

**VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE SULFATOS POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS Y  
ALCALINIDAD TOTAL POR TITULACIÓN EN MUESTRAS DE AGUA  
SUPERFICIAL Y RESIDUAL REALIZADA EN CONSTRUCSUELOS  
SUMINISTROS LTDA EN LA CIUDAD DE NEIVA.**



**JHINA LILIAM BAMBAGÜE JOAQUI**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2017**

**VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE SULFATOS POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS Y  
ALCALINIDAD TOTAL POR TITULACIÓN EN MUESTRAS DE AGUA  
SUPERFICIAL Y RESIDUAL REALIZADA EN CONSTRUCSUELOS  
SUMINISTROS LTDA EN LA CIUDAD DE NEIVA.**

**Proyecto de trabajo de grado en modalidad de pasantía  
Requisito parcial para optar el título de Químico**

**JHINA LILIAM BAMBAGÜE JOAQUI**

**DIRECTOR**

**Ph.D. EDIER HUMBERTO PÉREZ**

**DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACIÓN AGROQUÍMICA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2017**

**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

---

---

**Director**

**EDIER HUMBERTO PÉREZ**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

**Popayán 2017**

## **DEDICATORIA**

*Le doy gracias a mi Dios por permitirme vivir todos los días esta vida, por darme las fuerzas y el coraje necesarios para convertir este sueño en realidad, por estar conmigo en cada momento, por ser mi luz y mi guía durante todo este tiempo, pues sin ti no hubiera podido salir adelante en los momentos difíciles y de prueba, a aquellos seres queridos que ya no están y que sé que son un ángel para mí, que los llevo en mi mente y corazón.*

*Dedico este trabajo a mi familia quien siempre me ha brindado su apoyo, mi madre, mis abuelitos, mis tías y hermanos.*

*A mis amigas:*

*Juliana Salazar a ti gracias por tu amistad incondicional, por apoyarme cada momento a seguir luchando, por tu comprensión y por todo ese amor bonito que me brindas.*

*A Viviana Zúñiga, Tatiana Rendón, Carolina Castro, Yuli Artunduaga, gracias por su apoyo, amistad y colaboración, las quiero mucho.*

*A todos aquellos amigos que hacen parte de mi vida, que me regalan una sonrisa siempre.*

## **AGRADECIMIENTOS ESPECIALES**

*Agradezco a todas aquellas personas que creyeron en mí y me acompañaron durante toda la carrera, a mis profesores Isabel Bravo, Jaime Martín, Edier Pérez, Fabio Cabezas, quienes siempre me apoyaron y depositaron su confianza en mí. A la empresa construcsuelos suministros Ltda., por permitirme realizar la práctica empresarial, dándome la posibilidad de aplicar mis conocimientos y brindándome el apoyo necesario para la realización de este trabajo. A mi director, profesor Edier Humberto Pérez por su asesoría, orientación y dedicación en la realización de este proyecto. A los demás profesores de carrera por compartir sus conocimientos y crear las bases para mi futuro profesional, por influir en mi vida a través de sus lecciones y experiencias en formarme como una persona, preparada para los retos que pone la vida, que con gran orgullo y sabiduría los tendré presente siempre, gracias a ellos he podido lograr terminar mi carrera de QUÍMICA, de todo corazón. Muchas gracias a todos.*

<b>TABLA DE CONTENIDO</b>	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	11
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	12
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	14
<b>3. OBJETIVOS</b>	15
3.1 OBJETIVO GENERAL	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</b>	17
4.1 SULFATOS	17
4.2 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS PARA SULFATOS	18
4.3 ALCALINIDAD	18
4.4 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS PARA ALCALINIDAD	18
4.5 NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025	19
4.6 ACREDITACIÓN	19
4.7 PROCESO DE VALIDACIÓN	20
4.8 FIGURAS IMPORTANTES DE MÉRITOS ANALÍTICOS	20
4.8.1 Selectividad	21
4.8.2 Linealidad	21
4.8.3 Sensibilidad	22
4.8.4 Límites	22
4.8.5 Exactitud	23
4.8.6 Precisión	24
4.8.7 Incertidumbre	25
<b>5. METODOLOGÍA</b>	28
5.1 EQUIPOS, MATERIALES Y RECTIVOS	28
5.2 REACTIVOS PARA ANÁLISIS DE SULFATOS	28
5.3 REACTIVOS PARA ANÁLISIS DE ALCALINIDAD TOTAL	28
5.4 CONSIDERACIONES PRINCIPALES	29
5.4.1 Toma y conservación de muestras	29
5.4.2 Lavado de material	30
5.4.3 Calibración del material usado en la validación	30
5.4.4 Validación de la metodología analítica para la determinación de sulfatos	30
5.4.5 Validación de la metodología analítica para la determinación de alcalinidad total	32
<b>6. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	34
6.1 INTERVALO DE RESPUESTA LINEAL	34
6.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	34

6.3 PRUEBAS DE NORMALIDAD	35
6.3.1 Linealidad Instrumental	35
6.3.2 Precisión Instrumental	35
6.4 LÍMITE CRÍTICOS	45
6.5 EXACTITUD	47
6.5.1 Sesgo	49
6.5.2 Porcentaje de recuperación	50
6.6 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS	50
<b>7. CONCLUSIONES</b>	51
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b>	54
ANEXOS	55

## LISTA DE TABLAS

Pág.

<b>Tabla 1</b>	Diseño experimental para la validación de sulfatos y alcalinidad total.	33
<b>Tabla 2</b>	Total de muestras sin dopar y dopadas a utilizar para la validación de alcalinidad total y sulfatos.	35
<b>Tabla 3</b>	Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental en la determinación de sulfatos y alcalinidad total.	36
<b>Tabla 4</b>	Pruebas de normalidad aplicadas en función de la concentración.	37
<b>Tabla 5</b>	Pruebas de normalidad aplicadas en función del día.	38
<b>Tabla 6</b>	ANOVA para linealidad instrumental del método para sulfatos por espectrofotometría en función del nivel de concentración y alcalinidad total por titulación.	39
<b>Tabla 7</b>	ANOVA para linealidad instrumental del método de sulfatos y alcalinidad total en función del día.	40
<b>Tabla 8</b>	Evaluación de linealidad instrumental para sulfatos y alcalinidad total.	42
<b>Tabla 9</b>	Resultados obtenidos en la evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson.	43
<b>Tabla 10</b>	Resultados obtenidos en la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto.	43
<b>Tabla 11</b>	Evaluación de la regresión lineal en la curva de calibración (ANOVA).	44
<b>Tabla 12</b>	Datos para precisión instrumental bajo condiciones de repetitividad.	45
<b>Tabla 13</b>	Resultados para la evaluación de precisión intermedia en la determinación de sulfatos y alcalinidad total.	46
<b>Tabla 14</b>	Precisión instrumental bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia.	47
<b>Tabla 15</b>	Cálculo del límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).	49
<b>Tabla 16</b>	Resultados para la determinación experimental de LOQ.	49
<b>Tabla 17</b>	Resultados evaluación de sesgo en la determinación de sulfatos y alcalinidad total.	50
<b>Tabla 18</b>	Resultados de porcentaje de recuperación en la determinación de sulfatos.	51
<b>Tabla 19</b>	Evaluación de la incertidumbre para de sulfatos.	52
<b>Tabla 20</b>	Evaluación de la incertidumbre para alcalinidad total.	53

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 1	Curvas de calibración para sulfatos y alcalinidad total	41
Figura 2	Curvas de calibración para la determinación de límites críticos	48
Figura 3	Gráfico de fuentes de incertidumbre	52



## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ANOVA	Análisis de varianza.
b	Intercepto de la curva en el eje y.
CV	Coefficiente de variación.
EPA	Enviromental Protection Agency.
Fíg.	Figura.
gl	Grados de libertad.
H <sub>a</sub>	Hipótesis alternativa.
H <sub>0</sub>	Hipótesis nula.
ICONTEC	Instituto colombiano de normas técnicas y de verificación.
IDEAM	Instituto de hidrología, metrología y estudios ambientales.
ISO	International Organization for Standarization.
IUPAC	International Union of pure and Applied Chemistry.
k	Factor de cobertura.
LC	Límite crítico.
LOD	Límite de detección.
LOQ	Límite de cuantificación.
LMP	Límite máximo permitido.
Ltda	Limitada.
m	Pendiente de la curva.
n	Número de lecturas o valores observados.
NTC	Norma técnica colombiana.
r	Coefficiente de correlación.
r <sup>2</sup>	Coefficiente de regresión.
R	Recuperación.
RSD	Desviación estándar relativa.
RSDt	Desviación estándar relativa total.
S	Desviación estándar.
T	Valor estimado de la t-student.
SM	Standar Methods.
UV-VIS	Ultravioleta-visible.
μ	Incertidumbre.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
DIN	Organismo nacional de normalización de Alemania.
AOAC	Asociación de comunidades analíticas.
S	Sesgo.

### **LISTA DE ANEXOS**

- ANEXO 1 Tablas de datos para calcular la incertidumbre en la determinación de sulfatos.
- ANEXO 2 Procedimiento para la determinación de sulfatos.
- ANEXO 3 Procedimiento para la determinación de alcalinidad total.

**VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE SULFATOS POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS Y  
ALCALINIDAD TOTAL POR TITULACIÓN EN MUESTRAS DE AGUA  
SUPERFICIAL Y RESIDUAL REALIZADA EN CONSTRUCSUELOS  
SUMINISTROS LTDA EN LA CIUDAD DE NEIVA.**

**RESUMEN**

Este proyecto se llevó a cabo en el laboratorio de Construcsuelos Suministros Ltda, en la ciudad de Neiva en convenio con la Universidad del Cauca en donde se validaron las metodologías analíticas para la determinación de sulfatos por espectrofotometría UV-VIS, y alcalinidad total por volumetría en muestras de agua superficial y residual, con el fin de generar resultados correctos y confiables. Contribuyendo en el proceso de acreditación de estas dos metodologías bajo la norma ISO/IEC 17025 ante el IDEAM.

Las metodologías seguidas para determinar sulfatos y alcalinidad total se tomaron del Standar Methods for the Examination of water and wastewater, estableciendo rangos de trabajo, tipo de muestras a ser analizadas, materiales, insumos y equipos necesarios para desarrollar la validación. De forma experimental se determinaron los valores estadísticos que sirvieron como criterios de confianza y aceptación en la metodología utilizada, tales como: selectividad, linealidad, sensibilidad, límites, exactitud y precisión. El rango de trabajo para realizar la curva de calibración en la determinación de sulfatos se hizo en un intervalo que va de 5 a 35 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, con recuperados entre un 94-108%.

Para alcalinidad total se escogieron tres rangos de trabajo: bajo, medio y alto que abarca desde 5 a 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L con recuperados de 96-107%. La efectividad del análisis y la capacidad inicial del laboratorio en el análisis de sulfatos y alcalinidad total en muestras reales fue demostrada evaluando el efecto matriz en muestras de agua superficial y residual, validando así las dos metodologías en Construcsuelos Suministros Ltda, todo lo anterior cumpliendo con los requisitos de la norma ISO/IEC 17025 y procedimientos del sistema de gestión de calidad del laboratorio.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico, social y ambiental. Cada ciudadano, cada empresa, ha de tomar conciencia de que el agua dulce de calidad es un recurso natural, cada vez más escaso tanto a nivel superficial como subterráneo, necesario no sólo para el desarrollo económico, sino imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social. Sin embargo, la necesidad de maximizar el proceso productivo excluye de la planificación, la protección del Medio Ambiente (Rodríguez Fernández, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García, 2006).

Los sulfatos en el agua pueden tener su origen, por terrenos ricos en yesos, así como por la contaminación con aguas residuales industriales; el contenido de estos no suele presentar problemas de potabilidad en las aguas de consumo humano, los límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público para sulfatos se encuentra en un rango de 250 a 500mg/L (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). Se sabe que los sulfatos de sodio y magnesio tienen acción laxante, por lo que no es deseable un exceso de los mismos en las aguas de consumo. En el caso de las aguas duras, los sulfatos junto con otros iones ejercen un poder incrustante y de allí la importancia de su determinación para usos industriales, especialmente en el caso de agua para calderas, ya que este fenómeno en dichos equipos puede disminuir su efectividad y por consiguiente, su tiempo de vida (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, 2007).

La alcalinidad del agua es su capacidad de neutralizar ácidos, representa la suma de las bases que pueden ser tituladas, es atribuible a los iones hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos; el valor medido puede variar significativamente con el pH de punto final del método empleado. La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua y se puede interpretar en términos de sustancias específicas solo cuando se conoce la composición química de la muestra. Debido a que la alcalinidad de muchas aguas superficiales es primariamente una función del contenido de carbonato, bicarbonato e hidróxido, se toma como un indicador de la concentración de estos constituyentes. Los valores medidos también pueden incluir contribuciones de boratos, fosfatos, silicatos, u otras bases que estén presentes (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, 2005). Valores de alcalinidad en exceso sobre las concentraciones de metales alcalino-terreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) son importantes para determinar si un abasto o fuente de agua puede ser utilizado para irrigación de suelos, debido a que puede aumentar el pH del suelo afectando la disponibilidad de nutrientes para las plantas, las recomendaciones de pH del agua de riego dependen del tipo de plantación, pero en general se puede decir que para uso agrícola el pH debe estar entre 4,5 y 9 unidades (Agricultura, 1984). Las mediciones de alcalinidad se emplean en la interpretación y control de los procesos de tratamiento, frecuentemente debe conocerse la alcalinidad para calcular las cantidades de productos químicos que deben agregarse para su tratamiento, este sirve para amortiguar el pH y como depósito o resumidero para el carbono inorgánico ayudando así a determinar la capacidad del agua de fomentar la proliferación de algas y otras formas de vida acuática, por lo que se usa como

una medida de la fertilidad generalmente, las especies básicas responsables de la alcalinidad del agua son el ion bicarbonato y el hidróxido (Stanley E. Manahan, 2007).

En el presente trabajo se llevó a cabo la validación para la determinación de sulfatos y alcalinidad total mediante la verificación de los métodos estándar, en agua superficial y residual en el laboratorio de Construcsuelos Suministros Ltda.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El principal factor de riesgo para numerosas intoxicaciones e infecciones es el intercambio fisiológico del agua, siempre que ésta se encuentre alterada, mediante contaminación, en sus parámetros físicos, químicos o biológicos. Dependiendo del uso que se vaya a hacer, es de máximo interés determinar analíticamente la calidad del agua. Pequeños cambios en la presencia de algunas sustancias pueden variar sensiblemente las propiedades del agua, hacerlas inservibles y hasta peligrosas para la salud. La composición química natural de las aguas puede verse alterada por actividades humanas: agrícolas, ganaderas e industriales, principalmente, la consecuencia es la incorporación de sustancias de diferente naturaleza a través de vertidos de aguas residuales o debido al paso de las aguas por terrenos tratados con productos agroquímicos o contaminados. Estas incorporaciones ocasionan la degradación de la calidad del agua provocando diferentes efectos negativos como la modificación de los ecosistemas acuáticos, la destrucción de los recursos hídricos, riesgos para la salud, incremento del coste del tratamiento del agua para su uso, daño en instalaciones (incrustaciones, corrosiones) e inhabilita zonas de recreo.

La disposición de las aguas residuales a las aguas superficiales es un problema a considerar, al ser el agua un bien escaso, que se requiere a nivel industrial y humano en mayores cantidades, es imprescindible el cuidado y la reutilización de este bien.

El laboratorio Construcsuelos Suministros ubicado en la ciudad de Neiva es uno de los laboratorios que ofrece los servicios de análisis fisicoquímicos a aquellos clientes que lo requieran, la empresa Construcsuelos al hacer estos análisis debe generar confiabilidad y calidad a sus clientes; por esta razón se deben estandarizar y validar sus métodos de análisis, ensayos y pruebas de laboratorio para obtener una mejor confiabilidad, exactitud, precisión en los resultados logrando documentarlos adecuadamente, trabajar con manuales acondicionados a los resultados del laboratorio, guías aplicables a la operación de procedimientos según la normatividad que le rige logrando una mayor calidad en sus análisis de rutina. En este caso se requieren validar dos parámetros que son: sulfatos por el método turbidimétrico, espectrofotómetro a 420 nm y alcalinidad total por volumetría, método de cambio de color, en muestras de agua superficial y residual.

Lo que busca el laboratorio con la validación de estos parámetros, es acreditarse mediante la norma ISO 17025 ante el IDEAM y poder participar con otros laboratorios nacionales mediante pruebas como: el programa Interlaboratorio de Control de Calidad del Agua Potable (PICCAP) y pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM, para evaluar si los métodos que se emplean en el laboratorio son reproducibles y confiables. Para participar en estas pruebas las entidades encargadas envían a los laboratorios nacionales un correo si desean inscribirse en este programa que se realiza dos veces al año, una vez inscrito el laboratorio, se envía en que parámetros se va a participar, las entidades encargadas envían las muestras a analizar, estas muestras vienen marcadas y son muestras certificadas, también envían una guía donde aparece como preparar la muestra y a que concentración, con cuantas cifras decimales se debe reportar los datos de cada parámetro y cuánto tiempo tiene la muestra para ser analizada, una vez se tienen los resultados de los análisis se envían vía electrónica y ellos en tres meses envían los resultados para mirar y corroborar la precisión de los análisis.

Según reportes por parte del IDEAM en la ciudad de Neiva no existe actualmente un laboratorio ambiental acreditado en el análisis de sulfatos y alcalinidad total en matriz agua,

mientras que la demanda por parte de usuarios de las pequeñas industrias generadoras de estos residuos es alta.

Por esta razón, en algunas regiones de Colombia es determinante demostrar competencia técnica por parte de los laboratorios de calidad ambiental, a través de sistemas de acreditación de análisis con el IDEAM, bajo la norma ISO/IEC 17025, donde se requiere la confirmación de la competencia analítica de todos los métodos validados e implementados aun cuando estén normalizados (Estándar Methods), siendo requisito para garantizar la confiabilidad de los resultados que permitan asegurar el cumplimiento de la normatividad cada vez más rigurosa, especialmente en compuestos de alta peligrosidad ambiental. Construcsuelos suministros Ltda, se unió a esta necesidad deseando cumplir con el propósito de servicio a la industria de la región ofertando servicios analíticos confiables en el control de la calidad ambiental como uno de los objetivos de calidad para la gestión de análisis espectrofotométricos y titulación volumétrica, validando las metodologías que se manejan dentro del laboratorio, tomando como referencia el standard methods prueba SM 4500E para determinación de sulfatos y SM 2320B para determinación de alcalinidad.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Validar las metodologías analíticas para la determinación del contenido de sulfatos y alcalinidad total, en muestras de agua residual y superficial, según las metodologías establecidas por el standard methods, SM 4500-E, SM 2320B, para el laboratorio de la empresa Construcsuelos suministros Ltda, de la ciudad de Neiva.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Establecer los parámetros de calidad como: exactitud, precisión (repetitividad, precisión intermedia y reproducibilidad) límites de detección y de cuantificación, sensibilidad e intervalo lineal para la metodología a validar.
- ✓ Demostrar la confiabilidad de los métodos validados en muestras de agua superficial y residual aplicando a los datos obtenidos, tratamiento estadístico.
- ✓ Lograr avanzar en la acreditación de estos dos parámetros mediante la norma ISO/IEC 17025 ante el IDEAM.



## 4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

La empresa Construcsuelos suministros Ltda, es una organización colombiana del sector de la ingeniería civil con la misión de contribuir en la ejecución de proyectos de ingeniería ofreciendo servicios de ensayos de laboratorio de suelos y aguas, concretos y asfaltos, consultoría en estudios de suelos y construcción de obras civiles.

Cuando en un laboratorio de análisis de aguas se realizan cientos de mediciones anualmente, éste debe contar con un amplio grupo de recursos locativos, humanos y de conocimiento que le permitan asegurar la obtención de resultados altamente confiables.

Para un laboratorio acreditado la responsabilidad en el reporte de resultados es predominante. Para comprobar dichos resultados, el analista debe suministrar evidencias sólidas, como por ejemplo, una hoja de vida del equipo en el cual se realizó la medición; los límites de detección instrumental y del método, un reporte de análisis estadístico de las mediciones de prueba que se realizaron, con muestras y patrones para verificar la efectividad del método, una óptima calidad de los reactivos soportada a través de un certificado de calidad y pureza expedido por la casa productora y un análisis de incertidumbre del resultado obtenido; manuales y protocolos utilizados para realizar correctamente las practicas del laboratorio (Felipe & Salazar, 2011).

### 4.1 SULFATOS

Los sulfatos, sales solubles en agua a excepción de los de Pb, Ba y Sr, se hallan repartidos en todas las aguas. El ion procede fundamentalmente de los procesos de disolución de yesos ( $\text{CaSO}_4$ ) sin olvidar las cantidades procedentes de la oxidación bacteriana de sulfuros.

Los sulfatos están ampliamente distribuidos en la naturaleza; ya que estos están presentes en un amplio espectro de concentraciones (APHA, 2012). Como los sulfatos de sodio y de magnesio tienen un efecto purgante, especialmente entre los niños, se recomienda un límite superior en aguas potables de 250 mg/L de sulfatos (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, 2007). Por lo cual la Resolución 2115 de 2007 Establece una concentración límite de 250 mg/L de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Ministerio de Protección Social Ambiente Desarrollo y Vivienda, 2007).

Para la determinación del ion sulfato por el método turbidimétrico, el ion sulfato precipita en medio ácido acético con cloruro de bario formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La cantidad de cristales es proporcional a la concentración de sulfatos en la muestra y la absorbancia luminosa de la suspensión se puede medir espectrofotométricamente a 420 nm, siendo la concentración del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  determinada respecto a una curva de calibración, según los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales preparados por la Asociación Americana de Salud Pública, Asociación Americana de Trabajos del Agua y Federación para el Control de la Polución del Agua (APHA, 2012) (Severiche & González, 2012).

## 4.2 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS PARA SULFATOS

El color o la materia orgánica en suspensión en grandes cantidades pueden interferir con la determinación; esta última se puede remover por filtración. Si la muestra tiene coloración, esta interferencia se corrige mediante un blanco de muestra a la que se le adiciona solución buffer y se omite la adición de  $\text{BaCl}_2$ , restándole esta absorbancia a la absorbancia de la muestra con  $\text{BaCl}_2$ .

En presencia de materia orgánica las bacterias reductoras de  $\text{SO}_4^{2-}$  son las principales responsables de la generación de  $\text{H}_2\text{S}$  bajo condiciones anaerobias, para evitar que las bacterias realicen este proceso biológico, se pone la muestra en refrigeración. Cuando se tiene que hacer el análisis de la muestra, esta se debe llevar a temperatura ambiente; a la hora del análisis la variación de temperatura en un intervalo de  $10^\circ\text{C}$  no causa un error apreciable (APHA, 2012).

## 4.3 ALCALINIDAD

La alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos. El valor de la medida puede variar significativamente con el punto final utilizado. La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua y puede ser interpretada en términos de sustancias específicas solo cuando la composición química de la muestra es conocida (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, 2005). La alcalinidad es significativa en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y aguas residuales, la alcalinidad principalmente es debida al contenido de iones carbonato, bicarbonato e hidróxido, también, aunque no tan significativo; a pequeñas cantidades de boratos, fosfatos, silicatos u otras bases si están presentes. Las aguas residuales domésticas tienen una alcalinidad menor, o ligeramente mayor, que la del agua de suministro, a la hora de reutilizar estas aguas en riego es importante determinar su concentración (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, 2005).

La alcalinidad de una muestra de agua se determina mediante el volumen de un ácido estándar requerido para titular una alícuota a un pH seleccionado. La titulación se efectúa a temperatura ambiente con un pH metro o un titulador automático calibrado, o mediante indicadores químicos que generan compuestos cromóforos a diferentes pH. En este último caso, se debe preparar y titular un blanco del indicador.

## 4.4 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS PARA ALCALINIDAD

Las limitaciones para alcalinidad son el tamaño de la muestra, no se debe usar un tamaño mayor a 200 mL por la cantidad de ácido que se gastaría, la conservación de la muestra y su análisis, donde se debe realizar en un lapso de 24 horas a temperatura ambiente, no filtrar, concentrar o diluir la muestra.

El color de la muestra, la alta concentración de cloro, las formaciones de precipitados interfieren en la observación del viraje de color del indicador, afectando en la precisión de volumen de ácido gastado. El cloro residual puede blanquear el indicador, por lo que debe eliminarse agregando solución de tiosulfato de sodio como agente reductor, agente decolorante (Severiche, Castillo, & Acevedo, 2013).

#### **4.5 NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025**

El Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, ICONTEC es el organismo nacional de normalización, según el Decreto 2269 de 1993 (ONAC, 1993). El ICONTEC tiene como misión fundamental brindar soporte y desarrollo al productor y protección al consumidor. Colabora con el sector gubernamental y apoya al sector privado del país, para lograr ventajas competitivas en los mercados interno y externo.

La norma internacional ISO/IEC 17025 fue ratificada por el Consejo Directivo en 2005-10-26. Esta norma establece los requisitos generales para la competencia de laboratorios en la realización de muestreos, ensayos y calibraciones, que al cumplirlos se debe demostrar que funcionan con un sistema de calidad, que son técnicamente competentes y que están capacitados para generar resultados válidos y confiables. Esta norma proporciona herramientas y la estructura para que el laboratorio pueda generar resultados confiables a sus usuarios mejorando su competitividad y productividad, además es empleada en los laboratorios cuando desarrollan sistemas de gestión de calidad para sus actividades administrativas y técnicas. Generalmente es utilizada por usuarios del laboratorio, autoridades reglamentarias y los organismos de acreditación cuando confirman y reconocen la competencia de los laboratorios (INCONTEC, 2005).

#### **4.6. ACREDITACIÓN**

La acreditación es un servicio de atestación y declaración de tercera parte sobre la competencia técnica y la imparcialidad de los organismos que evalúan la conformidad de productos y procesos con normas técnicas de mercado o con requisitos técnicos de exigencia legal. El papel de la acreditación en el sistema es el de dar confianza a los resultados de evaluación de la conformidad respecto del cumplimiento de normas técnicas o reglamentos técnicos, con base en los procedimientos globalmente aceptados, y la verificación de las condiciones de aseguramiento metrológico (ONAC. (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia), 2010).

El proceso de acreditación de los ensayos de un laboratorio ante una organización como el IDEAM proporciona reconocimiento y mayor confianza a los servicios ofrecidos, garantizando la adopción de un sistema de gestión de calidad a todos sus procesos organizativos y además asegura su competencia técnica dando peso a los resultados emitidos por el laboratorio, mediante la resolución N° 0042 de 21 de marzo de 2003, el instituto de hidrología, meteorología, y estudios ambientales – IDEAM, resuelve crear el grupo interno

de trabajo “acreditación” y contempla dentro de sus funciones: “1. Acreditar mediante resolución, a los laboratorios ambientales que lo soliciten para realizar análisis fisicoquímicos en matrices ambientales, de conformidad con el procedimiento que establezca el IDEAM” (IDEAM. Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. 2015).

#### **4.7. PROCESO DE VALIDACIÓN**

La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas (United States Pharmacopeia Convention, 2006). La norma internacional ISO/IEC 17025, establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o de calibraciones, incluido el muestreo, cubre los ensayos y las calibraciones que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio (International Standardization Organization, 2014). No establece el requerimiento de la validación de métodos normalizados aplicados en un laboratorio específico, pero sí establece la obtención de datos sobre el rendimiento de su propio uso, es decir que siempre resulta apropiado contar con ensayos de confirmación, incluso cuando se utilicen métodos normalizados.

Los métodos normalizados se pueden aplicar directamente obteniéndose resultados similares a los publicados en el método, pero es común que varíen los resultados esperados debido a condiciones particulares del laboratorio como los reactivos, los equipos, el analista y las condiciones ambientales, por tal motivo, se deben practicar las metodologías propuestas para verificar que su funcionamiento sea competitivamente aceptable y que el laboratorio tenga la envergadura requerida para cumplir el propósito requerido. El laboratorio Construcción Suministro Ltda, cuenta con procedimientos basados en el standard methods, con las políticas de calidad, con la naturaleza de los cambios realizados a un método validado o con las metas de calidad que se haya trazado como parte de los procesos de mejoramiento continuo del sistema de calidad, adicionalmente cuenta con un procedimiento de estimación de incertidumbre con base en fuentes globales.

#### **4.8. FIGURAS IMPORTANTES DE MÉRITOS ANALÍTICOS**

Durante el proceso de validación se obtiene evidencia la cual puede ser tratada estadísticamente para arrojar resultados, figuras de mérito analítico, que permite concluir la funcionalidad de la técnica aplicada (IDEAM, 2006).

La validación de un método analítico es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por dicho método son confiables. Cuando se realiza la validación de un método por parte del laboratorio, lo que se busca es poder determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos.

En relación con los parámetros de validación o verificación estos deberán determinarse de acuerdo con el tipo de método. Los ensayos o mediciones realizadas serán con el fin de obtener los parámetros en una validación como: selectividad, linealidad, sensibilidad, límites, exactitud y precisión.

#### 4.8.1 Selectividad

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferentes. Estos interferentes normal o frecuentemente se encuentran en la matriz de interés.

#### 4.8.2 Linealidad

Es el grado de proporcionalidad directa entre un par de variables de un método analítico. Generalmente se reporta como la variación de la pendiente de la línea de regresión.

Para medirse se realiza una “curva de calibración” con la cual se establece la proporcionalidad existente entre la concentración y la respuesta del método analítico, calculada por el método de ajuste mínimos cuadrados según la ecuación 1.

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

x : es la concentración del analito

m : es la pendiente de la recta

y : es la respuesta del método

b : es el intercepto con el eje y

Los términos m y b, pueden ser calculados a través de las ecuaciones 2 y 3.

$$m = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde n es el número de soluciones patrón.

Se calcula además el coeficiente de regresión ( $r^2$ ) el cual refleja el grado de ajuste de los puntos a la recta, y el coeficiente de correlación o proporcionalidad (r), que demuestra la relación entre las variables (Miller, 2002).

Coefficiente de correlación (r):  $-1 \geq r \leq +1$

Coefficiente de determinación ( $r^2$ ):  $-1 \geq r \leq +1$

Se puede realizar una evaluación de curva de calibración global (construida con más de una curva de calibración de las mismas características), tomando el promedio de las curvas de calibración, realizando una evaluación estadística de prueba t-student, como un mejor indicador de linealidad dentro de un determinado intervalo de trabajo.

Con esta prueba estadística se mira si existe una correlación significativa de linealidad, se calcula la t-student para r ( $t_r$ ), según la ecuación 4 y se compara el valor t calculado con el valor t tabulado, para (n-2) grados de libertad para un nivel de confianza 95% ( $\alpha= 0,05$ ) manejándose como hipótesis nula  $H_0$ : no existe correlación entre x e y. Si el valor observado de  $t_r$  es mayor que  $t_{cal}$ , se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada (Miller, 2002).

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

$t_r$  = Valor del estimador t - student obtenido para el coeficiente de correlación

$|r|$  = Valor absoluto del coeficiente de correlación

n-2 = Número de grados de libertad

$r^2$  = Valor del coeficiente de determinación.

### 4.8.3 Sensibilidad

Es la medida de la capacidad del instrumento para detectar pequeñas variaciones en la concentración de un analito, según la IUPAC, la sensibilidad se define como la pendiente m de la curva de calibrado, a mayor pendiente mayor sensibilidad (Miller, 2002).

### 4.8.4 Límites

#### Límite de detección (LOD)

El límite de detección se define como la menor concentración de un elemento en la solución que se puede detectar con un 95% de certeza, por lo tanto, la concentración que produce una desviación igual a 3 veces la desviación estándar de un conjunto de lecturas se puede definir como el límite de detección, como se muestra en la ecuación 5 y 6.

$$LOD = 3,29 * s_0 \quad \text{Ecuación 5}$$

$s_0$  = desviación estándar de las lecturas del blanco matriz o testigo reactivo.

$$LOD = \frac{3 s_b}{m_{prom}} \quad \text{Ecuación 6}$$

$s_b$  = desviación estándar promedio de los interceptos de las curvas realizadas

$m_{prom}$  = es el promedio de las pendientes de las curvas de calibración realizadas

## Límite de cuantificación (LOQ)

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. Se ha sugerido el valor calculado mediante las ecuaciones 7 y 8.

$$LOQ = 10 s_0 \quad \text{Ecuación 7}$$

$$LOQ = \frac{10 s_b}{m_{promedio}} \quad \text{Ecuación 8}$$

### 4.8.5 Exactitud

Es la proximidad entre el resultado de una medición y la media de un conjunto de datos y se expresa en términos de porcentaje de error o porcentaje de recuperación. Se puede medir a partir de la comparación de los valores obtenidos por medio de las metodologías disponibles, respecto a los emitidos por la empresa proveedora de las soluciones.

El término “exactitud” esta aplicado a un conjunto de resultados de un ensayo, y supone una combinación de componentes aleatorios y un componente común de error sistemático o sesgo. Cuando se aplica a un método de ensayo, el término “exactitud” se refiere a una combinación de veracidad y precisión.

**Veracidad:** Determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. La veracidad puede ser determinada por sesgo o recuperación.

**a) Sesgo (s):** La diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero. En la práctica el valor convencional de cantidad puede sustituir el valor verdadero. El sesgo es el error sistemático total en contraposición al error aleatorio.

Para determinar el sesgo puede utilizarse material de referencia, material fortificado, material control, material ensayo de aptitud: Para este fin, se debe medir un analito de concentración conocido y se determina mediante la ecuación 9, la diferencia en valor absoluto entre el valor conocido y la media del valor obtenido. Una diferencia sistemática importante en relación al valor de referencia aceptado se refleja en un mayor valor del sesgo, cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método (Sandoval, 2010).

$$s = x - x_a \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde:

**s** = sesgo

**x** = lectura obtenida o valor promedio de las lecturas obtenidas.

**x<sub>a</sub>** = valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado.

Para evaluar el sesgo, se debe realizar la prueba t, en la cual el  $t_{cal} < t_{tab}$ : como se registra en la ecuación 10.

$$t_{cal} = \frac{|x - x_a|}{s * \sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde:

$t_{calc}$  = t observado o calculado

$x_a$  = valor esperado o valor certificado en concentración

$x$  = promedio de valores leídos u observados en concentración

$s$  = desviación estándar

$n$  = número de lecturas o valores observados.

**b) Recuperación:** Es la fracción de la sustancia agregada a la muestra (muestra fortificada) antes del análisis, al ser analizadas muestras fortificadas y sin fortificar.

La recuperación permite ver el rendimiento de un método analítico en cuanto al proceso de extracción y la cantidad del analito existente en la muestra original. Por lo cual, la recuperación está intrínsecamente relacionada a las características de la matriz de la muestra, se calcula mediante la ecuación 11.

Se calcula de la siguiente manera:

$$R = \frac{C_e - C_0}{C_a} \quad \text{Ecuación 11}$$

Siendo:

R= Recuperación.

$C_e$  = es la concentración de analito de la muestra enriquecida.

$C_0$  = es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar.

$C_a$  = es la concentración de analito adicionado a la muestra enriquecida.

Se puede igualmente expresar en porcentaje de recuperación (%R) multiplicando la ecuación 11 por 100 (Sandoval, 2010).

En caso de evaluar la recuperación, se deberá realizar prueba t, en la cual el  $t_{cal} < t_{crit}$ : (ecuación 12).

$$t_{cal} = \left[ \frac{100 - \%R}{s * \sqrt{n}} \right] \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

$t_{cal}$  = t observado o calculado

R = recuperación

$s$  = desviación estándar de las lecturas del porcentaje de recuperación

$n$  = número de lecturas o valores observados

#### 4.8.6 Precisión

Es la medida del grado de la repetitividad o correlación de los resultados obtenidos mediante un método analítico. Se puede medir por el grado de reproducibilidad (precisión intermedia) o de repetitividad del método analítico bajo condiciones normales de operación. Los



parámetros de calidad de la precisión son: la desviación estándar (s) y el coeficiente de variación (CV).

La desviación estándar, “s”, expresa la desviación de los valores con respecto al valor medio (ecuación 13). Por otra parte, el coeficiente de variación “CV”, proporciona una interpretación porcentual del grado de variabilidad de la desviación estándar (ecuación 14).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde:

$\bar{x}$  = Es el valor medio obtenido de una serie de datos.

$x_i$  = Es el valor individual obtenido para cada una de las diferentes determinaciones.

n = Es el número de determinaciones o repeticiones.

### **Repetitividad**

Resultados obtenidos bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, con los mismos equipos y con la misma muestra homogénea.

### **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.

## **4.8.7 Incertidumbre**

La palabra “incertidumbre” significa duda y, por lo tanto, en un sentido más amplio “incertidumbre de medición” significa duda en la validez del resultado de una medición (ICONTEC, 1997). La incertidumbre es un parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores, que en forma razonable se le podría atribuir a una magnitud por medir (Sandoval, 2010).

**Incertidumbre tipo A:** Componentes que pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas de series de resultados que pueden caracterizarse por desviación estándar.

**Incertidumbre tipo B:** Pueden caracterizarse también por desviaciones estándar, pero se evalúan a partir de distribuciones de probabilidades supuestas, basadas en la experiencia o en otro tipo de información.

**Trazabilidad:** Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones, teniendo todas las incertidumbres determinadas.

**Incertidumbre estándar:** Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.

**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 la suma términos; varianzas y covarianzas de estas otras magnitudes ponderadas.

**Incertidumbre expandida:** Cantidad que define un intervalo alrededor de una medición del que se puede esperar que abarque una fracción grande de la distribución de valores que razonablemente pudieran ser atribuidos al mensurado (ICONTEC, 1997).

**Calibración:** Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones (Antioquia, 2012).

- **Cálculo de la incertidumbre teniendo en cuenta las fuentes globales de incertidumbre**

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

Se debe calcular inicialmente el promedio de los resultados obtenidos tanto a concentraciones bajas de analito, como a altas concentraciones ver **anexo 1**.

La ecuación a utilizar es:

$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n} \quad \text{Ecuación 15}$$

Se calcula la desviación estándar mediante la ecuación 13 y posteriormente se calcula la desviación estándar relativa de cada grupo de datos mediante la ecuación 16.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Ecuación 16}$$

y la RSDt aplicando la ecuación 17.

$$RSDt = \sqrt{\frac{\left(\left(\frac{s_1}{\bar{x}_{p_1}}\right)^2 x(n-1)\right) + \left(\left(\frac{s_2}{\bar{x}_{p_2}}\right)^2 x(n-1)\right)}{(n-1)_1 + (n-1)_2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

Adicionalmente se calcula la recuperación de los patrones mediante la ecuación 18.

$$\%R = \frac{\text{Concentración Obtenida Experimental}}{\text{Concentración Real Preparada}} \times 100 \quad \text{Ecuación 18}$$

Y el promedio de los recuperados se calcula con la ecuación 19.

$$R_p = \frac{\sum Ri}{n} \quad \text{Ecuación 19}$$

La desviación estándar de los recuperados SR<sub>p</sub> con la ecuación 20.

$$SR_p = \sqrt{\frac{\sum (Ri - R_{prom})^2}{n - 1}} \quad \text{Ecuación 20}$$

También se debe calcular la incertidumbre en la recuperación promedio, mediante la ecuación 21.

$$UR_p = \frac{SR_p}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 21}$$

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 H<sub>0</sub> (hipótesis nula). El factor de recobro es significativamente diferente de 1. Se calcula el t experimental  $|t_{exp}|$  y se compara con el t crítico  $|t_{crit}|$ .

Si el  $|t_{exp}| > |t_{crit}|$  se rechaza la H<sub>0</sub>.

Si el  $|t_{exp}| < |t_{crit}|$  se acepta la H<sub>0</sub>.

La incertidumbre combinada total (Uc<sub>total</sub>) se calcula con la ecuación 22.

$$Uc_{total} = \sqrt{\left( \left( \frac{UR_p}{R_p} \right)^2 + RSDt^2 \right)} \quad \text{Ecuación 22}$$

Incertidumbre expandida del método (U<sub>exp met</sub>) (±) mediante la ecuación 23.

$$U_{exp met} = 2 \times Uc_{total} \quad \text{Ecuación 23}$$

La incertidumbre expandida en la medición U (±) se expresa como:

$$U = \pm U_{exp met} \quad \text{Ecuación 24}$$

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

**Equipos:** se utilizó un espectrofotómetro Spectroquant®Pharo 300, equipo de filtración con bomba de vacío Vacuubrand, plancha de calentamiento THERMOLYNEN, pH-Metro Thermo, balanza analítica Boeco  $\pm 0,1$ mg, celdas de cuarzo, magnetos, horno de secado MEMMERT, cronometro.

**Materiales:** transfer pipeta digital de 1-10 mL, transfer pipeta digital de 1-5 mL, material de vidrio clase A como balones fondo plano, vasos de precipitado de 250 mL, bureta de 10 mL  $\pm 0,02$  mL marca MARIENFELD, probeta de 100 mL, soporte universal, pinza, espátula, desecador.

**Reactivos:** los reactivos utilizados fueron grado analítico, cloruro de magnesio, acetato de sodio, ácido acético, nitrato de potasio, sulfato de potasio, cloruro de bario, ácido sulfúrico, carbonato de sodio, tiosulfato de sodio, indicador verde de bromocresol, rojo de metilo, etanol, agua desionizada.

**Software:** IBM SPSS Statistics 24.

### 5.2 REACTIVOS PARA ANÁLISIS DE SULFATOS

- ✓ Solución buffer: se pesaron 30 g de cloruro de magnesio,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 5 g de acetato de sodio,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 1.0 g de nitrato de potasio,  $KNO_3$  y se midió 20 mL de ácido acético,  $CH_3COOH$  (99%), adicionándolos en 500 mL de agua destilada y se diluyo a 1000 mL.
- ✓ Cloruro de bario  $BaCl_2$ , Cristales.
- ✓ Solución estándar de sulfato de 1000 ppm.

### 5.3 REACTIVOS PARA ANÁLISIS DE ALCALINIDAD TOTAL

- ✓ Solución de carbonato de sodio, aproximadamente 2500 mg  $Na_2CO_3/L$ : se puso a secar de 3 a 5 g de estándar primario de  $Na_2CO_3$  a 250 °C durante 4 h de allí se pasa a un desecador. Después se pesan  $2,5 \pm 0,2$  g (al mg más cercano), transfiriéndolos a un frasco volumétrico de 1L, con agua desionizada y se disuelve. Esta solución se conservó por un máximo de 7 días.
- ✓ Estándar de ácido sulfúrico, 0,1 N: en un vaso de 600 mL con 300 mL de agua desionizada, se agregó lentamente 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado al 98%, se dejó reposar a temperatura ambiente y trasvaso a un matraz volumétrico de 1L.

- ✓ Ácido sulfúrico 0,02 N. Se tomó 200 mL de la solución anterior y se llevó a 1L con agua desionizada.
- ✓ Solución de indicador mixto de verde bromocresol-rojo de metilo. Se utiliza la solución acuosa o alcohólica:  
Se disolvieron 100 mg de sal de sodio de verde bromocresol y 20 mg de sal de sodio rojo de metilo en 100 mL de agua destilada.  
La solución alcohólica se preparó tomando 100 mg de verde bromocresol y 20 mg de rojo de metilo en 100 mL de alcohol etílico o alcohol isopropílico al 95%.
- ✓ Tiosulfato sódico, 0.1 M: se pesaron 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y se llevó a 1000 mL con agua desionizada.

## 5.4 CONSIDERACIONES PRINCIPALES

El proceso de validación y verificación de un método de análisis consiste en demostrar experimentalmente la funcionalidad del método para las aplicaciones analíticas propuestas, como también en obtener la evidencia documentada del procedimiento seguido, lo cual debe corresponder a un diseño experimental, un tratamiento estadístico apropiado y unos criterios de aceptación (Sandoval, 2010)

### 5.4.1 Toma y conservación de muestras

La toma de muestras se realizó manualmente mediante un muestreo integrado ya que el sitio de muestreo fue de fácil acceso, (tomadas en un lugar representativo y en un tiempo determinado). Para recolección de muestras de agua residual se tomaron muestras puntuales en el punto de descarga, se tiene en cuenta el método volumétrico ya que el vertimiento se presenta a través de una tubería, antes de tomar las muestras se purgan los recipientes 3 veces, el balde que se utilizó tenía un volumen de 10 L con graduaciones de 1 L, aquí se mezclan los volúmenes de cada toma, y se depositan a un recipiente plástico de 2 L, adicionando el agua por los bordes de las paredes del recipiente, el volumen del material captado se transporta hasta el lugar de almacenamiento en neveras de icopor con suficiente hielo para mantener una temperatura cercana a los 4°C, donde se etiqueta la muestra, con un número de muestra, la fecha de ingreso, hora y en que se preservó la muestra, la conservación de las muestras se hace a 4°C. Las muestras de agua superficial se tomaron de un río el cual era pequeño de diámetro, así que se tomaron muestras cerca a la orilla del río a 1 m de distancia, para tomar la muestra se dispuso de un balde medidor en donde a la vez se mide el caudal, se purga el balde y los recipientes para la muestra, se toman las muestras a 30 cm de profundidad y se siguen los pasos igualmente que para la toma de muestra de agua superficial. Las muestras que son para analizar alcalinidad solo se almacena durante 24 horas, para

sulfatos las muestras pueden durar hasta 28 días como máximo para ser analizadas (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial, 2007).

#### 5.4.2 Lavado de material

El material de vidrio a utilizar en los análisis se lavó con jabón neutro, y se enjuagó con agua corriente y luego con agua desionizada tres veces, la cristalería no volumétrica se puso a secar en estufa boca abajo a 100°C para los análisis.

#### 5.4.3 Calibración del material usado en la validación

Se calibró el material de vidrio volumétrico, se verificó todo el material necesario y se revisaron sus respectivos certificados de calidad suministrados por el proveedor, se verificó la calibración de la balanza analítica con una precisión de 0,01 mg.

La calibración del material volumétrico se realizó siguiendo el método de la reproducción de la definición de la magnitud, determinando el volumen contenido en un recipiente (a 20°C) a partir de la pesada de volumen de agua destilada contenido en dicho recipiente (Dosal M. A., Pasos A., Sandoval R., 2007).

#### 5.4.4 Validación de la metodología analítica para la determinación de sulfatos

Para la determinación del ion sulfato según el método turbidimétrico SM-4500E el ion sulfato precipita en medio ácido con cloruro de bario formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La cantidad de cristales es proporcional a la concentración de sulfatos en la muestra y la absorbancia luminosa de la suspensión; se puede medir espectrofotométricamente a 420 nm, siendo la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  determinada respecto a una curva de calibración, según los métodos normalizados para el análisis de aguas superficiales y residuales preparados por la Asociación Americana de Salud Pública (APHA), Asociación Americana de Trabajos del Agua (AWWA), Federación para el Control de la Polución del Agua (WEF) (APHA, 2012).

En el presente trabajo se llevó a cabo la validación del método turbidimétrico para la determinación de sulfatos en aguas. La técnica estudiada es aplicable a un rango de 1 a 40mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , se trataron los resultados de análisis obtenidos de muestras de diferente procedencia con el ánimo de hacer más completo el estudio (APHA, 2012).

## Parámetros Analíticos para la validación de sulfatos

- ✓ **Preparación de curva de calibración para sulfatos:** a partir de la solución STOCK marca PanReac de 1000 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , se prepararon soluciones de trabajo de 100 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$  y a partir de este estándar se preparó 7 estándares de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , con el fin de obtener curvas de calibración en un rango lineal graficando absorbancia en función de la concentración, determinando el respectivo coeficiente de determinación y la ecuación de la recta.

Para las medidas de absorbancia se utiliza un espectrofotometro UV-Vis marca spectroquant Pharo 300 a 420 nm.

- ✓ **Validación del sistema instrumental:** la validación del sistema instrumental se llevó a cabo realizando curvas de calibración para la determinación de sulfatos, este ion es extraído en solución buffer con cloruro de bario, y se midió en el espectrofotómetro a 420 nm, se evaluó: linealidad, precisión y límites críticos. Para la confiabilidad de los datos obtenidos se aplicó un tratamiento estadístico mediante software estadístico SPSS versión 24.
- ✓ **Linealidad instrumental:** se evaluaron 7 niveles de concentración durante 7 días diferentes. Se preparó una curva de calibración por día. Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad permitieron concluir la linealidad instrumental en el rango utilizado.
- ✓ **Precisión instrumental:** En condiciones de repetitividad se prepararon 3 curvas de calibración con 7 niveles de concentración, las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 7 curvas de calibración durante 7 días diferentes, una curva de calibración por día. Se calculó el porcentaje de coeficiente de variación (%CV) por nivel de concentración bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia.
- ✓ **Límites críticos:** Se prepararon 3 curvas de calibración las cuales se analizaron el mismo día, bajo las mismas condiciones. Seguidamente, se calculó mediante el método de mínimos cuadrados las ecuaciones de las líneas de tendencia en cada curva, obteniendo de esta forma los intercepto y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, con estos datos se determinó la desviación estándar de los intercepto ( $S_{\text{interceptos}}$ ) y el promedio de las pendientes ( $m_{\text{prom}}$ ), estableciendo los límites. Finalmente se aplicó la ecuación 7 para establecer teóricamente el valor para el límite de cuantificación (LOQ) aplicado a una matriz fortificada de 5 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ .

#### 5.4.5 Validación de la metodología analítica para la determinación de alcalinidad total

Los iones hidroxilo presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos reaccionan con adiciones de ácido estándar. La alcalinidad está asociada con el pH y depende del punto final de pH determinado. En este método se utilizó un indicador mixto verde bromocresol-rojo de metilo donde el punto final de cambio de color de azul a rosa es aproximadamente a pH 4,5.

Se llevó a cabo la validación del método por titulación con indicador para la determinación de alcalinidad total en agua superficial y residual (APHA, 2012).

#### **Parámetros Analíticos para la validación de alcalinidad total**

- ✓ **Preparación de curva de calibración para alcalinidad:** se preparó una solución estándar de 500 mg/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a partir de esta se prepararon soluciones de trabajo de 200 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L y a partir de este estándar se preparó 5 estándares de 5, 10, 20, 50, 70 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L, con el fin de obtener curvas de calibración en un rango lineal graficando volumen gastado en la titulación en función de la concentración y determinando el respectivo coeficiente de correlación y la ecuación de la recta.
- ✓ **Validación del sistema instrumental:** la validación del sistema instrumental se llevó a cabo con curvas de calibración, titulando la muestra con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la cual se le adicionó indicador mixto (rojo metilo- verde de bromocresol pH 4.5 unidades), midiendo el volumen de ácido gastado con la bureta. Para la confiabilidad de los datos obtenidos se aplicó un tratamiento estadístico mediante software estadístico SPSS versión 24.
- ✓ **Linealidad instrumental:** se evaluaron 6 niveles de concentración durante 7 días diferentes, incluyendo el blanco. Se preparó una curva de calibración por día. Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad permitieron concluir la linealidad instrumental en el rango utilizado.
- ✓ **Precisión instrumental:** se evaluó bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia. En condiciones de repetitividad se prepararon 3 curvas de calibración con 6 niveles de concentración, las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 7 curvas de calibración durante 7 días diferentes, una curva de calibración por día. Se calculó el porcentaje de coeficiente de variación (%CV) por nivel de concentración bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia.



- ✓ **Limites críticos:** Se prepararon 3 curvas de calibración las cuales se analizaron el mismo día, bajo las mismas condiciones. Seguidamente, se calculó mediante el método de mínimos cuadrados las ecuaciones de las líneas de tendencia en cada curva, obteniendo de esta forma los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, con estos datos se determinó la desviación estándar de interceptos ( $S_{interceptos}$ ) y el promedio de las pendientes ( $m_{prom}$ ) para calcular LOQ y LOD.

El diseño experimental que se sigue es el consignado en la tabla 1.

La metodología de los procedimientos que se realizaron en la determinación de sulfatos y alcalinidad total en el laboratorio de aguas de Construcción se muestran en el **anexo 2**.

Tabla 1: Diseño experimental para la validación de sulfatos y alcalinidad total

<b>SOLUCIÓN STOCK muestras</b>	1000mg $SO_4^{2-}/L$ , $Na_2CO_3$ Agua desionizada Muestras sin fortificar Muestras fortificadas con concentración baja Muestras fortificadas con concentración alta	
	<b>Parámetro</b>	<b>Criterio</b>
<b>Criterios de aceptabilidad para cada parámetro de validación</b>	<b>Linealidad</b>	$t_{cal} < t_{tab}$ (curva de calibración global).
	<b>Sensibilidad</b>	La pendiente obtenida por regresión lineal.
	<b>Límite de detección</b>	3 veces la desviación estándar del blanco o muestra fortificada.
	<b>Límite de cuantificación</b>	Diez veces la desviación estándar del blanco o muestra fortificada
	<b>Exactitud</b>	$t_{cal} < t_{tab}$ en evaluación del sesgo. $t_{cal} < t_{tab}$ en la evaluación del porcentaje de recuperación
	<b>Precisión</b>	Repetitividad      Evaluadas por S, %CV, t-student Reproducibilidad
	<b>Incertidumbre</b>	Identificación de fuentes o componentes de la incertidumbre en la medición.

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Con las condiciones establecidas para las metodologías de sulfatos y alcalinidad total, se procedió a realizar las pruebas necesarias con sus correspondientes análisis estadísticos teniendo como fin el validar las metodologías ya mencionadas en el laboratorio de aguas de la empresa Construcsuelos suministros Ltda.

### 6.1 INTERVALO DE RESPUESTA LINEAL

Se prepararon estándares de valores de concentración determinados de tal manera que cubriera valores mínimos y máximos hasta perder la linealidad en la curva de calibración, determinando así el rango más apropiado de trabajo para cada metodología.

Para sulfatos se determinó que el rango lineal apropiado estaba entre 5 y 35mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ . Para alcalinidad se estableció un rango lineal de trabajo entre 5 y 100mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , donde se cumple la ley de Lambert Beer en el intervalo para ambos métodos.

### 6.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Para la preparación de las soluciones se siguieron los procedimientos de validación estipulado por el protocolo del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

Para sulfatos se preparó un estándar de 100 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$  a partir del patrón de 1000 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , en agua desionizada.

Para alcalinidad total se preparó una solución estándar de 2500 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  y de esta una solución de 100 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . A partir de esta solución se realizó la curva de calibración.

Con estas soluciones se realizan las correspondientes diluciones para alcalinidad total y sulfatos. Se realizó el enriquecimiento de muestras de agua superficial y residual para sulfatos, para su validación (tabla 2).

Las condiciones propuestas por el método en cuanto a cantidades y concentraciones son las siguientes:

Para el análisis de sulfatos se tomaron 100 mL de muestra de agua filtrada a temperatura ambiente, adicionándole 20 mL de solución buffer, agitando la muestra por un minuto. Después se adicionó cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) una cucharada medidora (aprox 0,5 mg) y se agitó por un minuto, se dejó en reposo 5min y se midió absorbancia a 420 nm en el equipo UV-VIS.

En el análisis de alcalinidad total se miden 100 mL de muestra a temperatura ambiente, en un beaker de 250 mL, se adiciona 5 gotas de indicador mixto (rojo metilo- verde de

bromocresol), y una gota de tiosulfato de sodio 0.1 M en caso de que se sospeche que la muestra contiene cloruros, se titula con  $H_2SO_4$  0,02 N hasta obtener cambio de color que pasa de azul claro a rosa. Se registra el volumen gastado para determinar la concentración de  $CaCO_3$  en la muestra según la curva. Para el análisis regular de muestras la cantidad de  $CaCO_3$  se determina según el procedimiento para alcalinidad. Ver anexo 3.

Tabla 2. Total de muestras sin dopar y dopadas a utilizar para la validación de alcalinidad total y sulfatos.

Muestras	Alcalinidad total (mg/L)	Sulfatos (mg/L)
<b>Bk</b>	0	0
<b>E1b</b>	5	5
<b>E2b</b>	10	10
<b>Em</b>	50	20
<b>E1a</b>	70	30
<b>E2a</b>	100	35
<b>MS</b>	x	x
<b>MR</b>	x	x
<b>E1bMS</b>	--	E2bMS + 5
<b>E2aMS</b>	--	E2aMS + 30
<b>E1bMR</b>	--	E2bMR + 5
<b>E2aMR</b>	--	E1aMR + 30

Bk: blanco, E1b: estándar 1 de concentración baja, Em: estándar de concentración media, E1a: estándar 1 de concentración alta, MS: muestra de agua superficial, MR: muestra de agua residual, E1bMS: muestra de agua superficial con una adición estándar de 5 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E2aMS: muestra de agua superficial con una adición estándar de 30 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E1bMR: muestra de agua residual con una adición estándar de 5 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E1aMR: muestra de agua residual con una adición estándar de 30 mg  $SO_4^{2-}/L$ .

### 6.3 PRUEBAS DE NORMALIDAD

Se realizan una serie de pruebas con el paquete estadístico SPSS planteando siempre una hipótesis nula  $H_0$  y una hipótesis alterna  $H_1$  con base en el valor de significancia (p), se acepta o se rechaza la  $H_0$ .

#### 6.3.1 Linealidad Instrumental

Con los datos de la tabla 3 para sulfatos y alcalinidad total determinados en 7 días, una curva por día, se mira la normalidad en función del nivel de concentración, y en función del día para ver si siguen una distribución normal, puesto que el tamaño de muestra es menor a 50 se realiza una prueba de Shapiro-Wilk ver tabla 4 y 5.

Tabla 3. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental en la determinación de sulfatos y alcalinidad total.

Parámetro	Concentración teórica (mg/L)	Concentración experimental durante 7 días						
		1	2	3	4	5	6	7
Sulfatos	5	5,675	5,844	5,584	5,520	5,413	5,494	5,135
	10	9,571	9,610	9,870	9,787	9,813	9,909	9,865
	15	14,636	14,675	14,416	14,453	14,747	14,195	15,135
	20	19,701	19,740	19,870	20,320	19,547	19,649	19,865
	25	24,377	24,545	24,545	24,720	25,280	25,104	25,270
	30	30,091	29,870	30,000	30,187	30,080	29,779	30,000
	35	35,156	35,714	35,325	35,253	35,013	34,974	35,135
Alcalinidad total	5	5,00	5,15	4,92	4,97	5,12	5,31	4,47
	10	9,85	9,44	9,96	9,76	9,96	9,55	9,72
	20	20,37	20,45	20,04	19,94	20,03	20,07	20,63
	50	50,50	50,62	50,69	50,67	50,24	50,40	50,73
	70	68,70	68,97	69,04	69,84	69,37	69,61	69,72
	100	100,65	100,36	100,29	99,78	100,39	100,15	99,82

En el momento de reportar un resultado ante el IDEAM o en la prueba de ensayo y PICCAP, las cifras decimales que piden son: tres cifras decimales para sulfatos y dos cifras decimales para alcalinidad total.

Teniendo en cuenta el valor de significancia ( $p > 0,05$ ) de la prueba Shapiro-Wilk, las hipótesis planteadas son:

$H_0$ : La variable de la cual se extrajo la muestra sigue una distribución Normal.

$H_a$ : La variable de la cual se extrajo la muestra no sigue una distribución Normal.

Tabla 4. Pruebas de normalidad aplicadas en función de la concentración.

Parámetro		Estadístico Shapiro-Wilk	sig.
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	5	0,972	0,910
	10	0,974	0,926
	15	0,964	0,853
	20	0,864	0,163
	25	0,872	0,193
	30	0,958	0,802
	35	0,884	0,242
Alcalinidad total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	5	0,897	0,313
	10	0,925	0,512
	20	0,883	0,240
	50	0,905	0,360
	70	0,940	0,641
	100	0,931	0,558

Grados de libertad (gl): 7

Si  $p < 0,05$  se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , ya que la probabilidad de que dicha diferencia observada ocurra por azar es menor que 1 en 20 veces (es decir 0,05 ó 5%) en este caso se dice que la diferencia es significativa al nivel 0,05 (ó 5% lo que esta fuera del 95% de probabilidades).

El valor para  $n = 7$  y un nivel de significación en este caso siendo  $p > 0,05$  se acepta la hipótesis nula  $H_0$  encontrándose que los datos provienen de una distribución normal en función del nivel de concentración.

Tabla 5. Pruebas de normalidad aplicadas en función del tiempo (días).

Parámetro	Día	Estadístico Shapiro-Wilk	sig.
Sulfatos	1	0,972	0,913
	2	0,974	0,926
	3	0,974	0,927
	4	0,973	0,916
	5	0,972	0,913
	6	0,972	0,911
	7	0,977	0,942
Alcalinidad total	1	0,863	0,162
	2	0,865	0,168
	3	0,886	0,256
	4	0,934	0,582
	5	0,921	0,475
	6	0,886	0,255

Grados de libertad (gl): 7

Se encontró que los datos provienen de una distribución normal en función del día con una significancia estadística superior  $p > 0,05$ .

Dado que para todos los casos el valor de significancia (p) de la prueba Shapiro-Wilk tanto en función de los días como en función de la concentración es mayor que ( $p > 0,05$ ) la hipótesis nula  $H_0$  es aceptada y se considera que en función de los días y de la concentración los resultados siguen una distribución normal.

Se aplica la prueba ANOVA para saber si existen diferencias significativas entre las medias de los valores de cada uno de los niveles de concentración, los resultados se ven en la tabla 6.

Para contrastar si la estimación **entre** muestras es significativamente más grande se utiliza un contraste F de una cola.

Si la hipótesis  $H_0$  es incorrecta, la estimación **entre** muestras será mayor que la estimación **dentro** de las muestras debido a la variación entre muestras.

Tabla 6. ANOVA. Linealidad instrumental del método para sulfatos y alcalinidad total en función del nivel de concentración.

Parámetro		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
<b>Sulfatos</b>	Entre grupos	4888,718	6	814,786	12923,033	0,000
	Dentro de grupos	2,648	42	0,063	---	---
	Total	4891,366	48			
<b>Alcalinidad total</b>	Entre grupos	49631,063	5	9926,213	120768,50	0,000
	Dentro de grupos	2,959	36	0,082	---	---
	Total	49634,022	41			

Si  $F_{cal} > F_{crit}$  se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , las medias muestrales no difieren significativamente, el resultado obtenido indica que existe diferencia significativa en los niveles de concentración.

La prueba de homogeneidad de varianzas ( $p < 0.05$ ) permite establecer que estas no son homogéneas, el incremento en la concentración produce un incremento en las absorbancias indicando una relación directa entre la absorbancia y concentración.

Cuando se considera el día como variable independiente, la normalidad de estos resultados ( $p > 0,05$ ) tabla 5, permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico realizando una prueba ANOVA.

La prueba ANOVA tabla 7, muestra valores de significancia mayores a 0,05 ( $p > 0,05$ ), indicando que no hay diferencia significativa de los valores en función del día, mostrando la reproducibilidad del método.

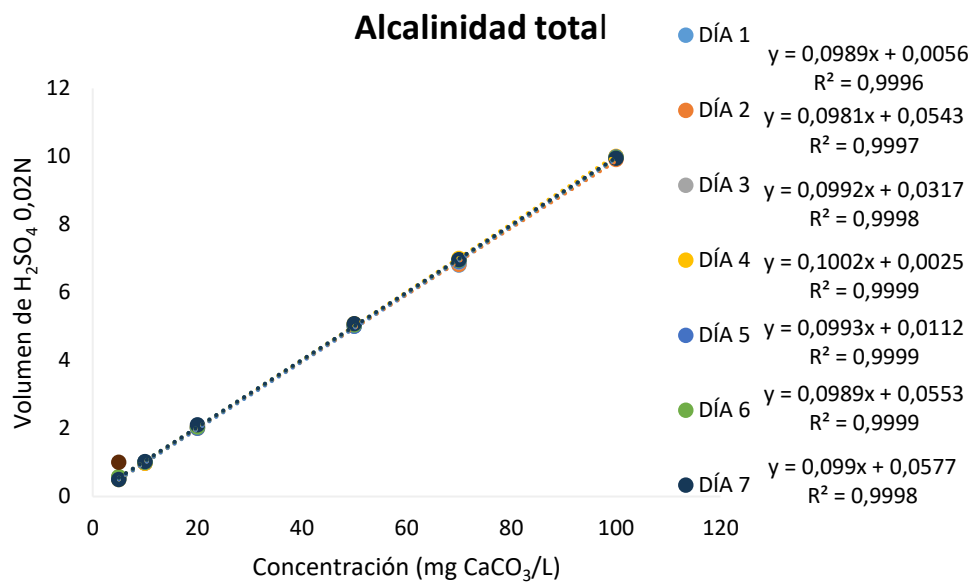
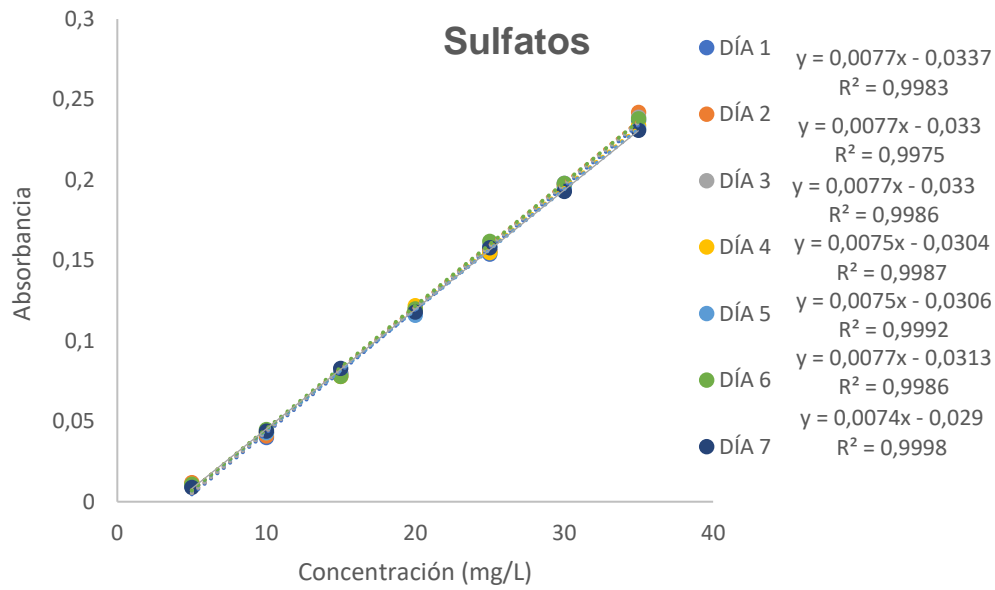
Tabla 7. ANOVA para linealidad instrumental del método de sulfatos y alcalinidad total en función del día.

Parámetro		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Sulfatos	Entre grupos	0,211	6	0,035	0,000	1,000
	Dentro de grupos	4891,155	42	116,456	----	----
	Total	4891,366	48	----	----	----
Alcalinidad total	Entre grupos	1017,542	5	203,508	0,151	0,979
	Dentro de grupos	48616,479	36	1350,458	----	----
	Total	49634,022	41	----	----	----

Al efectuar la prueba F, se pudo establecer que los datos obtenidos durante los siete días de validación son homogéneos entre sí, lo que significa que no hay diferencias significativas entre los diferentes días, por lo tanto, pertenecen a una misma población de datos.

La tendencia de los datos se evaluó a través de un gráfico de absorbancia en función del nivel de concentración para sulfatos y volumen gastado de  $H_2SO_4$  0,02N en función del nivel de concentración para alcalinidad total. Las gráficas obtenidas se muestran en la figura 1 donde se observa la tendencia lineal de los resultados, después de aplicar el método de mínimos cuadrados para hallar una ecuación lineal que relaciona la absorbancia y el volumen con la concentración.





**Figura 1.** Curvas de calibración para sulfatos y alcalinidad total

Teniendo en cuenta las curvas de la figura 1 se hallaron los valores de las pendientes, intercepto, coeficiente de correlación y sus desviaciones estándar en la tabla 8.

Tabla 8. Evaluación de linealidad instrumental para sulfatos y alcalinidad total.

	<b>Parametros</b>	<b>Simbolo</b>	<b>Valor</b>
<b>Sulfatos</b>	Coefficiente de Correlación	r	0,9995
	Pendiente	m	0,0076
	Intercepto	b	-0,0316
	Desviación Estándar para el Intercepto	S <sub>b</sub>	0,0107
	Desviación Estándar para la pendiente	S <sub>m</sub>	0,0001
<b>Alcalinidad total</b>	Coefficiente de Correlación	r	0,9999
	Pendiente	m	0,0991
	Intercepto	b	0,0312
	Desviación Estándar para el Intercepto	S <sub>b</sub>	0,0248
	Desviación Estándar para la pendiente	S <sub>m</sub>	0,0006

Para saber si existe una relación lineal entre los valores de las variables  $x$  e  $y$ , se evalúa mediante la prueba de correlación de pearson ( $r$ ) el cual oscila entre  $-1$  y  $+1$  ver tabla 9.

Una vez determinado el valor del coeficiente de correlación de pearson interesa determinar si tal valor obtenido muestra que las variables  $x$  e  $y$  están relacionadas o tan solo presentan dicha relación como consecuencia del azar. En otras palabras, nos preguntamos por la significación de dicho coeficiente de correlación.

Un coeficiente de correlación se dice que es significativo si se puede afirmar, con una cierta probabilidad, que es diferente de cero.

Se evaluó el coeficiente de correlación para sulfatos y alcalinidad total, estadísticamente teniendo como hipótesis nula  $H_0$ : “no existe correlación entre  $x$  e  $y$ ”. Ver tabla 9.

Tabla 9. Resultados obtenidos en la evaluación estadística del coeficiente de correlación de Pearson.

		<b>Sulfatos</b>	<b>Concentración</b>	<b>Absorbancia</b>
Concentración	Correlación de Pearson		1	0,999
	Sig. (bilateral)		---	0,000
	N		49	49
Absorbancia	Correlación de Pearson		0,999	1
	Sig. (bilateral)		0,000	---
	N		49	49
		<b>Alcalinidad total</b>	<b>Concentración</b>	<b>Volumen</b>
Concentración	Correlación de Pearson		1	1,000
	Sig. (bilateral)		---	0,000
	N		42	42
Volumen	Correlación de Pearson		1,000	1
	Sig. (bilateral)		0,000	---
	N		42	42

Como se observa en la tabla 9, la prueba de Pearson es significativa (sig, 0,000), rechazando la hipótesis nula, y se concluye que existe correlación significativa entre la concentración y la respuesta dada por el instrumento UV-VIS (absorbancias) para sulfatos, y relación entre la cantidad de volumen gastado medido en bureta y la concentración para alcalinidad.

Tabla 10. Resultados obtenidos en la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto.

<b>Sulfatos</b>	<b>Coefficientes no estandarizados</b>		<b>Coefficientes estandarizados</b>			<b>95,0% intervalo de confianza para B</b>	
	<b>B</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Beta</b>	<b>t</b>	<b>Sig.</b>	<b>Límite inferior</b>	<b>Límite superior</b>
Intercepto	-0,032	0,001		-31,435	0,000	-0,034	-0,030
Pendiente	0,008	0,000	0,999	168,933	0,000	0,007	0,008
<b>Alcalinidad total</b>							
Intercepto	0,031	0,014		2,280	0,028	0,004	0,059
Pendiente	0,099	0,000	1,000	395,974	0,000	0,099	0,100

Según el resultado el coeficiente de correlación ( $r= 0,999$ ) para sulfatos y ( $r= 0,9998$ ) para alcalinidad total indican que existe una correlación lineal positiva.

Con base a los datos anteriores se evalúa estadísticamente la pendiente y el intercepto, se tiene en cuenta las siguientes hipótesis:

- Para la pendiente se tiene como  $H_0$ : “ $m$  no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando  $\text{sig.} < 0,05$ .
- Para el intercepto se tiene como  $H_0$ : “ $b$  no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando  $\text{sig.} < 0,05$ .

Como se observa en la tabla 10, la significancia estadística tanto para la pendiente como para el intercepto son inferiores a 0,05 por lo que se deben rechazar las hipótesis nulas, y se concluye que la pendiente y el intercepto son significativamente diferentes de cero en cada parámetro.

Mediante el análisis de varianza (ANOVA) se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración de sulfatos y alcalinidad total, los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. ANOVA. Evaluación de la regresión lineal en la curva de calibración.

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
<b>Sulfatos</b>	Regresión	0,282	1	0,282	28538,418	0,000
	Residuo	0,000	47	0,000	---	---
	Total	0,283	48			
<b>Alcalinidad total</b>	Regresión	487,215	1	487,215	156795,663	0,000
	Residuo	0,124	40	0,003	---	---
	Total	487,340	41			

Para evaluar la regresión se tiene como hipótesis nula: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ( $r^2 = 0$ )”, y como hipótesis alternativa “Hay regresión significativa en la curva de calibración ( $r^2 \neq 0$ )”. Como se observa en la tabla 11, la significancia para la regresión es menor de 0,05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendo que existe diferencia significativa en los valores de las concentraciones.

### 6.3.2 Precisión Instrumental

Se evaluó bajo condiciones de repetitividad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). En condiciones de repetitividad se prepararon 3 curvas de calibración con 7 niveles de concentración para sulfatos y 6 concentraciones para alcalinidad total, las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Datos para precisión instrumental bajo condiciones de repetitividad.

<b>Sulfatos (mg/L)</b>	<b>REPLICAS</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	5,545	5,513	5,513
<b>10</b>	9,831	9,329	9,724
<b>15</b>	14,506	14,987	14,461
<b>20</b>	19,831	19,855	20,250
<b>25</b>	24,247	24,592	24,724
<b>30</b>	30,221	30,118	30,645
<b>35</b>	35,156	34,855	34,855
<b>Alcalinidad total (mg/L)</b>			
<b>5</b>	4,92	5,19	4,87
<b>10</b>	9,59	9,27	9,71
<b>20</b>	20,56	20,48	20,40
<b>50</b>	50,61	50,66	50,64
<b>70</b>	69,09	69,21	69,19
<b>100</b>	100,35	100,20	100,24

Con estos datos se presentan los resultados para desviación estándar, promedio y coeficiente de variación en la tabla 14.

Para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 7 curvas de calibración durante 7 días diferentes, una curva de calibración por día, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados para la evaluación de precisión intermedia en la determinación de sulfatos y alcalinidad total.

SULFATOS (mg/L)	DIAS						
	1	2	3	4	5	6	7
5	5,500	5,697	5,857	5,645	5,584	5,253	5,605
10	9,689	9,250	9,623	9,461	9,610	9,787	9,421
15	14,824	15,171	14,558	14,855	14,805	14,853	14,816
20	19,959	20,039	20,013	20,118	20,000	19,520	20,342
25	24,149	24,250	24,299	24,724	23,896	24,853	25,079
30	30,500	30,829	30,013	30,513	30,390	30,720	30,211
35	35,095	35,039	35,727	35,118	35,195	34,453	35,211
<b>ALCALINIDAD TOTAL (mg/L)</b>							
5	4,84	4,83	4,80	4,88	4,85	5,14	5,35
10	9,91	9,50	9,90	9,52	9,02	9,64	9,61
20	20,27	20,65	20,08	20,62	20,30	20,06	20,16
50	50,52	50,67	51,24	50,49	51,19	50,70	50,38
70	69,20	69,13	68,55	69,46	70,71	69,29	69,04
100	100,27	100,17	100,32	100,14	99,00	100,14	100,48

Se calculó el % CV por nivel de concentración bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia. Los resultados se presentan en la tabla 14 como se observa, los % CV son bajos, inferiores al 10% nivel establecido por el IDEAM, quien exige en el momento de la auditoria un porcentaje de error y un coeficiente de variación <10%, tanto en términos de repetitividad como de precisión intermedia, indicando que los métodos son altamente reproducibles, precisos y exactos para la determinación de sulfatos y alcalinidad.

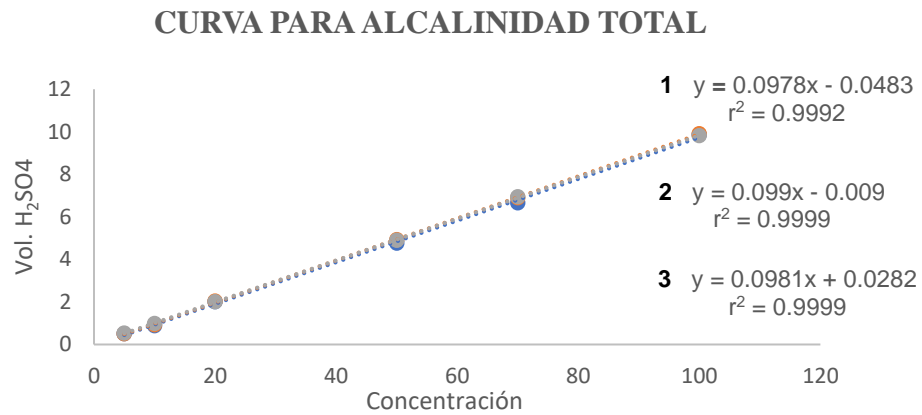
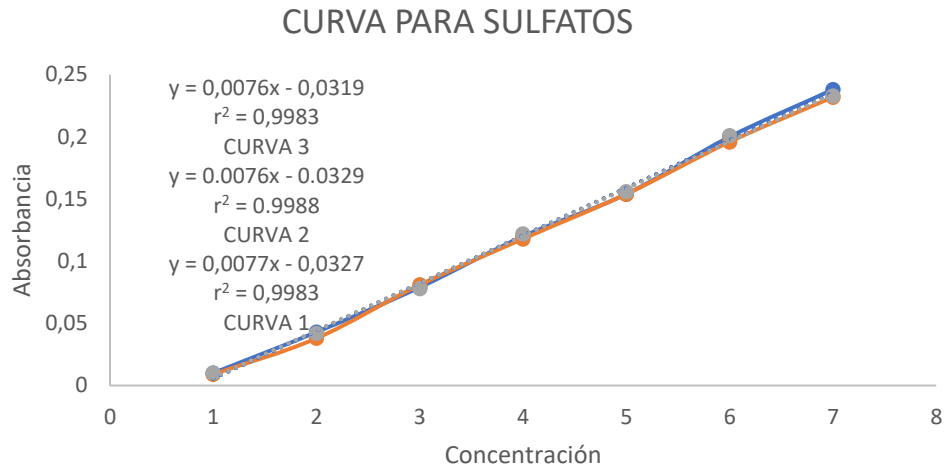
Tabla 14. Precisión instrumental bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia.

Nivel	REPETIBILIDAD			PRECISIÓN INTERMEDIA			
	Promedio	S	%CV	Promedio	S	%CV	
Sulfatos	1	5,513	0,019	0,34	5,605	0,186	3,32
	2	9,724	0,264	2,72	9,610	0,182	1,90
	3	14,506	0,292	2,01	14,824	0,179	1,20
	4	19,855	0,235	1,18	20,013	0,247	1,23
	5	24,592	0,246	1,00	24,299	0,427	1,76
	6	30,221	0,279	0,92	30,500	0,281	0,92
	7	34,855	0,174	0,50	35,118	0,373	1,06
Alcalinidad total	1	4,92	0,17	3,48	4,85	0,21	4,29
	2	9,59	0,23	2,39	9,61	0,30	3,11
	3	20,48	0,08	0,39	20,27	0,24	1,20
	4	50,64	0,02	0,05	50,67	0,34	0,68
	5	69,19	0,07	0,09	69,20	0,67	0,97
	6	100,24	0,08	0,08	100,17	0,49	0,49

#### 6.4 LÍMITES CRÍTICOS

Los límites de detección y cuantificación para sulfatos y alcalinidad total, se determinaron teóricamente aplicando las ecuaciones 5, 6,7 y 8. Se prepararon 3 curvas de calibración las cuales se analizaron el mismo día, bajo las mismas condiciones (tabla 15), con los resultados se elaboró un gráfico que relaciona absorbancia y concentración para sulfatos y volumen con concentración para alcalinidad total, el cual se ilustra en la figura 2, observando una tendencia lineal entre las dos variables para la determinación de sulfatos y alcalinidad total.

Con los datos obtenidos se calculó mediante el método de mínimos cuadrados las ecuaciones de las líneas de tendencia en cada curva, obteniendo de esta forma los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración para cada método, con estos datos se determinó la desviación estándar de los interceptos ( $S_{\text{interceptos}}$ ) y el promedio de las pendientes ( $m_{\text{promedio}}$ ).



**Figura 2.** Curvas de calibración para la determinación de límites críticos.

Se aplicaron las ecuaciones 6 y 8 para los límites de detección (LODs) y los límites de cuantificación (LOQs) respectivamente, los resultados se muestran en la tabla 15.



Tabla 15. Cálculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ).

Parámetro		Curva 1	Curva 2	Curva 3	S	Promedio	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Blanco		0,001	0,002	0,001	0,000577			
Sulfatos	<b>m</b>	0,0077	0,0076	0,0076	0,000057	0,0076	0,209	0,7
	<b>b</b>	-0,0327	-0,0329	-0,0319	0,000529			
Blanco		0,02	0,02	0,04	0,011547			
Alcalinidad total	<b>m</b>	0,0978	0,0989	0,0974		0,0980	1,17	3,9
	<b>b</b>	-0,0483	-0,0092	0,0282	0,03825315			

El límite crítico LOQ determinado teóricamente es bajo para sulfatos, por lo tanto, como LOQ se estableció como el primer nivel de la curva de calibración, para poder cuantificarlo de manera exacta y precisa, preparando 6 réplicas de muestras con concentración de 5 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, obteniendo una concentración de 5,47 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L ver tabla 16.

Tabla 16. Resultados para la determinación experimental de LOQ.

Teórico (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	Experimental (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	%R	%CV
5,00	5,470	109,39	0,98
5,00	5,470	109,39	
5,00	5,338	106,76	
5,00	5,470	109,39	
5,00	5,470	109,39	
5,00	5,470	109,39	
5,00	5,470	109,39	
Promedio	5,470		

Como se observa el sistema instrumental brinda una exactitud y precisión adecuadas al LOQ con %CV menores del 10% y %R de 106 a 110%, respectivamente.

## 6.5 EXACTITUD

Para evaluar la exactitud es necesario determinar la expectativa relativa de los resultados y el valor real (sesgo), además, se debe calcular la capacidad que tienen las metodologías para extraer el analito de la matriz en estudio (porcentaje de recuperación).

### 6.5.1 Sesgo

Para la determinación del sesgo se determina con los valores obtenidos para la determinación de la reproducibilidad mediante la ecuación 10, los resultados para la evaluación del sesgo se registran en la tabla 17.

Tabla 17 Resultados evaluación de sesgo en análisis de sulfatos y alcalinidad total.

EVALUACIÓN DEL SESGO				
	Concentración (mg/L)	t(calculada)	t(tabulada)	Criterio de aceptabilidad
Sulfatos	5	1,2294		
	10	0,8099		
	15	0,3716	2,4469	$t_{cal} < t_{tab}$
	20	0,0198		
	25	0,6204		
	30	0,6725		
	35	0,1195		
Alcalinidad total	5	0,2699		
	10	0,4913		
	20	0,4252	2,4469	$t_{cal} < t_{tab}$
	50	0,7448		
	70	0,4513		
	100	0,1311		

Grados de libertad (gl): 6

Al comparar los sesgos obtenidos a partir de los resultados experimentales, se encuentra que no existe diferencia estadística significativa entre ellos, esto es corroborado por el criterio de aceptación donde el valor de la t-student  $t_{tab} = 2,4469$  para 6 grados de libertad (gl) es mayor que la calculada, esto indica que la expectativa relativa de un ensayo no difiere considerablemente del valor real.

### 6.5.2 Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación es uno de los criterios de mayor interés al momento de evaluar una técnica, puesto que determina la efectividad en que puede extraer el analito de interés de la matriz en la que se encuentre; para la determinación se hace uso de las ecuaciones 11 y 12

del apartado 4.8.5, los resultados para la evaluación del porcentaje de recuperación se presentan en la tabla 18.

Tabla 18: Resultados del porcentaje de recuperación en la determinación de sulfatos.

EVALUACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN					
	Muestras Fortificada	Porcentaje promedio	t(calculada)	t(tabulada)	Criterio de aceptabilidad
Sulfatos	E1bMR	98,68	0,0660		
	E2aMR	104,74	0,8154	2,2622	$t_{cal} < t_{tab}$
	E1bMS	98,68	0,0786		
	E2aMS	99,48	0,1090	2,2622	$t_{cal} < t_{tab}$

E1bMR: muestra de agua residual con una adición estándar de 5 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E2aMR: muestra de agua superficial con una adición estándar de 25 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E1bMS: muestra de agua superficial con una adición estándar de 5 mg  $SO_4^{2-}/L$ , E1aMS: muestra de agua superficial con una adición estándar de 25 mg  $SO_4^{2-}/L$ .

Los resultados de los porcentajes de recuperación muestran que se encuentran dentro del rango teórico esperado, estos porcentajes de recuperación se hacen según el IDEAM solo para sulfatos, en la determinación de alcalinidad total no se hacen recuperados, ni blancos. Como  $t_{cal} < t_{tab}$  no existen diferencias significativas es correcto decir que las metodologías implementadas pueden ser aplicadas en matrices de aguas residuales y superficiales puesto que logran una buena determinación y cuantificación de los analitos de interés.

## 6.6 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS

Para las metodologías implementadas en el laboratorio de Construcsuelos suministros Ltda, se determinó la incertidumbre para sulfatos preparando estándares a partir de un patrón estándar certificado y usando dopajes en muestras residuales y superficiales (los dopajes se realizan teniendo en cuenta el nivel bajo y alto de la curva de calibración de dicho método) incluyendo blancos, para alcalinidad se determinó la incertidumbre mediante medición volumétrica.

Los datos utilizados para el cálculo de la incertidumbre se registran en el **anexo 1**.

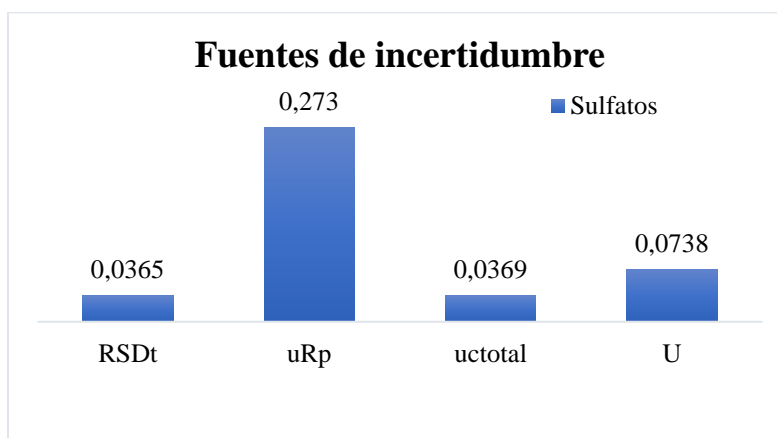
Empleando la prueba t, se evalúa si el factor de recobro no es significativamente diferente de 1 para un nivel de significancia del 5 % y un nivel de confianza del 95 % para **(n-1)** grados

de libertad, con esto es posible ver si hay diferencia estadísticamente significativa entre el valor obtenido de recuperación y 1 (100%). Como hipótesis nula, **H<sub>0</sub>**, se plantea: “el factor de recuperación no es significativamente diferente de 1”, para esto se calcula el  $|t_{exp}|$  y se compara con el  $|t_{crit}|$ , siendo que, si  $|t_{exp}| > |t_{crit}|$  se debe rechazar **H<sub>0</sub>**, pero si  $|t_{exp}| < |t_{crit}|$  se acepta, indicando diferencia estadísticamente significativa entre el valor obtenido de recuperación y el factor de recobro.

En el anexo 1 se registran los datos necesarios para el cálculo de las fuentes de incertidumbre. En la tabla 19 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que el **t** experimental es menor que el **t** crítico, por lo tanto, se utiliza la fórmula de incertidumbre combinada total, con la que se calcula la incertidumbre expandida del método aceptando la hipótesis nula. La cuantificación de las incertidumbres se observa en la figura 5.

Tabla 19 Evaluación de incertidumbre en la determinación de sulfatos.

	Sulfatos
<b>Precisión (fuentes aleatorias) RSDt</b>	0,0228
<b>Sesgo (fuentes sistemáticas) incertidumbre en la recuperación promedio <math>\mu(R_p)</math></b>	0,01192
<b>t exp (valor absoluto)</b>	0,355
<b>t critico (valor absoluto)</b>	2,23
<b>Incertidumbre combinada total (<math>\mu_{ctotal}</math>)</b>	0,0257
<b>Incertidumbre expandida del método (U):</b>	$\pm 0,0514$



**Fig 3:** Gráfico de fuentes de incertidumbre.

Podemos ver en la figura 3 que la primera fuente de incertidumbre debida a la desviación estándar relativa (RSDt) de los datos se deben a fuentes aleatorias, el valor bajo que se muestra me dice que existe una buena precisión, la segunda fuente de incertidumbre en la recuperación promedio (uRp) la cual es alta con relación a los demás fuentes de incertidumbre me indica que existe sesgo que podrían ser por fuentes sistemáticas, tener relación con el instrumento de medida o el procedimiento realizado por el operario, la tercera y cuarta fuente de incertidumbre la combinada total y la expandida del método son bajas garantizando que para un 95% de confianza los datos no son tan dispersos de los valores verdaderos y que el método es adecuado para el fin previsto.

Para la incertidumbre en alcalinidad total se halla mediante la pureza del reactivo, material volumétrico, pesada, y la incertidumbre de la micropipeta.

Tabla 20. Evaluación de la incertidumbre en la determinación de alcalinidad total.

Incertidumbre combinada total	0,00729
Incertidumbre expandida	±1,31

## 7. CONCLUSIONES

- Se validó el método 4500E y 2320B del standard methods para la determinación de sulfatos y alcalinidad total en muestras de agua superficial y residual, empleando métodos como espectrofotometría y volumetría en las instalaciones del laboratorio CONSTRUCSUELOS, con los equipos, materiales, reactivos y asesoría disponible en el mismo, contribuyendo así al proceso de acreditación ante el IDEAM.
- Los datos obtenidos provienen de una población normal permitiendo aplicar pruebas estadísticas paramétricas como ANOVA, para determinar diferencias significativas en los resultados obtenidos en base a repetitividad y reproducibilidad de los métodos.
- Los parámetros validados se presentaron en auditoria ante el IDEAM para la extensión de acreditación del laboratorio de aguas, una vez validados se puede participar y es más confiable acertar en los datos cuando se realizan pruebas PICCAP y pruebas de desempeño PICCAP.
- El método 4500E turbidimétrico para determinar sulfatos y 2320B método para validar alcalinidad por color en muestras de agua superficial y residual quedan validados en el laboratorio de Construcsuelos Suministros Ltda, estableciéndose los parámetros de calidad como: exactitud, precisión (repetitividad y reproducibilidad) límites de detección y de cuantificación, sensibilidad e intervalo lineal para cada uno.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Agricultura, M. de. Decreto 1594, 1984 Ley 9 de 1979 - Ley 2811 1974 (1984). Antioquia, U. de. (2012). Aseguramiento metrológico.
2. APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation.*
3. Dosal M. A., Pasos A., Sandoval R., V. M. Calibracion Del Material Volumétrico (2007). Retrieved from [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Calibracion\\_material\\_volumetrico\\_32921.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Calibracion_material_volumetrico_32921.pdf).
4. Felipe, A., & Salazar, S. (2011). *Validacion de las tecnicas hierro y fosfatos en agua.*
5. ICONTEC. (1997). GTC 51 (1997): Guía para la Expresión de Incertidumbre en las Mediciones.
6. IDEAM. (2006). Estandarización De Métodos Analíticos. *Ideam.*
7. IDEAM.Instituto de Hidrologia Metereologia y Estudios AmbientalesMinisterio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *17 Resolución 268 de 2015.pdf*. Bogotá D.C.
8. INCONTEC. (2005). Norma Técnica Colombiana NTC-IEC/ISO 17025, 17025, 46. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>
9. Instituto de Hidrologia, Metereologia y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, V. y D. T.-R. de C. (2005). *PSO determinación de alcalinidad por potenciometría.*
10. Instituto de Hidrologia, Metereologia y Estudios Ambientales. Ministerio de Ambiente, V. y D. T.-R. de C. (2007). Sulfatos en Agua por método Nefelométrico. Retrieved from <http://www.ideam.gov.co/>
11. International Standardization Organistion. (2014). ISO/IEC 17025:2005.
12. Miller, J. M. J. (2002). *Estadistica-Y-Quimiometria-Para-Quimica-Analitica.Pdf*.
13. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 0631 de 2015. 17 De Marzo*. Retrieved from [http://www.fenavi.org/images/stories/estadisticas/article/3167/Resolucion\\_0631\\_17\\_marzo\\_2015.pdf](http://www.fenavi.org/images/stories/estadisticas/article/3167/Resolucion_0631_17_marzo_2015.pdf)
14. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial, I. de H. M. y E. A. (2007). *Potocolo*

*para el monitoreo y seguimiento del agua.*

15. Ministerio de Protección Social Ambiente Desarrollo y Vivienda. Resolución número 2115, Resolución 2115 (2007). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
16. ONAC. Decreto 2269 de 1993, 1993 (1993). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
17. ONAC. (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia), A. T. al C. en C. (2010). *La Acreditación en Colombia*. Bogotá D.C.
18. Rodríguez Fernández, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García, J. M. (2006). *vt. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid. Retrieved from [www.madrimasd.org](http://www.madrimasd.org)
19. Sandoval, S. (2010). Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. *Zhurnal Eksperimental'noi I Teoreticheskoi Fiziki*, 66. Retrieved from [http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento\\_tecnico/2010/12/Guia Técnica 1 validación de M?todos y determinación de la incertidumbre de la medición\\_1.pdf](http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia_Tecnica_1_validacion_de_M?todos_y_determinacion_de_la_incertidumbre_de_la_medicion_1.pdf)
20. Severiche, C. a, & González, H. (2012). Aguas Por Método Turbidimétrico Modificado Analytical Evaluation for the Determination of Sulfate in Water By Modified Turbidimetric Method, 3(2), 6–11.
21. Severiche, C., Castillo, M., & Acevedo, R. (2013). Manual de Métodos Analíticos para la Determinación de Parámetros Físicoquímicos Básicos en Aguas, 69–72. [https://doi.org/Biblioteca Virtual EUMED.NET](https://doi.org/Biblioteca_Virtual_EUMED.NET)
22. Stanley E. Manahan. (2007). *Introducción a la química ambiental* (Primera ed). Retrieved from <https://www.casadellibro.com/libro-introduccion-a-la-quimica-ambiental/9788429179071/1111512>
23. United States Pharmacopeia Convention. (2006). General Chapters: General Information: <1225> Validation of Compendial Methods. In *2006 USP 29 The United States Pharmacopeia / NF 24 The National Formulary* (pp. 3050–3053).



## **ANEXOS**

## ANEXO 1

Tabla 1: Datos para el cálculo de la incertidumbre en la metodología para la determinación de sulfatos.

<b>Estándar</b>	<b>mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L</b>	<b>Concentración real</b>	<b>Promedio</b>	<b>s</b>	<b>%R</b>
<b>E2b</b>	10	9,417	9,76	0,214629	94,17
		9,549			95,49
		9,812			98,12
		9,812			98,12
		9,812			98,12
		10,075			100,75
		9,943			99,43
<b>E2a</b>	35	36,575	35,72	0,811022	104,5
		36,917			105,48
		35,601			101,72
		34,943			99,84
		34,680			99,09
		35,470			101,34
		35,864			102,47

E2b: estándar 2 de concentración baja, E2a: estándar 2 de concentración alta.

Tabla 2: Datos para el cálculo de la incertidumbre en la metodología para la determinación de alcalinidad total.

<b>Estándares</b>	<b>mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l</b>	<b>Concentración real</b>	<b>Promedio</b>	<b>s</b>	<b>%R</b>
<b>E1a</b>	5	5,134	5,22	0,10797354	102,69
		5,134			102,69
		5,336			106,73
		5,134			102,69
		5,336			106,73
		5,134			102,69
		5,336			106,73
<b>E1a</b>	70	69,17	68,97	0,7456860	98,82
		68,37			97,67
		68,77			98,24
		69,98			99,98
		67,76			96,80
		69,58			99,40
		69,17			98,82

## ANEXO 2

### PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS

#### 1. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN TURBIDIMÉTRICA DE SULFATOS SEGÚN SM 4500-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> E.

##### a. PROCEDIMIENTO PS-FOR-11

###### Preparación de estándares

Solución de 100 mg/L: tomar 50mL de un tritisol de 1000ppm y aforar con agua desionizada a 500mL. A partir de este se preparan los demás estándares de 5, 10, 15, 20, 25, 30,35mgSO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/L.

**Formación turbidimétrica de sulfato de bario:** mida 100mL de muestra o porción diluida a 100mL, en un erlenmeyer de 250mL, adicione 20mL de solución buffer y mezcle con agitación después adicione 0,5g una cucharada medidora de BaCl<sub>2</sub> (cloruro de bario) en cristales inmediatamente inicie el conteo de agitación por un minuto.

**Medición de la turbiedad de sulfato de bario:** después de finalizado el periodo de agitación, lleve la muestra a una celda de cuarzo de 1cm para lectura de la turbiedad en un espectrofotómetro a 420nm, a los 5±0.5 minutos. Registrar los datos en “**Determinaciones Espectrofotométricas**”.

**Curva de calibración:** la curva deberá contener patrones de 5-35mgSO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/L, en incrementos de 5, cerca de 40mg/L decrece en la medición ya que, la suspensión de BaSO<sub>4</sub> que se forma es poco estable. Verifique la repetitividad de la curva de calibración corriendo patrones con máximo cada 20 muestras.

**Corrección de color y turbiedad en la muestra:** descartar el valor del color y la turbiedad leído en el espectrofotómetro con la muestra y el blanco antes de adicionar el cloruro de bario.

##### b. CÁLCULOS

La concentración de las muestras se obtiene del cociente entre la absorbancia leída del equipo y la pendiente obtenida de la curva de calibración, la cual se ha linealizado por el método de mínimos cuadrados para obtener una ecuación de línea recta y el valor de la pendiente.

## ANEXO 3

### 2. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD EN MUESTRAS DE AGUAS SEGÚN SM 2320 B. AMB-IT- 02

#### a. PROCEDIMIENTO AMB-FOR- 02

##### PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES

Solución estándar de Carbonato de Sodio, 500 mg/L: Secar de 1 a 3 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estándar primario a  $250^\circ\text{C}$  durante 4 h y enfriar en un desecador. Pesar 0.5 g y transferir cada uno de estas cantidades a un balón aforado de 1000 mL. Mantener refrigerado y no conservar por más de una semana.

Solución Intermedia de Carbonato de Sodio de 200 mg/L: Tomar 100 mL de la solución estándar de carbonato de sodio 500 mg/L y llevar a un volumen final de 250 mL. Mantener refrigerado y no conservar por más de una semana.

Estándar de control de 70 mg/L: Tomar 35 mL de la solución intermedia de carbonato de sodio y llevar a 100 mL con agua destilada.

Por cada lote de 20 muestras incluya un estándar de control de concentración 70 mg/L. Registre el valor obtenido en la carta de control AMB-FOR- 63.

##### PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

Cambio de color: Tomar 100 mL de muestra con una probeta en un vaso de precipitados. Si hay cloro residual presente adicionar 0,05 mL (1 gota) de solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M. Agregar 0,2 mL (5 gotas) de indicador verde bromocresol-rojo de metilo, si vira a azul titular con ácido 0,02 N hasta rosa grisáceo punto final pH 4.5. Registrar el volumen de ácido consumido en el formato. Hacer adiciones de ácido más pequeñas, y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar más titulante.

Registre el volumen de ácido gastado para el cálculo posterior de carbonatos e hidróxidos según el caso en el formato “Determinación de Alcalinidad según SM 2320 B”.

NOTA: No deje la muestra expuesta al aire y no la someta a agitación mientras no esté adicionando el titulante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N), no sirva varias muestras simultáneamente.

## b. CÁLCULOS

Para calcular la alcalinidad se debe realizar la titulación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el cálculo se realiza a través de la siguiente fórmula:

$$\text{Alcalinidad total mgCaCO}_3/L = \frac{AxNx50000}{mL \text{ de muestra}}$$

Dónde:

A = mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N utilizados en la titulación de la muestra

B = concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada en la titulación.