)	Sig. Asintót. (bilateral)	Sig. Asintót. (bilateral)
Tiempo y Día de muestreo			
M,1 - T,1	0,961	0,000	0,001
M,1 - M,2	0,193	0,070	0,000
M,1 - T,2	0,892	0,329	0,000
M,1 - M,3	0,010	0,000	0,000
M,1 - T,3	0,340	0,000	0,000
M,1 - M,4	0,000	0,493	0,000
M,1 - T,4	0,000	0,001	0,000
M,1 - M,5	0,000	0,014	0,000
M,1 - T,5	0,000	0,000	0,000
T,1 - M,2	0,160	0,000	0,001
T,1 - T,2	0,679	0,000	0,028
T,1 - M,3	0,002	0,000	0,000
T,1 - T,3	0,215	0,000	0,000
T,1 - M,4	0,000	0,000	0,000
T,1 - T,4	0,000	0,006	0,032
T,1 - M,5	0,000	0,000	0,000
T,1 - T,5	0,000	0,000	0,000
M,2 - T,2	0,107	0,022	0,000
M,2 - M,3	0,892	0,000	0,139
M,2 - T,3	0,041	0,000	0,028
M,2 - M,4	0,000	0,005	0,000
M,2 - T,4	0,000	0,249	0,000
M,2 - M,5	0,000	0,000	0,000
M,2 - T,5	0,000	0,000	0,139
T,2 - M,3	0,038	0,000	0,000
T,2 - T,3	0,679	0,000	0,000
T,2 - M,4	0,000	0,611	0,000
T,2 - T,4	0,000	0,003	0,002
T,2 - M,5	0,000	0,000	0,000
T,2 - T,5	0,000	0,000	0,000
M,3 - T,3	0,017	0,274	0,317
M,3 - M,4	0,000	0,000	0,000
M,3 - T,4	0,000	0,000	0,000
M,3 - M,5	0,000	0,000	0,000
M,3 - T,5	0,000	0,000	0,002
T,3 - M,4	0,000	0,000	0,000
T,3 - T,4	0,000	0,000	0,000
T,3 - M,5	0,000	0,000	0,000
T,3 - T,5	0,000	0,000	0,000
M,4 - T,4	0,004	0,002	0,000
M,4 - M,5	0,000	0,247	0,000
M,4 - T,5	0,000	0,000	0,000
T,4 - M,5	0,000	0,000	0,000
T,4 - T,5	0,000	0,000	0,000
M,5 - T,5	0,000	0,001	0,000

Variable de agrupación: Tiempo (Mañana – Tarde).

Día 1: 1; Día 2: 2; Día 3: 3; Día 4: 4; Día 5: 5

M: mañana; T: tarde

La tabla de medias para las tres plantas, *Tabla 55*, comprueba en forma general que no existe homogeneidad en la concentración de hierro total de acuerdo al día y tiempo de muestreo (mañana-tarde), probablemente el estado del clima (lluvia-verano) influye en la composición del agua cruda a tratar.

Tabla 55. Informe de Medias para la concentración de hierro total de acuerdo al día y tiempo (mañana- tarde) de muestreo en la Planta El Tablazo, Tulcán y Palacé.

Tiempo Según Día	N	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Media (mg/L)	Desv. típ.	Media (mg/L)	Desv. típ.	Media (mg/L)	Desv. típ.
Mañana-Día 1	9	0,147	0,0078	0,035	0,0060	0,035	0,0033
Mañana-Día 2	9	0,140	0,0078	0,030	0,0044	0,019	0,0026
Mañana-Día 3	9	0,139	0,0045	0,070	0,0067	0,022	0,0023
Mañana-Día 4	9	0,029	0,0050	0,036	0,0053	0,012	0,0000
Mañana-Día 5	9	0,041	0,0033	0,042	0,0044	0,011	0,0000
Tarde-Día 1	9	0,147	0,0060	0,018	0,0046	0,026	0,0044
Tarde-Día 2	9	0,146	0,0050	0,036	0,0044	0,028	0,0000
Tarde-Día 3	9	0,145	0,0050	0,066	0,0053	0,023	0,0000
Tarde-Día 4	9	0,023	0,0025	0,026	0,0051	0,026	0,0010
Tarde-Día 5	9	0,073	0,0050	0,051	0,0033	0,020	0,0023
Total	90	0,103	0,0524	0,041	0,0167	0,022	0,0072

5.2.3.3 Determinación de aluminio

La concentración de Al^{3+} resultante por muestra con su respectiva corrección teniendo en cuenta el porcentaje de recuperación del método, así como también la precisión en términos del coeficiente de variación se exponen en la *Tabla 56*.

En cuanto a la concentración de aluminio en las tres plantas de tratamiento, los resultados son diferentes, diferencia asociada principalmente a los tiempos de floculación. Por ejemplo, en la *Tabla 57* se observa que en la planta Tulcán el tiempo que permanece el agua en los floculadores es alrededor de 40 minutos, mientras que en las plantas de Palacé y El Tablazo los tiempos de floculación corresponden a 26 y 20 minutos, respectivamente. Un mayor tiempo del agua en los floculadores facilita la aglomeración de sus partículas coloidales por la acción del coagulante (formación de floculo de hidróxido de aluminio), disminuyendo de este modo la concentración de aluminio en el agua potable como se observa en la *Tabla 56*, la concentración de aluminio en El Tablazo es superior a la de Palacé y ésta a su vez superior a la de Tulcán.

Tabla 56. Datos obtenidos para el análisis de aluminio en muestras de agua potable proveniente de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán: Tablazo, Palacé y Tulcán.

Día	TABLAZO				PALACÉ				TULCÁN										
	Réplicas (mg Al ³⁺ /L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg Al ³⁺ /L)		Prom	S	%CV	Réplicas (mg Al ³⁺ /L)		Prom	S	%CV				
Σ M A Ñ A N A	1	0,054	0,048	0,050	0,051	0,003	6,03	0,034	0,032	0,031	0,032	0,002	4,72	0,036	0,037	0,036	0,036	0,001	1,59
	2	0,108	0,103	0,094	0,102	0,007	6,98	0,034	0,034	0,035	0,034	0,001	1,68	0,047	0,050	0,052	0,050	0,003	5,07
	3	0,057	0,052	0,052	0,054	0,003	5,38	0,023	0,023	0,023	0,023	0,000	0,00	0,036	0,040	0,041	0,039	0,003	6,78
	4	0,038	0,036	0,041	0,038	0,003	6,57	0,029	0,030	0,029	0,029	0,001	1,97	0,040	0,036	0,036	0,037	0,002	6,19
	5	0,033	0,034	0,034	0,034	0,001	1,71	0,030	0,030	0,029	0,030	0,001	1,95	0,021	0,021	0,021	0,021	0,000	0,00
Promedio	0,058	0,055	0,054				0,030	0,030	0,029				0,036	0,037	0,037				
S	0,030	0,028	0,023				0,005	0,004	0,004				0,010	0,010	0,011				
% CV	51,31	51,50	43,16				15,09	13,92	14,75				26,43	28,33	30,02				
Σ T A R D E	1	0,051	0,050	0,050	0,050	0,001	1,15	0,129	0,127	0,130	0,129	0,002	1,19	0,028	0,027	0,027	0,027	0,001	2,11
	2	0,098	0,104	0,091	0,098	0,007	6,66	0,039	0,039	0,038	0,039	0,001	1,49	0,033	0,031	0,031	0,032	0,001	3,65
	3	0,054	0,051	0,051	0,052	0,002	3,33	0,038	0,039	0,038	0,038	0,001	1,51	0,065	0,064	0,066	0,065	0,001	1,54
	4	0,038	0,040	0,036	0,038	0,002	5,26	0,038	0,037	0,034	0,036	0,002	5,73	0,022	0,022	0,020	0,021	0,001	5,41
	5	0,035	0,035	0,035	0,035	0,000	0,00	0,056	0,053	0,054	0,054	0,002	2,81	0,023	0,021	0,021	0,022	0,001	5,33
Promedio	0,055	0,056	0,053				0,060	0,059	0,059				0,034	0,033	0,033				
S	0,025	0,028	0,023				0,039	0,039	0,041				0,018	0,018	0,019				
% CV	45,78	49,41	43,14				65,54	65,34	68,94				51,95	53,91	57,54				

Tabla 57. Tiempo que permanece el agua en los floculadores de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán.

Planta	Tiempo, minutos
	Floculador
Tablazo	20
Palacé	26
Tulcán	40

(Información facilitada por Ing. Mauricio Ramírez)

Los coeficientes de variación (*Tabla 56*) para los análisis realizados el mismo día en horas de la mañana y la tarde en las tres plantas son menores al 7 %, lo que indica que hay repetibilidad, reproducibilidad (en el mismo día) y precisión, siendo entonces apropiado el método aplicado. Adicionalmente, las muestras de agua potable de las tres plantas de tratamiento del Acueducto de Popayán cumplen con los requisitos de potabilidad del contenido de Al^{3+} , el valor máximo aceptado por la norma colombiana es de 0,2 mg/L ^[1]. Por lo cual, el agua de estas plantas se considera apta para el consumo humano en cuanto a la cantidad de aluminio se refiere.

El comportamiento en función de los diferentes días de análisis es variable porque el tratamiento con la aplicación de sulfato de aluminio granulado tipo B como floculante, para precipitar las impurezas en el proceso de clarificación (coagulación, floculación, sedimentación y filtración) no es homogéneo, debido a la variación del clima. En días lluviosos se presentan mayores variaciones de turbidez y color, fundamentalmente por el arrastre de limos y arcillas que confieren a los ríos un aspecto embarrado y de color oscuro. Por tanto, la variación de la concentración de aluminio (aluminio residual) en el agua tratada proviene principalmente del sulfato de aluminio y no del método implementado ^[45, 46].

Para confirmar la validez de estos resultados se aplica un tratamiento estadístico. Inicialmente se evaluó la normalidad de los datos de concentración de aluminio en función del día de medida, *Tabla 58*.

Tabla 58. Prueba de normalidad para la concentración de aluminio en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Día.

Día de Medida	gl	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	18	0,927	0,170	0,775	0,001	0,678	0,000
2	18	0,946	0,372	0,802	0,002	0,815	0,003
3	18	0,793	0,001	0,765	0,001	0,689	0,000
4	18	0,958	0,566	0,780	0,001	0,865	0,015
5	18	0,787	0,001	0,851	0,009	0,700	0,000

En la *Tabla 58* se observa que los datos correspondientes a la planta El Tablazo en su mayoría se ajustan a la normalidad (valor- $p > 0,05$), por lo que se aplica la prueba ANOVA de un factor, *Tabla 59*, la cual refleja que existe diferencia significativa ($p < 0,05$) entre los valores de aluminio en función del día de medida. Con la prueba de Duncan, *Tabla 60*, se identifican cinco grupos, siendo el día 2 el de mayor concentración de aluminio, seguido

del día 3, 1, 4 y 5, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, esta variación es atribuida al cambio del tratamiento con sulfato de aluminio granulado por las condiciones del clima, días lluviosos requieren un aumento en la dosis del coagulante y por ende un aumento en el aluminio residual.

Tabla 59. ANOVA de un factor para evaluar la concentración de aluminio en función del día de medida en la planta de tratamiento El Tablazo.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Aluminio	Inter-grupos	0,049	4	0,012	1105,853	0,000
	Intra-grupos	0,001	85	0,000		
	total	0,050	89			

Tabla 60. Prueba de Duncan^a entre valor de concentración de aluminio y día de la medida para la planta de tratamiento El Tablazo.

		Día de Medida	N	1	2	3	4	5
Aluminio	Día 5	18	0,0343					
	Día 4	18		0,0383				
	Día 1	18			0,0504			
	Día 3	18				0,0528		
	Día 2	18						0,0999
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 18

En la *Tabla 58* también se observan los resultados de normalidad para las dos plantas restantes (Tulcán y Palacé), en este caso los datos no provienen de una población con distribución normal (valor-*p* < 0,05) y por tanto se usa la prueba de Kruskal-Wallis (*Tabla 61*), encontrándose diferencia significativa en la concentración de aluminio en función del día de medida.

Tabla 61. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función al día en las plantas de tratamiento de Tulcán y Palacé.

Aluminio	Concentración, mg/L	
	Tulcán	Palacé
Chi-cuadrado	56,323	14,641
gl	4	4
Sig. Asintót.	0,000	0,006

Variable de agrupación: Día de medida

La prueba de Mann-Whitney (*Tabla 62*) para la concentración de aluminio cuantificada en el agua potable muestra que en la planta de Palacé existe amplia variabilidad en dichas medidas en función del día con valores comprendidos entre 0,031 y 0,081 mg Al³⁺ / L, *Tabla 63*.

En el caso de la planta de Tulcán, la mayoría de los datos (valor-*p* < 0,05, *Tabla 62*) expresan que los resultados son altamente significativos, es decir, que la concentración

de aluminio puede variar según el día, de acuerdo al estado del clima (turbiedad y color afectan dosificación del coagulante). En la *Tabla 63* se observa que dicha concentración está comprendida entre 0,022 – 0,052 mg Al³⁺ / L.

Tabla 62. Prueba de Mann-Whitney para la concentración de aluminio en las plantas Tulcán y Palacé en función del día de medida.

Día de Medida	Tulcán	Palacé
	Sig. Asintót. (bilateral)	Sig. Asintót. (bilateral)
1 y 2	0,010	0,750
1 y 3	0,000	0,010
1 y 4	0,285	0,011
1 y 5	0,000	0,019
2 y 3	0,010	0,067
2 y 4	0,010	0,004
2 y 5	0,000	1,000
3 y 4	0,000	0,543
3 y 5	0,000	0,010
4 y 5	0,003	0,117

^aVariable de agrupación: Día de Medida

Tabla 63. Informe de Medias para la Concentración de aluminio según el día de medida en las plantas de tratamiento: Tulcán y Palacé.

Día de Medida	N	Tulcán		Palacé	
		Media (mg/L)	Desv. típ.	Media (mg/L)	Desv. típ.
1	18	0,032	0,0048	0,081	0,0498
2	18	0,040	0,0095	0,037	0,0023
3	18	0,052	0,0134	0,031	0,0077
4	18	0,030	0,0083	0,033	0,0041
5	18	0,022	0,0012	0,042	0,0128
Total	90	0,035	0,0134	0,045	0,0294

Adicionalmente se evaluó la normalidad de los datos de concentración de aluminio en función de los sitios de muestreo por planta, *Tabla 64*; encontrándose que en ninguno de los casos se adecuan a una distribución normal (valor-*p* < 0,05); requiriendo así la prueba de Kruskal-Wallis, *Tabla 65*.

Tabla 64. Prueba de normalidad (Shapiro-Wilk) para Al en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función de los Sitios de muestreo (incluye resultados de mañana y tarde).

Sitio	gl	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	30	0,778	0,000	0,878	0,003	0,592	0,000
2	30	0,713	0,000	0,871	0,002	0,584	0,000
3	30	0,769	0,000	0,882	0,003	0,576	0,000

Tabla 65. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función del sitio de muestreo para las tres plantas de tratamiento en los diferentes días.

Aluminio	Concentración, mg/L		
	Tablazo	Tulcán	Palacé
Chi-cuadrado	1,137	0,196	0,507
gl	2	2	2
Sig. Asintót.	0,566	0,907	0,776

Variable de agrupación: Sitio de muestreo por planta

La prueba de Kruskal-Wallis indica que en función del sitio de muestreo para cada planta de potabilización no existe diferencia significativa en los valores de concentración de aluminio en el agua potable, evidenciando la homogeneidad del tratamiento de potabilización.

La prueba de normalidad para relacionar la concentración de aluminio en función del tiempo (*Tabla 66*) en las tres plantas, indica que para El Tablazo y Tulcán los resultados siguen una distribución normal (valor-*p* > 0,05), por lo que es adecuado usar la prueba ANOVA. No obstante, los datos de la planta Palacé no son normales y se necesita de la prueba de Kruskal-Wallis.

Tabla 66. Prueba de normalidad para el análisis de aluminio en muestras provenientes de las tres plantas de tratamiento en función del Tiempo (mañana – tarde).

Tiempo	gl	Tablazo		Tulcán		Palacé	
		Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
Mañana-Día 1	9	0,908	0,305	0,864	0,106	0,811	0,027
Mañana-Día 2	9	0,903	0,271	0,959	0,793	0,684	0,001
Mañana-Día 3	9	0,760	0,007	0,891	0,205	0,536	0,000
Mañana-Día 4	9	0,907	0,298	0,816	0,031	0,752	0,006
Mañana-Día 5	9	0,658	0,000	0,873	0,132	0,805	0,024
Tarde-Día 1	9	0,854	0,083	0,813	0,028	0,816	0,031
Tarde-Día 2	9	0,909	0,306	0,872	0,130	0,813	0,028
Tarde-Día 3	9	0,672	0,001	0,844	0,065	0,813	0,028
Tarde-Día 4	9	0,898	0,242	0,830	0,045	0,849	0,072
Tarde-Día 5	9	0,693	0,001	0,886	0,181	0,899	0,284

La *Tabla 67* (ANOVA de un factor) muestra que existe diferencia significativa entre los valores de concentración de aluminio del agua potable de las plantas Tablazo y Tulcán. Para saber entre cuáles valores existe diferencia se aplica la Prueba de Duncan, *Tabla 68* y *69*; los resultados para ambas plantas señalan que la diferencia es apreciable, siendo mayor en Tulcán.

En El Tablazo se muestran cinco grupos, demostrando que la concentración de aluminio en el día dos, es significativamente superior a la de los otros días, mientras que dicha concentración es significativamente inferior en el día 5. No existe diferencia significativa en la concentración de aluminio de los días 1 y 3 y esta concentración es significativamente superior a la de los días 4 y 5, pero inferior a la del día 2. Se deduce por lo tanto que la concentración de aluminio en esta planta difiere en función del tiempo,

probablemente por efectos del tratamiento de floculación que no es homogéneo porque depende del estado del clima que implica cambios en color y turbiedad.

En Tulcán, la prueba de Duncan muestra siete grupos, implicando mayor variación en la concentración de aluminio en función del día y tiempo (mañana- tarde) de muestreo con respecto a la planta de El Tablazo, probablemente las concentraciones más bajas encontradas en Tulcán, conducen a una mayor variación en función del tiempo en el tiempo de muestreo.

Tabla 67. ANOVA de un factor para evaluar la concentración de aluminio en cada uno de los días de medida para las plantas El Tablazo y Tulcán en función del tiempo (mañana - tarde).

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Tablazo	Inter-grupos	0,050	9	0,006	517,680	0,000
	Intra-grupos	0,001	80	0,000		
	total	0,050	89			
Tulcán	Inter-grupos	0,016	9	0,002	599,567	0,000
	Intra-grupos	0,000	80	0,000		
	Total	0,016	89			

Tabla 68. Prueba de Duncan^a para la concentración de aluminio en la planta de tratamiento El Tablazo en función del día y tiempo (mañana - tarde) de muestreo.

		Tiempo	N	1	2	3	4	5
A l u m i n i o	Mañana-Día 5	9	0,0336					
	Tarde-Día 5	9	0,0350					
	Tarde-Día 4	9		0,0382				
	Mañana-Día 4	9		0,0384				
	Tarde-Día 1	9			0,0503			
	Mañana-Día 1	9			0,0506			
	Tarde-Día 3	9			0,0521			
	Mañana-Día 3	9			0,0536			
	Tarde-Día 2	9				0,0978		
	Mañana-Día 2	9					0,1020	
	Sig.		0,350	0,885	0,058	1,000	1,000	

^a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 9,0

Tabla 69. Prueba de Duncan^a para la concentración de aluminio en la planta de tratamiento Tulcán en función del día y tiempo (mañana - tarde) de muestreo.

	Tiempo	N	1	2	3	4	5	6	7
A l u m i n i o	Mañana-Día 5	9	0,0213						
	Tarde-Día 4	9	0,0216						
	Tarde-Día 5	9	0,0217						
	Tarde-Día 1	9		0,0272					
	Tarde-Día 2	9			0,0313				
	Mañana-Día 1	9				0,0364			
	Mañana-Día 4	9				0,0374			
	Mañana-Día 3	9					0,0392		
	Mañana-Día 2	9						0,0494	
	Tarde-Día 3	9							0,0650
	Sig.		0,700	1,000	1,000	0,218	1,000	1,000	1,000

^a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 9,0

La prueba de Kruskal-Wallis, *Tabla 70*, para la planta de Palacé indica que en función del tiempo (mañana – tarde según día) si hay diferencia significativa para la mediana de la concentración de aluminio en el agua tratada.

Las pruebas de U de Mann-Whitney, *Tabla 71*, para los distintos valores de concentración con cada tiempo (mañana – tarde) según el día también demuestran en la mayoría de los casos diferencia altamente significativa, y la tabla de medias, *Tabla 72*, comprueba en forma general que hay diferencia significativa en la concentración de aluminio de la mayoría de los días y tiempos de muestreo, atribuible también a efectos del tratamiento de floculación que no es homogéneo porque depende del estado del clima que implica cambios en color y turbiedad y a que en esta planta se presentan los valores más bajos de aluminio con respecto a las otras dos plantas de tratamiento.

Tabla 70. Prueba de Kruskal-Wallis para evaluar la concentración de aluminio en función del tiempo en la planta de tratamiento Palacé.

Aluminio	Concentración, mg/L
Chi-cuadrado	85,139
gl	9
Sig. Asintót.	0,000

Variable de agrupación: Tiempo

Tabla 71. Prueba de Mann-Whitney para la concentración de aluminio en la planta Palacé en función del tiempo (mañana- tarde) y el día de muestreo.

Tiempo según Día Tiempo y Día de muestreo	Sig. Asintót. (bilateral)	Tiempo según Día Tiempo y día de muestreo	Sig. Asintót. (bilateral)
M,1 - T,1	0,000	M,2 - T,5	0,000
M,1 - M,2	0,005	T,2 - M,3	0,000
M,1 - T,2	0,000	T,2 - T,3	0,109
M,1 - M,3	0,000	T,2 - M,4	0,000
M,1 - T,3	0,000	T,2 - T,4	0,005
M,1 - M,4	0,002	T,2 - M,5	0,000
M,1 - T,4	0,001	T,2 - T,5	0,000
M,1 - M,5	0,002	M,3 - T,3	0,000
M,1 - T,5	0,000	M,3 - M,4	0,000
T,1 - M,2	0,000	M,3 - T,4	0,000
T,1 - T,2	0,000	M,3 - M,5	0,000
T,1 - M,3	0,000	M,3 - T,5	0,000
T,1 - T,3	0,000	T,3 - M,4	0,000
T,1 - M,4	0,000	T,3 - T,4	0,045
T,1 - T,4	0,000	T,3 - M,5	0,000
T,1 - M,5	0,000	T,3 - T,5	0,000
T,1 - T,5	0,000	M,4 - T,4	0,000
M,2 - T,2	0,000	M,4 - M,5	0,409
M,2 - M,3	0,000	M,4 - T,5	0,000
M,2 - T,3	0,000	T,4 - M,5	0,000
M,2 - M,4	0,000	T,4 - T,5	0,000
M,2 - T,4	0,064	M,5 - T,5	0,000
M,2 - M,5	0,000		

Variable de agrupación: Tiempo (Mañana – Tarde). M: mañana; T: tarde. Día 1: 1; Día 2: 2; Día 3: 3; Día 4: 4; Día 5: 5

Tabla 72. Informe de Medias para la concentración de aluminio de acuerdo al tiempo (mañana- tarde) y día de muestreo en la planta Palacé.

Tiempo Según Día	Media	N	Desv. típ.
Mañana-Día 1	0,0322	9	0,001641
Mañana-Día 2	0,0344	9	0,000726
Mañana-Día 3	0,02322	9	0,000441
Mañana-Día 4	0,02922	9	0,000972
Mañana-Día 5	0,02967	9	0,000707
Tarde-Día 1	0,12889	9	0,003296
Tarde-Día 2	0,03878	9	0,000667
Tarde-Día 3	0,03822	9	0,000667
Tarde-Día 4	0,03644	9	0,002242
Tarde-Día 5	0,05444	9	0,001130
Total	0,04456	90	0,029380

5.2.4 Estandarización intra-laboratorio

Dos analistas realizaron el análisis de seis muestras por triplicado empleando el método implementado para aluminio, hierro total y nitritos. Cada uno elaboró su respectiva curva de calibración en el mismo laboratorio de la planta El Tablazo, así como el análisis de las

muestras por separado, obteniendo los resultados registrados en las *Tablas 73, 74, 75*. La precisión intralaboratorio referida a la concordancia observada entre los resultados obtenidos para cada muestra se expresó en términos del CV (*Tablas 73, 74, 75*). En ambos casos (analista 1 y 2) los coeficientes de variación correspondientes a cada muestra son bajos, inferior al 3,5 % para aluminio, 5 % para nitritos y 7 % para hierro total; lo cual significa que existe repetibilidad en las medidas, favoreciendo el desarrollo de la estandarización, presentando mayor variación en la determinación de hierro total.

Tabla 73. Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de aluminio.

M	ANALISTA 1						ANALISTA 2					
	Concentración (mg Al ³⁺ /L)					% CV	Concentración (mg Al ³⁺ /L)					% CV
	1	2	3	\bar{x}	S		1	2	3	\bar{x}	S	
1	0,034	0,035	0,033	0,034	0,0010	2,94	0,034	0,033	0,033	0,033	0,0006	1,73
2	0,035	0,034	0,034	0,034	0,0006	1,68	0,036	0,036	0,035	0,036	0,0006	1,62
3	0,026	0,026	0,027	0,026	0,0006	2,19	0,026	0,025	0,025	0,025	0,0006	2,28
4	0,028	0,029	0,030	0,029	0,0010	3,45	0,030	0,030	0,030	0,030	0,0000	0,00
5	0,031	0,031	0,032	0,031	0,0006	1,84	0,029	0,029	0,028	0,029	0,0006	2,01

M: muestra. \bar{x} : Promedio. Analista 1: persona que valido el método. Analista 2: Auxiliar laboratorio El Tablazo.

Tabla 74. Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de hierro total.

M	ANALISTA 1						ANALISTA 2					
	Concentración (mg Fe ²⁺ /L)					% CV	Concentración (mg Fe ²⁺ /L)					% CV
	1	2	3	\bar{x}	S		1	2	3	\bar{x}	S	
1	0,150	0,140	0,140	0,143	0,0058	4,06	0,144	0,134	0,144	0,141	0,0058	4,11
2	0,120	0,120	0,130	0,123	0,0058	4,72	0,124	0,124	0,121	0,123	0,0017	1,38
3	0,053	0,060	0,060	0,058	0,0040	6,90	0,063	0,063	0,058	0,061	0,0029	4,75
4	0,060	0,060	0,056	0,059	0,0023	3,90	0,058	0,063	0,059	0,060	0,0026	4,33
5	0,130	0,120	0,130	0,127	0,0058	4,57	0,124	0,124	0,134	0,127	0,0058	4,57
6	0,130	0,130	0,140	0,133	0,0058	4,36	0,140	0,134	0,134	0,136	0,0035	2,57

Tabla 75. Datos comparativos para la validación Intra-laboratorio entre Analistas 1 y 2 para análisis de nitritos.

M	ANALISTA 1						ANALISTA 2					
	Concentración (mg NO ₂ ⁻ /L)					% CV	Concentración (mg NO ₂ ⁻ /L)					% CV
	1	2	3	\bar{x}	S		1	2	3	\bar{x}	S	
1	0,003	0,003	0,003	0,003	0,0000	0,00	0,003	0,003	0,003	0,003	0,0000	0,00
2	0,011	0,011	0,011	0,011	0,0000	0,00	0,011	0,011	0,011	0,011	0,0000	0,00
3	0,023	0,023	0,023	0,023	0,0000	0,00	0,023	0,022	0,023	0,023	0,0006	2,61
4	0,012	0,012	0,012	0,012	0,0000	0,00	0,011	0,012	0,012	0,012	0,0006	5,00
5	0,005	0,005	0,005	0,005	0,0000	0,00	0,005	0,005	0,005	0,005	0,0000	0,00
6	0,023	0,024	0,023	0,023	0,0006	2,61	0,023	0,024	0,024	0,024	0,0006	2,50

Se aplicó la prueba t para muestras relacionadas, *Tabla 76*, para comprobar que no hay diferencia estadística significativa entre los dos análisis teniendo en cuenta las siguientes hipótesis:

- ✚ **H₀**: Los análisis no proporcionan resultados significativamente diferentes para la cuantificación de aluminio, hierro total o nitritos.
- ✚ **H_a**: Los análisis proporcionan resultados significativamente diferentes para la cuantificación de aluminio, hierro total o nitritos.

Tabla 76. Prueba t para comparar resultados obtenidos por analista 1 y 2 en la determinación de aluminio, hierro total y nitritos.

	Par 1	Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)
		Media	S típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				
					Inferior	Superior			
Al	Analista 1 – Analista 2	0,000400	0,001724	0,000445	-0,000555	0,001355	0,899	14	0,384
Fe total	Analista 1 – Analista 2	-0,000889	0,005645	0,001331	-0,003696	0,001918	-0,668	17	0,513
NO₂⁻	Analista 1 – Analista 2	0,000056	0,000416	0,000098	-0,000151	0,000263	0,566	17	0,579

S: desviación

En la *Tabla 76* se observa que el t calculado, $|t|_{cal}$, para aluminio, hierro total y nitritos tiene un valor de 0,899, 0,668 y 0,566, respectivamente; mientras el t crítico, t_{crit} , para catorce grados de libertad es de 2,140 y 2,110 para diecisiete grados de libertad, con una significancia de 0,05^[28]. Al comparar estos dos valores se tiene que el $t_{cal} < t_{crit}$, por lo que se acepta la hipótesis nula. Además, el $p > 0,05$ (0,384, 0,513 y 0,579 para aluminio, hierro total y nitritos) sugiere que los resultados obtenidos por los dos analistas no difieren significativamente.

5.2.5 Prueba de desempeño para hierro total y aluminio

Se realizaron pruebas de desempeño con muestras certificadas otorgadas por el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Aguas Potables – PICCAP del Instituto Nacional de Salud, INS. Las muestras de concentración desconocida fueron analizadas empleando los métodos validados, los resultados fueron enviados al laboratorio del INS en formato digital especificando el método y, luego de casi un mes se obtuvo un informe que revela la concentración real de la muestra y el desempeño del método, satisfactorio en este caso para hierro total y aluminio. No se realizó la prueba de nitritos (NO₂⁻-N), debido a que el INS no ofrece el servicio, no obstante queda pendiente la corroboración de este método analítico.

En la *Tabla 77* se muestra los resultados de estos ensayos. Los valores de los porcentajes de recuperación para hierro total son de 99,2 y 100 %, superiores al 95 % y

un error relativo $\leq 1\%$; para el aluminio se obtuvo un porcentaje de recuperación adecuado, 102,4 % y un error relativo de 2,9 %, indicando que los métodos producen resultados exactos.

Los bajos coeficientes de variación en términos de repetibilidad, cumplen con el criterio de aceptación de Horwitz ($\% CV < \% CV \text{ Horwitz}$). Valores de 0, 1,8 y 0,8 % para hierro total y aluminio, respectivamente son indicativos de la precisión de ambos métodos, demostrando que no hay mayor variación entre análisis ejecutados en un corto periodo de tiempo.

Tabla 77. Resultados de las pruebas de desempeño para hierro total y aluminio.

	NOMINACIÓN	PICCAP (mg/L)	ACUEDUCTO DE POPAYÁN (mg/L)	S	ERROR (%)	% R	%CV	%CV Horwitz
Hierro total	Muestra-1	0,120	0,119	0,0000	0,8	99,2	0,0	22,0
	Muestra-2	0,150	0,150	0,0027	0,0	100,0	1,8	21,3
Aluminio	Muestra-1	0,070	0,072	0,0006	2,9	102,4	0,8	23,9

Nota: el análisis de las muestras se realizó por triplicado. (S: Desviación Estándar).

5.2.6 Cálculo de la incertidumbre

Se estimó la incertidumbre de la medición de nitritos, hierro total y aluminio destinados al análisis de agua potable. Se emplearon dos procedimientos para estimar la incertidumbre combinada. El primero utilizó el procedimiento paso a paso para estimar la incertidumbre de cada etapa del proceso de medición, con estos datos se determinó la incertidumbre combinada y por último la expandida. El segundo procedimiento evaluó la incertidumbre de manera global, en términos de repetibilidad, reproducibilidad y exactitud.

5.2.6.1 Estimación de la incertidumbre componente a componente.

- a. Estimación de la incertidumbre de medición de nitritos:** El primer paso consiste en identificar las fuentes inmediatas de incertidumbre que afectan la cuantificación para el análisis de nitritos, las cuales se observan la *Tabla 78* y *Figura 10* (más detallada).

Tabla 78. Fuentes de incertidumbre para nitritos.

Fuentes	Aplica incertidumbre
Preparación de la solución estándar	✓
Preparación de la solución de trabajo	✓
Preparación de los patrones de la curva de calibración	✓
Curva de calibración	✓
Alícuota de la muestra	✓
Medición de pH	No aplica
Filtración sólidos suspendidos	No aplica

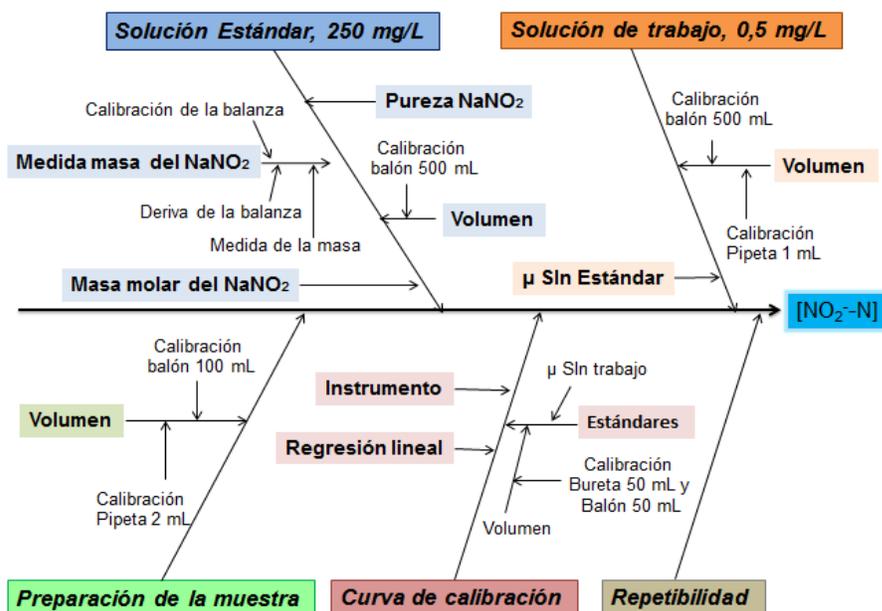


Figura 10. Diagrama de causa – efecto para determinar la incertidumbre en la medición de nitritos.

Luego, se continúa con la cuantificación de cada una de las fuentes de incertidumbre descritas en el diagrama causa efecto.

⇒ **Incertidumbre combinada, μ_c , solución estándar de 250 mg/L, μ_c (Est. NO₂-N 250 mg/L)**

✚ **Incertidumbre aportada por la masa medida de NaNO₂, μ_c (mNaNO₂)** ^[25]: Cálculo de la incertidumbre asociada a la pesada del NaNO₂ para preparar el estándar de 250 mg NO₂⁻N / L.

Calibración de la balanza: En el certificado de la balanza se establece que $U = 0,000208 g + 1,623 E-05*m$, donde m es peso del NaNO₂ (0,6157 g). Por tanto,

$$U = 0,000208 g + 1,623E - 05 * 0,6157 g = 0,000217993 g$$

$$\mu_{c(mNaNO_2)} = \frac{0,000217993 g}{2} = 0,000108996 g$$

Medida de la masa: Calcular con la ecuación (13).

$$\mu(\text{medida}) = \sqrt{(1,6E - 04)^2 + \frac{(0,0001)^2}{3}} = 1,7E - 04 g$$

Deriva de la balanza: Calcular con la ecuación (14).

$$\mu(\text{deriva}) = \sqrt{\left(\frac{(0,0001 g)^2}{3}\right)^2 + \left(\frac{0,000002 * 1 * 50}{\sqrt{3}}\right)^2} = 5,77E - 05 g$$

Ahora se calcula la incertidumbre combinada, μ_c , y la incertidumbre estándar relativa (μ_{cR}), que se refiere a la incertidumbre combinada dividida entre el valor estimado que en este caso es la masa del NaNO_2 (0,6157 g).

$$\mu_{c(m_{\text{NaNO}_2})} = \sqrt{0,000108996 \text{ g}^2 + 1,7E - 04 \text{ g}^2 + 5,77E - 05 \text{ g}^2} = 2,1E - 04 \text{ g}$$

$$\mu_{cR(m_{\text{NaNO}_2})} = \frac{2,1E - 04 \text{ g}}{0,6157 \text{ g}} = 3,51E - 04$$

✚ Incertidumbre aportada por la masa molar del NaNO_2

Tabla 79. Datos para calcular la incertidumbre por masa molar para Nitritos.

Elemento	Masa atómica	Incertidumbre IUPAC	$\mu(x_i)$ individual $\frac{\mu_{IUPAC}}{\sqrt{3}}$	Contribución a la masa molar	$\mu(x_i)$ total
Na	22,98977	0,000002	1,1547E-06	22,98977*1	1,1547E-06*1
N	14,00674	0,000070	4,04145E-05	14,00674*1	4,04145E-05*1
O	15,99940	0,000300	0,000173205	15,99940*2	0,000173205*1
			M_{NaNO_2}	68,99531 g/mol	--
			$\mu_{c(x_i)}$	--	0,000348762 g/mol
			$\mu_{cR}(M_{\text{NaNO}_2})$		5,05486E-06

✚ Incertidumbre aportada por la pureza del NaNO_2

$$\mu_{P_{\text{NaNO}_2}} = \frac{0,007}{\sqrt{3}} = 0,004$$

$$\mu_{P_{\text{NaNO}_2}} = \frac{0,004}{0,993} = 0,004$$

✚ **Incertidumbre aportada por el balón de 500,000 ± 0,028 mL:** Se utiliza la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,028 \text{ mL}}{2} = 0,014 \text{ mL}$$

$$\mu_{cR} = \sqrt{\left(\frac{0,014 \text{ mL}}{500 \text{ mL}}\right)^2} = 2,8E - 05$$

✚ **Incertidumbre aportada por el horno en el que se secó el NaNO_2 :** Se utiliza la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2

$$\mu_c = \frac{0,50^\circ\text{C}}{2} = 0,25^\circ\text{C}$$

$$\mu_{cR} = \frac{0,25^\circ\text{C}}{103^\circ\text{C}} = 2,4E - 03$$

Por tanto, la incertidumbre aportada por el estándar de $\text{NO}_2^- \text{N}$ de 250 mg/L es:

$$\mu_{c(\text{Est. NO}_2^- \text{N } 250 \text{ mg/L})} = \sqrt{(3,38E - 04)^2 + (5,05E - 06)^2 + (4,0E - 03)^2 + (2,8E - 05)^2 + (2,4E - 03)^2}$$

$$\mu_{c(\text{Est. NO}_2^- \text{N } 250 \text{ mg/L})} = 4,75E - 03$$

⇒ **Incertidumbre para la solución de trabajo de 0,5 mg/L, μ_c (sln trabajo 0,5 mg/L)**

$$\mu_{c(\text{sln trabajo } 0,5 \text{ mg/L})} = \sqrt{(\mu_{c(\text{Est. NO}_2^- \text{N } 250 \text{ mg/L})})^2 + (\mu_{cR} \text{ balón } 500 \text{ mL})^2 + (\mu_{cR} \text{ pipeta aforada } 1 \text{ mL})^2}$$

$$\mu_{c(\text{sln trabajo } 0,5 \text{ mg/L})} = \sqrt{(4,75E - 03)^2 + (2,8E - 05)^2 + (3,1E - 03)^2} = 4,76E - 03$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la curva de calibración, $\mu(C_{cal})$**

✚ **Incertidumbre aportada por el espectrofotómetro:** Se emplea la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,0028}{2} = 0,0014 \text{ nm}$$

$$\mu_{cR} = \frac{0,0014 \text{ nm}}{540 \text{ nm}} = 2,59E - 06$$

✚ **Incertidumbre aportada por los estándares de la curva de calibración:** Se tiene en cuenta la incertidumbre aportada por: la solución de trabajo de 0,5 mg/L, balón de 50 mL y la bureta digital de 50 mL, en especial la especificada para un volumen de 5 mL. La incertidumbre aportada por cada uno se debe multiplicar por 6 debido a que los estándares en total son seis.

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{(\mu_{c(\text{sln trabajo } 0,5 \text{ mg/L})})^2 + (\mu_{cR} \text{ balón } 50 \text{ mL})^2 + (\mu_{cR} \text{ Bureta})^2}$$

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{6 * (4,76E - 03)^2 + 6 * (2,7E - 05)^2 + 6 * (1,6E - 03)^2} = 0,012$$

✚ **Incertidumbre aportada por la regresión lineal, $\mu_R(C_{cal, reg})$:** La incertidumbre de la regresión lineal se calculó con la ecuación (15) de la siguiente manera:

$$\mu(C_{cal, reg}) = \frac{7,94E - 04}{2,9574} \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{30} + \frac{1,14E - 04}{2,11E - 03}} = 1,05E - 04 \text{ mg/L}$$

$$\mu_R(C_{cal, reg}) = \frac{1,05 - 04 \text{ mg/L}}{0,023 \text{ mg/L}} = 4,58E - 03$$

Los datos necesarios para obtener este resultado se encuentran consignados en la *Tabla 80*, donde la desviación estándar residual y la suma de cuadrados de los residuales se estimaron con las ecuaciones (16) y (17), respectivamente.

Tabla 80. Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para nitritos.

i	c_i	A_i	$(c_i - \bar{c})^2$	$(B_1 + B_0 * c_i)$	$\sum_{i=1}^n [A_i - (B_1 + B_0 * c_i)]^2$
1	0,002	0,006	0,0001	0,00631	9,39E-08
2	0,004	0,013	0,0001	0,01222	6,06E-07
3	0,008	0,025	0,0000	0,02405	9,00E-07
4	0,015	0,046	0,0000	0,04475	1,55E-06
5	0,020	0,060	0,0001	0,05954	2,11E-07
6	0,025	0,075	0,0002	0,07433	4,52E-07
7	0,002	0,006	0,0001	0,00631	9,39E-08
8	0,004	0,012	0,0001	0,01222	4,90E-08
9	0,008	0,024	0,0000	0,02405	2,61E-09
10	0,015	0,045	0,0000	0,04475	6,09E-08
11	0,020	0,059	0,0001	0,05954	2,92E-07
12	0,025	0,073	0,0002	0,07433	1,76E-06
13	0,002	0,006	0,0001	0,00631	9,39E-08
14	0,004	0,012	0,0001	0,01222	4,90E-08
15	0,008	0,023	0,0000	0,02405	1,10E-06
16	0,015	0,044	0,0000	0,04475	5,67E-07
17	0,020	0,060	0,0001	0,05954	2,11E-07
18	0,025	0,074	0,0002	0,07433	1,07E-07
19	0,002	0,006	0,0001	0,00631	9,39E-08
20	0,004	0,012	0,0001	0,01222	4,90E-08
21	0,008	0,023	0,0000	0,02405	1,10E-06
22	0,015	0,044	0,0000	0,04475	5,67E-07
23	0,020	0,059	0,0001	0,05954	2,92E-07
24	0,025	0,073	0,0002	0,07433	1,76E-06
25	0,002	0,007	0,0001	0,00631	4,81E-07
26	0,004	0,012	0,0001	0,01222	4,90E-08
27	0,008	0,025	0,0000	0,02405	9,00E-07
28	0,015	0,046	0,0000	0,04475	1,55E-06
29	0,020	0,061	0,0001	0,05954	2,13E-06
30	0,025	0,075	0,0002	0,07433	4,52E-07

$$\bar{c} = 0,0123 \quad \bar{A} = 0,0369 \quad Q_{xx} = 0,0021$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{30} 1,765E - 05}{28}} = 7,94E - 04$$

Datos requeridos: B_0 : 2,9574. B_1 : 3,91E-04. c_0 : 0,023 mg/L. p : 15 réplicas. n : 30, se prepararon cinco curvas de calibración cada una con seis niveles de concentración, $6*5 = 30$).

Por tanto, la incertidumbre de la curva de calibración es:

$$\mu(C_{cal}) = \sqrt{(2,59E - 06)^2 + (1,23E - 02)^2 + (4,58E - 03)^2} = 1,31E - 02$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la preparación de la muestra, $\mu_{CR}(PM)$**

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(\mu_{CR} \text{ balón } 50 \text{ mL})^2 + (\mu_{CR} \text{ pipeta aforada } 2 \text{ mL})^2}$$

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(2,7E - 05)^2 + (1,8E - 04)^2} = 1,84E - 04$$

⇒ **Incertidumbre por repetibilidad:** La precisión del ensayo en condiciones de repetibilidad, se consideró como incertidumbre de tipo A, por lo que se determinó la desviación estándar experimental ($s: 0,6044$, $n: 15$). Lo ideal para el ensayo, es usar una muestra de concentración conocida ($0,023 \text{ mg/L}$).

$$\mu_c = \frac{3,78E - 04}{\sqrt{15}} = 9,76E - 05 \text{ mg/L}$$

$$\mu_{cR(\text{rep})} = \sqrt{\left(\frac{9,76E - 05 \text{ mg/L}}{0,023 \text{ mg/L}}\right)^2} = 4,24E - 03$$

⇒ **Incertidumbre estándar combinada en el análisis de nitritos:** Se toman los aportes de cada fuente de incertidumbre

$$\frac{\mu_{cR}([NO_2^- - N])}{([NO_2^- - N])} = \sqrt{(4,75E - 03)^2 + (4,76E - 03)^2 + (1,31E - 02)^2 + (1,84E - 04)^2 + (4,24E - 03)^2}$$

$$\frac{\mu_{cR} [NO_2^- - N]}{[NO_2^- - N]} = 1,56E - 02$$

⇒ **Incertidumbre Expandida en el análisis de nitritos:** Considerando un nivel de confianza del 95 % y un factor de cobertura de $k= 2$ se tiene

$$U = 1,56E - 02 * 2$$

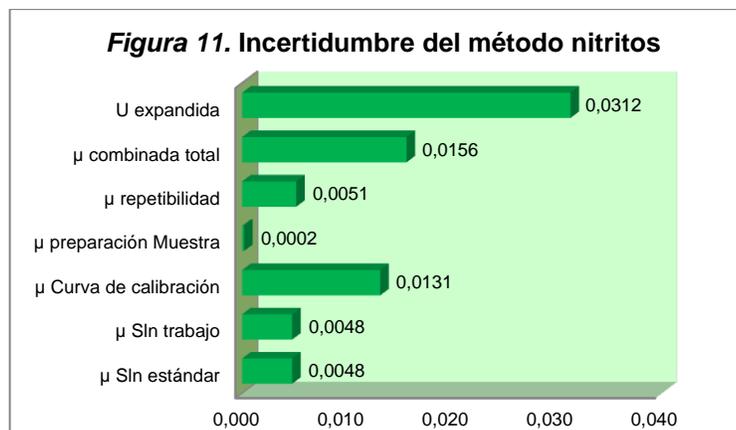
$$U = 0,031$$

⇒ **Cómo reportar la concentración de nitritos en una muestra**

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * U)$$

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * 0,031)$$

Las incertidumbres calculadas se pueden representar en forma de barras, *Figura 11*, donde se observa que la principal fuente de incertidumbre es por la curva de calibración.



- b. **Estimación de la incertidumbre de medición de hierro total:** Primero se deben identificar las fuentes inmediatas de incertidumbre que afectan la cuantificación para el análisis de hierro total, ver la *Tabla 81* y *Figura 12* (más detallada).

Tabla 81. Fuentes de incertidumbre para hierro total.

Fuentes	Aplica incertidumbre
Preparación de la solución de reserva	✓
Preparación de la solución de trabajo	✓
Preparación de los patrones de la curva de calibración	✓
Curva de calibración	✓
Alícuota de la muestra	✓

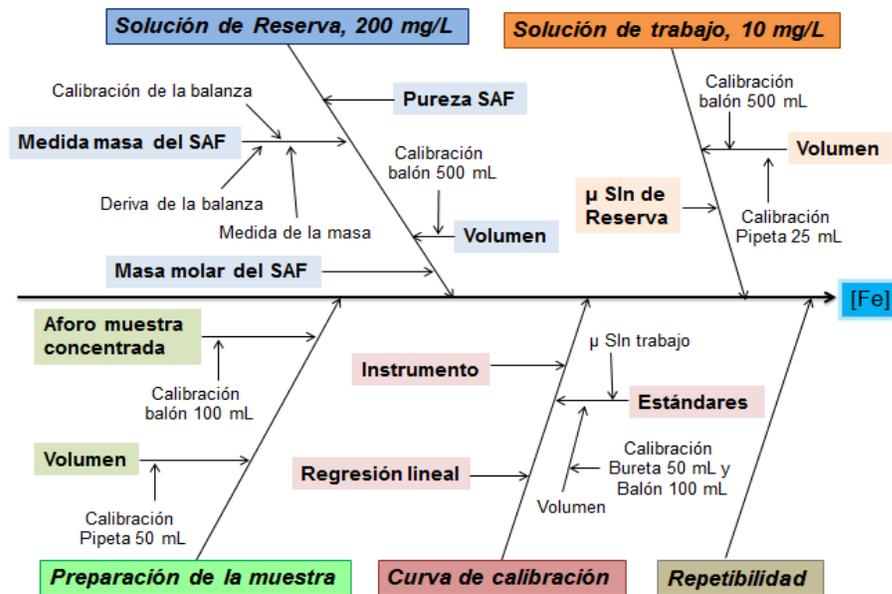


Figura 12. Diagrama de causa-efecto para determinar la incertidumbre en la medición de Hierro total. Sulfato Amónico Ferroso, SAF.

Ahora, se cuantifican cada una de las fuentes de incertidumbre descritas en el diagrama causa efecto para hierro total.

⇒ **Incertidumbre para la solución estándar de hierro de 200 ppm, $\mu_{c(\text{Est. Fe } 200 \text{ mg/L})}$**

✚ **Incertidumbre por la masa medida de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SAF), $\mu_{c(m\text{SAF})}$**

Calibración de la balanza: En el certificado de la balanza se establece que $U = 0,000208 \text{ g} + 1,623 \text{ E-}05 * m$, donde m es peso del $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,7036 g). Por tanto,

$$U = 0,000208 \text{ g} + 1,623 \text{ E} - 05 * 0,7036 \text{ g} = 0,000219419 \text{ g}$$

$$\mu_{c(m\text{SAF})} = \frac{0,000219419 \text{ g}}{2} = 0,00010971 \text{ g}$$

Medida de la masa: Se calcula de forma similar como para nitritos.

$$\mu(\text{medida}) = \sqrt{(2,19E - 04)^2 + \frac{(0,0001)^2}{3}} = 2,27E - 04 \text{ g}$$

Deriva de la balanza: Se calcula de forma similar como para nitritos.

$$\mu(\text{deriva}) = \sqrt{\left(\sqrt{\frac{(0,0001 \text{ g})^2}{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{0,000002 * 1 * 100}{\sqrt{3}}}\right)^2} = 1,29E - 04 \text{ g}$$

Ahora se calcula la incertidumbre combinada, μ_c , y la incertidumbre estándar relativa, que se refiere a la incertidumbre combinada dividida entre el valor estimado que en este caso es la masa del SAF (0,7036 g).

$$\mu_{c(m_{SAF})} = \sqrt{0,00010971 \text{ g}^2 + 2,27E - 04 \text{ g}^2 + 1,29E - 05 \text{ g}^2} = 2,83E - 04 \text{ g}$$

$$\mu_{cR(m_{SAF})} = \frac{2,83E - 04 \text{ g}}{0,7036 \text{ g}} = 4,02E - 04$$

✚ Incertidumbre aportada por la masa molar del $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 82. Datos para calcular la incertidumbre por masa molar para hierro total.

Elemento	Masa atómica	Incertidumbre IUPAC	$\mu(x_i)$ individual $\mu_{IUPAC}/\sqrt{3}$	Contribución a la masa molar	$\mu(x_i)$ total
Fe	55,845	0,00200	0,001154701	55,845*1	1,1547E-03*1
N	14,00674	0,00007	4,04145E-05	14,00674*2	4,04145E-05*2
O	15,99940	0,00030	0,000173205	15,99940*14	0,000173205*14
S	32,065	0,00500	0,002886751	32,065*2	0,002886751*2
H	1,00794	0,00007	4,04145E-05	1,00794*20	4,04145E-05*20
			M_{SAF}	392,13888 g/mol	--
			$\mu_{c(x_i)}$	--	0,006419232 g/mol
			$\mu_{cR(M_{SAF})}$		1,63698E-05

✚ Incertidumbre aportada por la pureza del SAF

$$\mu_{P_{SAF}} = \frac{0,002}{\sqrt{3}} = 1,15E - 03$$

$$\mu_{P_{SAF}} = \frac{1,15E - 03}{0,998} = 1,16E - 03$$

✚ **Incertidumbre aportada por el balón de 500,000 ± 0,028 mL:** Se utiliza la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,028 \text{ mL}}{2} = 0,014 \text{ mL}$$

$$\mu_{cR} = \sqrt{\left(\frac{0,014 \text{ mL}}{500 \text{ mL}}\right)^2} = 2,8E - 05$$

Por tanto, la incertidumbre por la solución estándar de hierro de 200 mg/L es:

$$\mu_{c(\text{Est. Fe } 200 \text{ mg/L})} = \sqrt{(4,02E - 04)^2 + (1,64E - 05)^2 + (1,16E - 03)^2 + (2,80E - 05)^2} = 1,23E - 03$$

⇒ **Incertidumbre para la solución de trabajo de 10 ppm, $\mu_{c(\text{sln trabajo } 10 \text{ mg/L})}$**

$$\mu_{c(\text{sln trabajo } 10 \text{ mg/L})} = \sqrt{(\mu_{c(\text{Est. Fe } 200 \text{ mg/L})})^2 + (\mu_{cR} \text{ balón } 500 \text{ mL})^2 + (\mu_{cR} \text{ pipeta aforada } 25 \text{ mL})^2}$$

$$\mu_{c(\text{sln trabajo } 10 \text{ mg/L})} = \sqrt{(1,23E - 03)^2 + (2,80E - 05)^2 + (4,40E - 05)^2} = 1,23E - 03$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la curva de calibración, $\mu(C_{\text{cal}})$**

✚ **Incertidumbre aportada por el espectrofotómetro:** Se emplea la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,0028}{2} = 0,0014 \text{ nm}$$

$$\mu_{cR} = \frac{0,0014 \text{ nm}}{510 \text{ nm}} = 2,75E - 06$$

✚ **Incertidumbre aportada por los estándares de la curva de calibración:** Se tiene en cuenta la incertidumbre aportada por: la solución de trabajo de 10 mg/L, balón de 100 mL y la bureta digital de 50 mL, en especial la especificada para un volumen de 5 mL. La incertidumbre aportada por cada uno se debe multiplicar por 6 debido a que los estándares en total son seis.

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{(\mu_{c(\text{sln trabajo } 10 \text{ mg/L})})^2 + (\mu_{cR} \text{ balón } 100 \text{ mL})^2 + (\mu_{cR} \text{ Bureta})^2}$$

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{6 * (1,23E - 03)^2 + 6 * (2,40E - 05)^2 + 6 * (1,60E - 03)^2} = 4,94E - 03$$

✚ **Incertidumbre aportada por la regresión lineal, $\mu_R(C_{\text{cal}}, \text{reg})$:** La incertidumbre de la regresión lineal para hierro total se determina con la información de la *Tabla 83* y de forma análoga como se procedió con nitritos.

$$\mu(C_{\text{cal}}, \text{reg}) = \frac{3,09E - 04}{0,2002} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{30} + \frac{(0,2800 - 0,2583)^2}{0,7604}} = 6,92E - 04 \text{ mg/L}$$

$$\mu(C_{\text{cal}}, \text{reg}) = \frac{6,92 - 04 \text{ mg/L}}{0,28 \text{ mg/L}} = 2,47E - 03$$

Tabla 83. Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para hierro total.

i	c_i	A_i	$(c_i - \bar{c})^2$	$(B_1 + B_0 * c_i)$	$\sum_{i=1}^n [A_i - (B_1 + B_0 * c_i)]^2$
1	0,05	0,010	0,0434	0,01007	4,32E-09
2	0,10	0,020	0,0251	0,02007	5,47E-09
3	0,20	0,040	0,0034	0,04009	8,17E-09
4	0,30	0,060	0,0017	0,06011	1,14E-08
5	0,40	0,080	0,0201	0,08012	1,52E-08
6	0,50	0,100	0,0584	0,10014	1,95E-08
7	0,05	0,010	0,0434	0,01007	4,32E-09
8	0,10	0,021	0,0251	0,02007	8,57E-07
9	0,20	0,040	0,0034	0,04009	8,17E-09
10	0,30	0,060	0,0017	0,06011	1,14E-08
11	0,40	0,080	0,0201	0,08012	1,52E-08
12	0,50	0,100	0,0584	0,10014	1,95E-08
13	0,05	0,010	0,0434	0,01007	4,32E-09
14	0,10	0,020	0,0251	0,02007	5,47E-09
15	0,20	0,040	0,0034	0,04009	8,17E-09
16	0,30	0,061	0,0017	0,06011	7,98E-07
17	0,40	0,080	0,0201	0,08012	1,52E-08
18	0,50	0,100	0,0584	0,10014	1,95E-08
19	0,05	0,010	0,0434	0,01007	4,32E-09
20	0,10	0,020	0,0251	0,02007	5,47E-09
21	0,20	0,040	0,0034	0,04009	8,17E-09
22	0,30	0,060	0,0017	0,06011	1,14E-08
23	0,40	0,080	0,0201	0,08012	1,52E-08
24	0,50	0,100	0,0584	0,10014	1,95E-08
25	0,05	0,010	0,0434	0,01007	4,32E-09
26	0,10	0,020	0,0251	0,02007	5,47E-09
27	0,20	0,040	0,0034	0,04009	8,17E-09
28	0,30	0,060	0,0017	0,06011	1,14E-08
29	0,40	0,080	0,0201	0,08012	1,52E-08
30	0,50	0,101	0,0584	0,10014	7,40E-07

$$\bar{c} = 0,2583 \quad \bar{A} = 0,0518 \quad Q_{xx} = 0,7604$$

$$\sum_{i=1}^{30} 2,679E - 06$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{2,679E - 06}{28}} = 3,09E - 04$$

Datos requeridos: B_0 : 0,2002. B_1 : 5,753E-05. c_0 : 0,28 mg/L. p : 15 réplicas. n : 30, se prepararon cinco curvas de calibración cada una con seis niveles de concentración, $6*5 = 30$).

Por tanto, la incertidumbre de la curva de calibración es:

$$\mu(C_{cal}) = \sqrt{(2,75E - 06)^2 + (4,94E - 03)^2 + (2,47E - 03)^2} = 5,52E - 03$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la preparación de la muestra, $\mu_{CR}(PM)$**

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(\mu_{CR} \text{ balón } 100 \text{ mL})^2 + (\mu_{CR} \text{ pipeta aforada } 50 \text{ mL})^2}$$

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(2,40E - 05)^2 + (2,90E - 05)^2} = 3,76E - 05$$

⇒ **Incertidumbre por repetibilidad:** Se obtiene al dividir la desviación estándar de la medida de concentración de una muestra de concentración conocida sobre la raíz cuadrada de las n mediciones realizadas (incertidumbre tipo A).

$$\mu_c = \frac{2,875E - 03}{\sqrt{6}} = 1,17E - 03 \text{ mg/L}$$

$$\mu_{cR (rep)} = \sqrt{\left(\frac{1,17E - 03 \text{ mg/L}}{0,28 \text{ mg/L}}\right)^2} = 4,19E - 03$$

⇒ **Incertidumbre estándar combinada en el análisis de hierro total:** Se toman los aportes de cada fuente de incertidumbre.

$$\frac{\mu_{cR}([Fe])}{([Fe])} = \sqrt{(1,23E - 03)^2 + (1,23E - 03)^2 + (5,52E - 03)^2 + (3,76E - 05)^2 + (4,19E - 03)^2}$$

$$\frac{\mu_{cR}([Fe])}{([Fe])} = 7,15E - 03$$

⇒ **Incertidumbre Expandida en el análisis de hierro total:** Considerando un nivel de confianza del 95 % y un factor de cobertura de k= 2 se tiene

$$U = 7,15E - 03 * 2$$

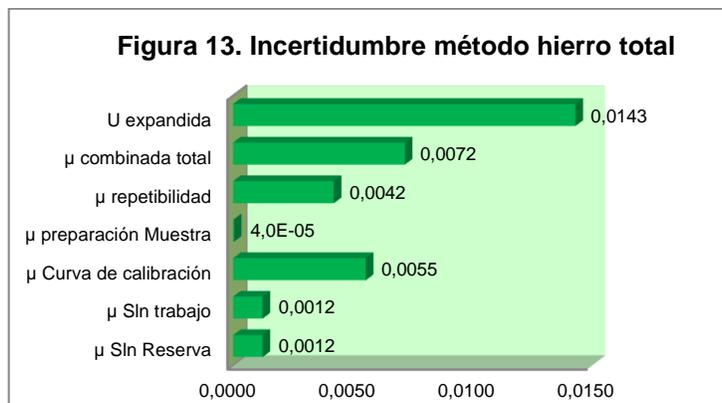
$$U = 0,014$$

⇒ **Cómo reportar la concentración de hierro total en una muestra**

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * U)$$

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * 0,014)$$

Las incertidumbres calculadas se pueden representar en forma de barras, *Figura 13*, donde se observa que la principal fuente de incertidumbre es por la curva de calibración.



- c. **Estimación de la incertidumbre de medición de aluminio:** Como primera medida se describen las fuentes de incertidumbre que influyen en la cuantificación para el análisis de aluminio, ver *Tabla 84*.

Tabla 84. Fuentes de incertidumbre para aluminio.

Fuentes	Aplica incertidumbre
Preparación de la solución de trabajo	✓
Preparación de los patrones de la curva de calibración	✓
Curva de calibración	✓
Alícuota de la muestra	✓
Composición del complejo coloreado es dependiente del pH	No aplica
Tiempo de medición del complejo	No aplica
Alcalinidad	No aplica

Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre, se continúa con el cálculo de cada una de ellas, especificadas en detalle en la *Figura 14*.

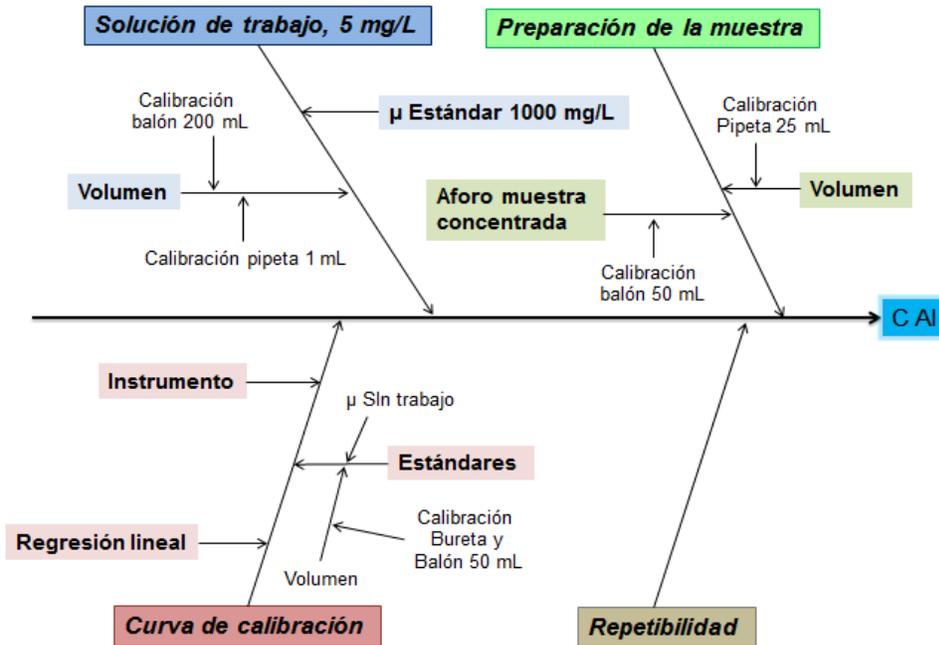


Figura 14. Diagrama de causa – efecto para determinar la incertidumbre en la medición aluminio.

⇒ **Incertidumbre para la solución de trabajo de aluminio de 5 mg/L, $\mu_{c(\text{sin trabajo } 5 \text{ mg/L})}$**

✚ **Incertidumbre aportada por el estándar de aluminio de $1000,00 \pm 3,05 \text{ mg/L}$:** El certificado del estándar de Al de 1000 mg/L reporta una incertidumbre de $\pm 3,05 \text{ mg/L}$ Al, con un factor de cobertura de 2.

$$\mu_{c\text{Estándar Al } 1000 \text{ mg/L}} = \frac{3,05}{2,0} = 1,53 \text{ mg/L}$$

$$\mu_{cR \text{ Estándar Al } 1000 \text{ mg/L}} = \frac{1,53 \text{ mg/L}}{1000 \text{ mg/L}} = 1,53E - 03$$

- ✚ **Incertidumbre aportada por el balón de 200,000 ± 0,019 mL:** Se utiliza la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,019 \text{ mL}}{2} = 0,0095 \text{ mL}$$

$$\mu_{cR} = \sqrt{\left(\frac{0,0095 \text{ mL}}{200 \text{ mL}}\right)^2} = 4,75E - 05$$

- ✚ **Incertidumbre aportada por la pipeta aforada de 1,00000 ± 0,00062 mL:** Se utiliza la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,00062 \text{ mL}}{2} = 3,1E - 04 \text{ mL}$$

$$\mu_{cR} = \sqrt{\left(\frac{3,1E - 04 \text{ mL}}{1 \text{ mL}}\right)^2} = 3,1E - 04$$

Por tanto, la incertidumbre para la solución de trabajo de aluminio de 5 mg/L es:

$$\mu_{c(\text{soln trabajo } 5 \text{ mg/L})} = \sqrt{(1,53E - 03)^2 + (4,75E - 05)^2 + (3,10E - 04)^2} = 1,56E - 03$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la curva de calibración, $\mu(C_{\text{cal}})$**

- ✚ **Incertidumbre aportada por el espectrofotómetro:** Se emplea la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración con k igual a 2.

$$\mu_c = \frac{0,0028}{2} = 0,0014 \text{ nm}$$

$$\mu_{cR} = \frac{0,0014 \text{ nm}}{530 \text{ nm}} = 2,64E - 06$$

- ✚ **Incertidumbre aportada por los estándares de la curva de calibración:** Se tiene en cuenta la incertidumbre aportada por: la solución de trabajo de 5 mg/L, balón de 50 mL y la bureta. La incertidumbre aportada por cada uno se debe multiplicar por 6 debido a que los estándares en total son seis.

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{(\mu_c([Al])(5 \text{ mg/l}))^2 + (\mu_{cR} \text{ balón } 50 \text{ mL})^2 + (\mu_{cR} \text{ Bureta})^2}$$

$$\mu_c(\text{cal, st}) = \sqrt{6 * (1,56E - 03)^2 + 6 * (2,70E - 05)^2 + 6 * (1,06E - 03)^2} = 4,62E - 03$$

- ✚ **Incertidumbre aportada por la regresión lineal, $\mu_R(C_{\text{cal}}, \text{reg})$:** Con la información aportada por la *Tabla 85* y haciendo los respectivos cálculos, se tiene la incertidumbre de la regresión lineal para aluminio.

$$\mu(C_{cal,reg}) = \frac{2,26E - 03}{2,5161} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{30} + \frac{(0,0600 - 0,0783)^2}{0,0604}} = 4,07E - 04 \text{ mg/L}$$

$$\mu(C_{cal,reg}) = \frac{4,07 - 04 \text{ mg/L}}{0,060 \text{ mg/L}} = 6,78E - 03$$

Tabla 85. Parámetros necesarios para el cálculo de Q_{xx} - $s_{y/x}$ para aluminio.

i	c_i	A_i	$(c_i - \bar{c})^2$	$(B_1 + B_0 * c_i)$	$\sum_{i=1}^n [A_i - (B_1 + B_0 * c_i)]^2$
1	0,02	0,032	0,0034	0,03236	1,29E-07
2	0,04	0,081	0,0015	0,08268	2,83E-06
3	0,06	0,131	0,0003	0,13300	4,02E-06
4	0,08	0,184	0,0000	0,18333	4,53E-07
5	0,12	0,283	0,0017	0,28397	9,46E-07
6	0,15	0,361	0,0051	0,35946	2,38E-06
7	0,02	0,034	0,0034	0,03236	2,69E-06
8	0,04	0,080	0,0015	0,08268	7,19E-06
9	0,06	0,137	0,0003	0,13300	1,59E-05
10	0,08	0,188	0,0000	0,18333	2,18E-05
11	0,12	0,288	0,0017	0,28397	1,62E-05
12	0,15	0,359	0,0051	0,35946	2,08E-07
13	0,02	0,031	0,0034	0,03236	1,85E-06
14	0,04	0,082	0,0015	0,08268	4,64E-07
15	0,06	0,135	0,0003	0,13300	3,98E-06
16	0,08	0,185	0,0000	0,18333	2,80E-06
17	0,12	0,283	0,0017	0,28397	9,46E-07
18	0,15	0,355	0,0051	0,35946	1,99E-05
19	0,02	0,033	0,0034	0,03236	4,11E-07
20	0,04	0,080	0,0015	0,08268	7,18E-06
21	0,06	0,135	0,0003	0,13300	3,98E-06
22	0,08	0,186	0,0000	0,18333	7,15E-06
23	0,12	0,285	0,0017	0,28397	1,06E-06
24	0,15	0,358	0,0051	0,35946	2,12E-06
25	0,02	0,032	0,0034	0,03236	1,29E-07
26	0,04	0,080	0,0015	0,08268	7,18E-06
27	0,06	0,131	0,0003	0,13300	4,02E-06
28	0,08	0,184	0,0000	0,18333	4,53E-07
29	0,12	0,282	0,0017	0,28397	3,89E-06
30	0,15	0,359	0,0051	0,35946	2,08E-07

$$\bar{c} = 0,0783 \quad \bar{A} = 0,1791 \quad Q_{xx} = 0,0604$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{30} 1,426E - 04}{28}} = 2,26E - 03$$

Datos requeridos: B_0 : 2,5261. B_1 : -0,01796. c_0 : 0,065 mg/L. p : 15 réplicas. n : 30, se prepararon cinco curvas de calibración cada una con seis niveles de concentración, $6*5 = 30$).

Por tanto, la incertidumbre de la curva de calibración es:

$$\mu(C_{cal}) = \sqrt{(2,64E - 06)^2 + (4,62E - 03)^2 + (6,78E - 03)^2} = 8,20E - 03$$

⇒ **Incertidumbre aportada por la preparación de la muestra, $\mu_{CR}(PM)$**

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(\mu_{CR} \text{ balón } 50 \text{ mL})^2 + (\mu_{CR} \text{ pipeta aforada } 25 \text{ mL})^2}$$

$$\mu_{CR}(PM) = \sqrt{(2,70E - 05)^2 + (4,40E - 05)^2} = 5,16E - 05$$

⇒ **Incertidumbre por repetibilidad:** Se obtiene al dividir la desviación estándar de la medida de concentración de una muestra de concentración conocida (0,06 mg/L) sobre la raíz cuadrada de las n mediciones realizadas (incertidumbre tipo A).

$$\mu_c = \frac{8,944E - 04}{\sqrt{6}} = 3,65E - 04 \text{ mg/L}$$

$$\mu_{CR(rep)} = \sqrt{\left(\frac{3,65E - 04 \text{ mg/L}}{0,060 \text{ mg/L}}\right)^2} = 6,09E - 03$$

⇒ **Incertidumbre estándar combinada en el análisis de aluminio:** Se toman los aportes de cada fuente de incertidumbre descritos anteriormente.

$$\frac{\mu_{CR}[Al]}{[Al]} = \sqrt{(1,56E - 03)^2 + (8,20E - 03)^2 + (5,16E - 05)^2 + (6,09E - 03)^2}$$

$$\frac{\mu_{CR}[Al]}{[Al]} = 1,03E - 02$$

⇒ **Incertidumbre Expandida en el análisis de aluminio:** Considerando un nivel de confianza del 95 % y un factor de cobertura de k igual a 2 se tiene:

$$U = 1,03E - 02 * 2$$

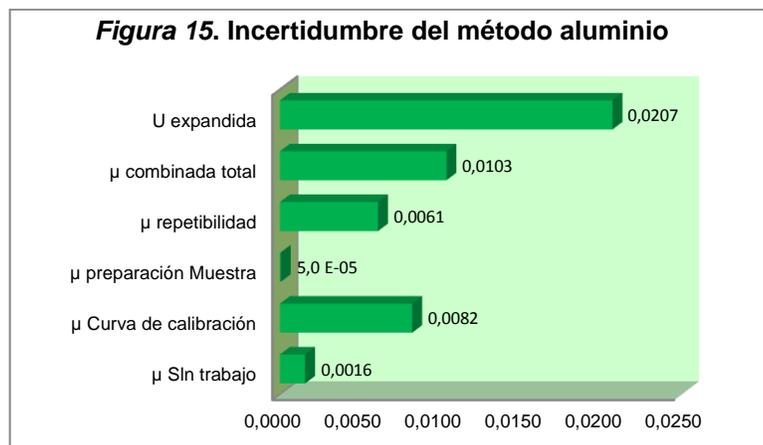
$$U = 0,021$$

⇒ **Cómo reportar la concentración de aluminio en una muestra**

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * U)$$

$$\text{concentración medida, mg/L} \pm (\text{concentración medida, mg/L} * 0,021)$$

Las incertidumbres calculadas se pueden representar en forma de barras, *Figura 15*, donde se observa que la principal fuente de incertidumbre es por la curva de calibración.



El empleo del procedimiento paso a paso en los tres métodos (nitritos, hierro total y aluminio) identificó los puntos críticos del ensayo, mostrados de manera gráfica en las Figuras 10, 12, 14; esto constituyó la principal ventaja de este procedimiento, y compensa la complejidad de su ejecución. En todos los casos de ensayo, la curva de calibración resultó el componente de incertidumbre con mayor influencia sobre la incertidumbre de la medición, la variabilidad encontrada se relaciona con diversos factores, como son la preparación de reactivos de trabajo.

5.2.6.2 Estimación de la incertidumbre en la determinación de nitritos, hierro total y aluminio en agua mediante la metodología de fuentes globales^[29]

Para las metodologías validadas de hierro total y aluminio se determinó la incertidumbre con muestras preparadas a partir de una muestra certificada proporcionada por el Instituto Nacional de Salud con concentraciones cercanas al nivel bajo, intermedio y alto de la curva de calibración (se empleó dopaje). En el caso de nitritos, al no contar con una muestra certificada, se emplearon patrones con concentración cercana al nivel bajo, medio y alto de la curva de calibración.

En las Tablas 86, 87 y 88 se consignan los datos necesarios para calcular las fuentes de incertidumbre para nitritos, hierro total y aluminio. Inicialmente se realiza el cálculo de las fuentes aleatorias, siendo entonces necesario encontrar un valor promedio (X_{prom}), una desviación estándar (S) y una desviación estándar relativa (RSD) de cada grupo de datos (nivel bajo, intermedio y alto de concentración) con los cuales se calcula la desviación estándar relativa (RSD_t) del total de los datos.

Posteriormente, se evalúan las fuentes sistemáticas en la incertidumbre del método con los porcentajes de recuperación de la concentración baja, media y alta, donde se hace necesario calcular el promedio de los recuperados (R_p) y su desviación estándar (S_{Rp}) para poder calcular la incertidumbre en la recuperación promedio (μ_{Rp}).

Finalmente, empleando la prueba t (ecuación (26)), se evalúa si el factor de recobro es significativamente diferente de 1 para un nivel de significancia del 5 % y un nivel de confianza del 95 % para ($n-1$) grados de libertad. Como hipótesis nula, H_0 , se plantea: “el

Tabla 86. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de nitritos.

Día	Fuentes					
	ALEATORIAS			SISTEMÁTICAS		
	[Exp] muestra nivel bajo	[Exp] muestra nivel medio	[Exp] muestra nivel alto	R de muestra nivel bajo	R de muestra nivel medio	R de muestra nivel alto
1	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,022	1,00	1,00	0,96
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
2	0,003	0,011	0,022	1,00	1,00	0,96
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
3	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,010	0,023	1,00	0,91	1,00
4	0,003	0,011	0,024	1,00	1,00	1,04
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
5	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
	0,003	0,011	0,023	1,00	1,00	1,00
X_{prom}	0,003	0,011	0,023	R_p		0,997
S	0,000	2,6E-04	4,6E-04	S_{Rp}		0,017
CV	0,0	2,4	2,0	CV		1,7
n	15	15	15	n		45
RSD	0,000	0,024	0,020			
RSD_t		0,018		μ_{Rp}		0,003

Nota: nivel teórico de concentración para NO₂⁻N (mg/L): bajo: 0,003, medio: 0,011, alto: 0,023.
μ: incertidumbre. [Exp]: concentración experimental, mg/L. R: recuperación.

Tabla 87. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de hierro total.

Día	Fuentes					
	ALEATORIAS			SISTEMÁTICAS		
	[Exp] muestra nivel bajo	[Exp] muestra nivel medio	[Exp] muestra nivel alto	R de muestra nivel bajo	R de muestra nivel medio	R de muestra nivel alto
1	0,053	0,258	0,465	0,99	1,04	1,02
	0,052	0,249	0,463	0,97	1,00	1,02
	0,053	0,249	0,463	0,99	1,00	1,02
2	0,052	0,246	0,460	0,97	0,99	1,01
	0,055	0,250	0,460	1,03	1,01	1,01
	0,053	0,250	0,470	0,99	1,01	1,03
3	0,052	0,249	0,466	0,97	1,00	1,02
	0,052	0,249	0,466	0,97	1,00	1,02
	0,052	0,239	0,466	0,97	0,96	1,02
4	0,052	0,250	0,455	0,97	1,01	1,00
	0,052	0,250	0,465	0,97	1,01	1,02
	0,053	0,254	0,455	0,99	1,02	1,00
5	0,052	0,240	0,456	0,97	0,97	1,00
	0,053	0,240	0,456	0,99	0,97	1,00
	0,053	0,250	0,446	0,99	1,01	0,98
X_{prom}	0,053	0,248	0,461	R_p		0,998
S	8,3E-04	5,2E-03	6,2E-03	S_{Rp}		0,020
CV	1,6	2,1	1,4	CV		2,0
n	15	15	15	n		45
RSD	0,016	0,021	0,013			
RSD_t		0,017		μ_{Rp}		0,003

Nota: nivel teórico de concentración para hierro total (mg/L): bajo: 0,054, medio: 0,250; alto: 0,460.
 μ: incertidumbre. [Exp]: concentración experimental, mg/L. R: recuperación.

Tabla 88. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias y sistemáticas para el cálculo de la incertidumbre de aluminio.

Día	Fuentes					
	ALEATORIAS			SISTEMÁTICAS		
	[Exp] muestra nivel bajo	[Exp] muestra nivel medio	[Exp] muestra nivel alto	R de muestra nivel bajo	R de muestra nivel medio	R de muestra nivel alto
1	0,025	0,064	0,146	1,00	0,98	1,01
	0,024	0,064	0,147	0,96	0,98	1,01
	0,024	0,064	0,146	0,96	0,98	1,01
2	0,025	0,063	0,146	1,00	0,97	1,01
	0,024	0,064	0,145	0,96	0,98	1,00
	0,025	0,063	0,144	1,00	0,97	0,99
3	0,025	0,066	0,146	1,00	1,02	1,01
	0,026	0,066	0,146	1,04	1,02	1,01
	0,025	0,065	0,147	1,00	1,00	1,01
4	0,026	0,064	0,145	1,04	0,98	1,00
	0,026	0,064	0,146	1,04	0,98	1,01
	0,025	0,065	0,145	1,00	1,00	1,00
5	0,025	0,064	0,144	1,00	0,98	0,99
	0,025	0,065	0,144	1,00	1,00	0,99
	0,024	0,065	0,145	0,96	1,00	1,00
X_{prom}	0,025	0,064	0,145	R_p		0,997
S	7,0E-04	9,1E-04	9,9E-04	S_{Rp}		0,020
CV	2,8	1,4	0,7	CV		2,0
n	15	15	15	n		45
RSD	0,028	0,014	0,007			
RSD_t		0,019		μ_{Rp}		0,003

Nota: nivel teórico de concentración para Aluminio (mg/L): bajo: 0,025, medio: 0,065; alto: 0,145
 μ : incertidumbre. [Exp]: concentración experimental, mg/L. R: recuperación.

factor de recobro es significativamente diferente de 1". Si $|t_{exp}| > |t_{crit}|$ se debe rechazar H_0 , pero si $|t_{exp}| < |t_{crit}|$ se acepta, indicando diferencia estadísticamente significativa entre el valor obtenido de recuperación y el factor de recobro.

En las *Tabla 89* se muestran los resultados en los cuales se observa que para nitritos, hierro total y aluminio, el t experimental es menor que el t crítico en todos los casos, por lo tanto se utiliza la fórmula de incertidumbre combinada total, con la que se calcula la incertidumbre combinada y expandida del método como se muestra en la tabla, aceptando la hipótesis nula.

Tabla 89. Incertidumbres del método (nitritos, hierro total y aluminio) para muestras.

	Nitritos	Hierro total	Aluminio
Precisión (fuentes aleatorias) RSDt	0,018	0,017	0,019
Sesgo (fuentes sistemáticas) Incertidumbre en la recuperación promedio $\mu(Rp)$	0,003	0,003	0,003
t exp (valor absoluto)	1,184	0,661	1,006
t critico (valor absoluto)	2,095	2,095	2,095
Incertidumbre combinada total (μ_{ctotal})	0,018	0,017	0,019
Incertidumbre expandida del método (U): \pm	0,036	0,034	0,038

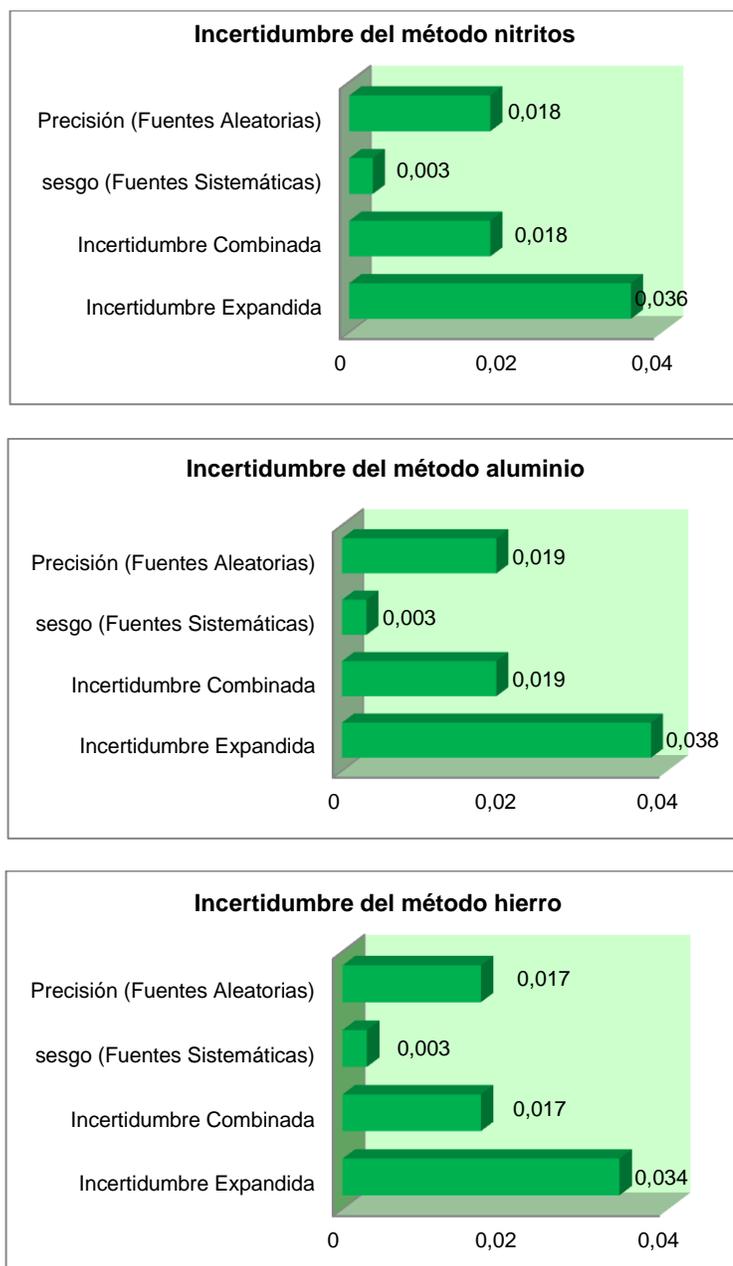
El reporte de la incertidumbre en un análisis se realiza de la forma cómo se especifica en la *Tabla 90*.

Tabla 1. Reporte de resultados de nitritos, hierro total y aluminio en agua potable teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición (por fuentes globales)

Método	Expresión incertidumbre
Nitritos	Valor medido \pm (valor medido * 0,036)
Hierro Total	Valor medido \pm (valor medido * 0,034)
Aluminio	Valor medido \pm (valor medido * 0,038)

Las incertidumbres calculadas se pueden representar en forma de barras, *Figura 16*, donde se observa que la principal fuente de incertidumbre en la medida del análisis de las muestras, es por fuentes aleatorias que no se pueden controlar y afectan la determinación de nitritos, hierro total y aluminio por Espectrometría Visible, mientras que las fuentes sistemáticas que pueden ser las del equipo o las del operario no presentan un efecto mayor en la medida.

Figura 16. Incertidumbre nitritos, hierro total y aluminio con la metodología de fuentes globales



El enfoque de la incertidumbre global estimó las variaciones de origen aleatorio y sistemático, destacándose el uso de los valores de la precisión del ensayo en condiciones intermedias, lo que podría lograr mayor precisión de las metodologías validadas en el laboratorio.

5.2.7 Resumen de los parámetros de validación de los tres métodos

En la *Tabla 91* se resumen las figuras de mérito analíticas de los tres métodos validados

Tabla 91. Resumen de la validación para cada uno de los tres métodos implementados y validados.

Metodología	Método	Longitud de onda, nm	Rango Trabajo, mg/L	LOD	LOQ	Linealidad	Sensibilidad	% R	% CV
NITRITOS	Diazotación con sulfanilamida	540	0,002 – 0,025	0,0001	0,0014	0,9999	2,9574	100,94	1,56
HIERRO TOTAL	Fenantrolina	510	0,05 – 0,50	0,0050	0,0150	1,0000	0,2002	100,87	1,28
ALUMINIO	Eriocromocianina R	530	0,02 – 0,15	0,0010	0,0050	0,9999	2,5161	100,02	0,49

6. CONCLUSIONES

6.1 Se implementó y estandarizó la metodología analítica del Estándar Métodos para la determinación de aluminio en agua potable por espectrometría visible con una longitud de onda de máxima absorción de 530 nm, siendo lineal en el rango de concentración de 0,02 – 0,15 mg/L con un coeficiente de correlación de 0,9999 y una pendiente de 2,516.

6.2 Se implementó y estandarizó la metodología analítica del Estándar Métodos para la determinación de hierro total en agua potable por espectrometría visible con una longitud de onda de máxima absorción de 510 nm, siendo lineal en el rango de concentración de 0,05 – 0,5 mg/L con un coeficiente de correlación de 1,0000 y una pendiente de 0,200.

6.3 Se implementó y estandarizó la metodología analítica del Estándar Métodos para la determinación de NO_2^- -N en agua potable por espectrometría visible con una longitud de onda de máxima absorción de 540 nm, siendo lineal en el rango de concentración de 0,002 – 0,025 mg/L con un coeficiente de correlación de 0,9999 y una pendiente de 2,957.

6.4 Las tres metodologías validadas son sensibles, lineales, exactas y precisas.

6.5 Los límites de detección y de cuantificación son inferiores al primer nivel de las curvas de calibración y permiten una cuantificación sensible a bajas concentraciones para aluminio, hierro total y nitritos.

6.6 El agua potable de estas plantas cumple con los requisitos de potabilidad en el contenido de hierro total, aluminio y nitritos, con valores inferiores al máximo aceptado por la norma colombiana, siendo apta para el consumo humano.

6.7 A través de la prueba Interlaboratorio PICCAP, se corroboró el buen desempeño analítico de dos metodologías validadas (hierro total y aluminio), en términos de exactitud y precisión, con porcentajes de recuperación comprendidos en el rango apropiado (95 – 105%), significando que no se requieren acciones correctivas.

6.8 La estandarización intralaboratorio para el análisis de aluminio, hierro total y nitritos proporcionó resultados que permiten afirmar la repetibilidad en las medidas, permitiendo corroborar que las metodologías quedan debidamente implementadas y validadas.

6.9 Los resultados de Al, Fe total y NO_2^- -N se pueden expresar con valores bajos de incertidumbre, del orden de 10^{-2} en las tres metodologías implementadas. La incertidumbre más adecuada para expresar la precisión de los resultados corresponde a la calculada componente a componente, dado que sigue los lineamientos sugeridos en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en Medición, la cual ha sido desarrollada por organizaciones internacionales como la IUPAC, BIPM, ISO, entre otras.

7. REFERENCIAS

- [1] MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL; MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución No. 2115. Señala Características, Instrumentos Básicos y Frecuencias del Sistema de Control y Vigilancia para la Calidad del Agua para Consumo Humano. Colombia, 22 de Junio de 2007.
- [2] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración. Bogotá: ICONTEC, 2001. (NTC 17025).
- [3] TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiología Vegetal, Vol. 1 [en línea]. 1 Ed., 2006. [Consulta: 7-Julio-2014]. Disponible en:
<http://books.google.com.co/books?id=7QIbYgOC5AC&pg=PA54&dq=puentes+de+hidrogeno+en+el+agua+y+propiedades&hl=es&sa=X&ei=74-fU8uAMZ0tsATL64D4DA&ved=0CC0Q6AEwAw#v=onepage&q=puentes%20de%20hidrogeno%20en%20el%20agua%20y%20propiedades&f=false>
- [4] DEVLIN, T. M. Bioquímica: libro de texto con aplicaciones clínicas [en línea]. 4 Ed., 2004. [Consulta: 7-Julio-2014]. Disponible en:
http://books.google.com.co/books?id=p3DCb9ITLx8C&pg=PA7&dq=el+agua+es+una+molecula+polar&hl=es&sa=X&ei=mJifU_X5JLLisASovoHYBA&ved=0CDIQ6AEwBA#v=onepage&q=el%20agua%20es%20una%20molecula%20polar&f=false
- [5] Physical Properties of Water [en línea]. [Consulta: 7-Julio-2014]. Disponible en:
<http://www.ozh2o.com/h2phys.html>
- [6] ALARTE, J. M. Efectos de los Imanes en el Agua [en línea]. [Consulta: 7-Julio-2014]. Disponible en:
http://books.google.com.co/books?id=p3DCb9ITLx8C&pg=PA7&dq=el+agua+es+una+molecula+polar&hl=es&sa=X&ei=mJifU_X5JLLisASovoHYBA&ved=0CDIQ6AEwBA#v=onepage&q=el%20agua%20es%20una%20molecula%20polar&f=false
- [7] CARDONA, P. D. Implementación y Estandarización de Métodos Analíticos para la Determinación de: Alcalinidad, Fosfatos y Cloruros en Agua Potable en el Laboratorio del Acueducto de Popayán. Popayán, 2010. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química.
- [8] DELGADO, L. J. Estandarización e Implementación de Métodos Analíticos para la Determinación de: Hierro, Sulfatos y Dureza Total en Agua para Consumo Humano en el Laboratorio de Aguas del Acueducto y Alcantarillado de Popayán S.A. E.S.P. Popayán, 2010. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química.
- [9] MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL. Decreto No. 1575. Establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Colombia, 9 de Mayo de 2007.
- [10] MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO; SERVICIO NACIONAL DE APRENDIZAJE - SENA. Operación y Mantenimiento de Plantas de Potabilización de Agua [en línea]. 2 Ed., 1999. [Consulta: 7-Julio-2014]. Disponible en:
http://biblioteca.sena.edu.co/exlibris/aleph/u21_1/alephe/www_f_spa/icon/17651/operacion_potabilizacion/index.html#
- [11] FONDONORMA. Norma Venezolana, COVENIN 2634. Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Definiciones. Venezuela, 2002.

- [12] CONTRALORÍA GENERAL DE LA REPÚBLICA. Estado de los Recursos Naturales y del Ambiente. Capítulo IV: La Calidad de Agua para Consumo Humano en Colombia [en línea]. 2010 - 2011. [Consulta: 9-Julio-2014]. Disponible en: <http://www.contraloriagen.gov.co/documents/10136/76600464/Informe+Medio+Ambiente+2011+--+2012.pdf/7d20ceac-edda-43ae-b96c-3f8ce2e29f62>
- [13] ORGANISMO NACIONAL DE ACREDITACIÓN DE COLOMBIA, ONAC. Servicio de Acreditación [en línea], Colombia. [Consulta: 12-Agosto-2014]. Disponible en: <http://www.onac.org.co/modulos/contenido/default.asp?idmodulo=243>
- [14] ORGANISMO HONDUREÑO DE NORMALIZACIÓN. Acreditación [en línea], Colombia. [Consulta: 12-Agosto-2014]. Disponible en: <http://www.hondurascalidad.org/acreditacion.htm>
- [15] GONZÁLEZ, A., et al., Análisis de fitoesteroles en la semilla del estropajo, *luffa cylindrica* por cromatografía de gases capilar. *Scientia Et Technica*, vol. 18, núm. 3, Octubre, 2013, pp. 535-541
- [16] APHA; AWWA; WPCF. MÉTODOS NORMALIZADOS para el análisis de aguas potables y residuales. Madrid (España): Ediciones Díaz de Santos, 1992. ISBN: 84-7976-031-2.
- [17] SIERRA, A. I.; PEREZ, Q. D.; GÓMEZ, R. S.; MORANTE, Z. S. Análisis Instrumental, Vol. 1 [en línea]. 1 Ed. España: Gesbiblo, 2010. [Consulta: 10-Julio-2014]. Disponible en: <http://books.google.com.co/books?id=7kqf47xB1cC&pg=PA9&dq=exactitud+con+porcent+aje+de+recuperaci%C3%B3n&hl=es&sa=X&ei=xq6xU5mcBNSqsQTHmYHIDw&ved=0CBkQ6AEwAA#v=onepage&q=exactitud%20con%20porcentaje%20de%20recuperaci%C3%B3n&f=false>
- [18] CASTILLO, A. B.; GONZÁLEZ, H. R. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Rev Cubana Farm* [en línea]. 1996, vol. 30, n. 1. [Consulta: 10-Julio-2014]. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75151996000100009
- [19] INSTITUTO NACIONAL DE SALUD DE CHILE. Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de la Medición: "Aspectos Generales sobre la Validación de Métodos" [en línea]. Santiago de Chile, 2010 [Consulta: 10-Julio-2014]. Disponible en: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%20de%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n_1.pdf
- [20] CENAM (2005). Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados (J. Guardado; F. Mercader, Trads.). 2^{da} Ed. México. (Trabajo original publicado en 1998)
- [21] International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, ICH Harmonised Tripartite Guideline, "Validation of Analytical Procedures": Text and Methodology Q2(R 1), Complementary Guideline on Methodology dated 06 November 1996, incorporated in November 2005 [En línea]. Disponible en: http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf
- [22] TORRES, C. S.; ARAGÓN, R. P.; GÓMEZ, B. C.; MARÍN, G. M. Técnicas Instrumentales. Manual de Laboratorio [en línea]. Valencia: UPV, 2006 [Consulta: 10-Julio-2014]. Disponible en: <http://books.google.com.co/books?id=-ObLaY71RQC&pg=PA60&dq=limite+de+deteccion+de+un+metodo&hl=es&sa=X&ei=xASyU>

70yFNOwsQTW6oCoDg&ved=0CB8Q6AEwAQ#v=onepage&q=limite%20de%20deteccion%20de%20un%20metodo&f=false

[23] CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA (2008). Evaluación de Datos de Medición. Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (JCGM/WG 1, Ed. Y Trads). España. (Trabajo original publicado en 1995)

[24] CENAM (2000). Cuantificación de Incertidumbre en Mediciones Analíticas (E. Castro; F. Mercader, Trads.). México. (Trabajo original publicado en 1995).

[25] MAROTO, A.; BOQUÉ, R.; RIU, J.; RIUS, F. X. Cálculo de Incertidumbre en Medidas Físicas: Medida de una Masa [en línea]. Tarragona, España: Universidad Rovira i Virgili. [Consulta Julio 25 de 2014]. Disponible en: <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/incmas.pdf>

[26] OLIVIERI, A. C. Regresión Lineal en Química Analítica. Universidad Nacional de Rosario, Argentina, 2002.

[27] DOBILIENÉ, J.; RAUDIENÉ, E.; ZILINSKAS, R.P. 2009. "Uncertainty of measurement in spectrometric analysis: A case study". *Measurement*.

[28] EURACHEM. Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados [en línea], México, 2005. [Consulta: 16-Julio-2014]. Disponible en: <http://www.metroquimica.com.ar/descargas/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>

[29] BERNAL, L. J. Implementación, Validación y Puesta en Marcha de Métodos Analíticos para la Determinación de Metales en Suelos y Aguas por Espectroscopía de Absorción Atómica en el Laboratorio de Calidad Ambiental CHEMILAB S.A.S. Popayán, 2012. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química

[30] Hispanoportuguesa SPSS. Guía para el análisis de datos con el SPSS [en línea]. Madrid. [Consulta: 31-Agosto-2014]. Disponible en: <http://www.listinet.com/bibliografia-comuna/Cdu311-F36A.pdf>

[31] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Estadística y quimiometría para química ambiental. 4^{ta} Ed. Madrid (España): Pearson Educación, 2002. ISBN: 84-205-3514-1

[32] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías para la calidad del agua potable, Vol. 1: Recomendaciones. 3^{ra} Ed. ISBN 92 4 154696 4

[33] COCKBURN, A., et al. (2013). Nitrite in feed: From Animal health to human. *Health. Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol 270, p. 209-217

[34] YANG, H.; CHENG, H. (2007). Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination. *Separation and Purification Technology*, Vol 56, p. 392-396

[35] NATHAN, S. B., et al. (2012). Ingested nitrate and nitrite and stomach cancer risk: An updated review. *Food and Chemical Toxicology*, Vol 50, p. 3646-3665

[36] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías para la calidad del agua potable, Vol. 1: Recomendaciones. 3^{ra} Ed. ISBN 92 4 154696 4.

[37] MANAHAN, S. E. Introducción a la química ambiental [en línea]. 1 Ed. México, D. F., 2007. [Consulta: Noviembre 20 de 2014]. Disponible en: [https://books.google.es/books?id=5NR8Dlk1n68C&pg=PA72&dq=Fe%28OH%293&hl=es&sa=X&ei=IBy7VKmZBYy9ggTb_oDgDw&ved=0CCgQ6AEwAQ#v=onepage&q=Fe\(OH\)3&f=false](https://books.google.es/books?id=5NR8Dlk1n68C&pg=PA72&dq=Fe%28OH%293&hl=es&sa=X&ei=IBy7VKmZBYy9ggTb_oDgDw&ved=0CCgQ6AEwAQ#v=onepage&q=Fe(OH)3&f=false)

[38] MARQUES, O., et al. (2014). Iron homeostasis in breast cancer. *Cancer Letters*, Vol 347 (1), p. 1-14

[39] CHOI, J. S., et al. (2013). Effects of excess dietary iron and fat on glucose and lipid metabolism. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, Vol 24 (9), p. 1634-1644

- [40] SIMCOX, J. A., et al. (2013). Iron and diabetes risk. *Cel Metabolism*, Vol 17 (3), p. 329-341
- [41] BONDY, C. S. (2010). The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. *Neuro Toxicology*, Vol 31 (5), p. 575-581
- [42] TORRELLAS, H. R. La exposición al aluminio y su relación con el medio ambiente y la salud. *Tecnogestión: una mirada al ambiente* [en línea]. 2012, Vol. 9, n. 1. [Consulta: 20-Agosto-2014]. Disponible en:
<http://revistas.udistrital.edu.co/ojs/index.php/tecges/article/view/5646/7188>
- [43] BULUT, V. N., et al. (2010). Preconcentration, separation and spectrophotometric determination of aluminium (III) in water samples and dialysis concentrates at trace levels with 8-hydroxyquinoline–cobalt (II) coprecipitation system. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3): 331–336.
- [44] SÁBADO, J. T. Fundamentos de Bioestadística y Análisis de Datos para Enfermería [en línea], España, 2009. [Consulta: 15-Mayo, 31 Agosto-2014]. Disponible en:
<http://books.google.com.co/books?id=MHgap8IN124C&pg=PA104&dq=Rho++de+Spearman&hl=es&sa=X&ei=jfB0U8bnArPNsASuplGIDw&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q=Rho%20%20de%20Spearman&f=false>
- [45] SANGRADOR, E. R.; GUTIÉRREZ, F. Y.; RIVAS, G. J. Ensayos con Distintos Coagulantes para Reducir el Aluminio Residual en Agua Potabilizada. *Revista Tecnología del Agua* [en línea], España, 1999. [Consulta: 12-Junio-2014]. Disponible en:
- [46] GONZÁLEZ, P. M.; HERNÁNDEZ, G. C. Determinación de Aluminio en el Agua Potable de Valencia y Localidades Cercanas [en línea], Venezuela, 1999. [Consulta: 12-Junio-2014]. Disponible en: <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/a1n3/1-3-4.pdf>