

**IMPLEMENTACIÓN, VALIDACIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE MÉTODOS
ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELOS Y
AGUAS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN EL
LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL CHEMILAB S.A.S**

JAVIER ANDRÉS BERNAL LÓPEZ



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

**IMPLEMENTACIÓN, VALIDACIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE MÉTODOS
ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELOS Y
AGUAS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN EL
LABORATORIO DE CALIDAD AMBIENTAL CHEMILAB S.A.S**

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

JAVIER ANDRÉS BERNAL LÓPEZ

DIRECTOR

**M. Sc. ISABEL BRAVO REALPE
GRUPO DE INVESTIGACION EN AGROQUÍMICA**

CODIRECTOR

**M. Sc. ELIANA VALENCIA
GERENTE GENERAL CHEMILAB S.A.S.**

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

Nota de Aceptación

Director
M.Sc. ISABEL BRAVO REALPE

Co Director
M.Sc. ELIANA VALENCIA

Jurado evaluador
Dr EDIER HUMBERTO PÉREZ

Jurado evaluador
Dr DIEGO ZULUAGA

Popayán, 04 de diciembre de 2012

DEDICATORIA

¡ Ti mi Señor

Tú, mi protector, mi lugar de refugio, mi libertador,
mi Dios, la roca que me protege, mi escudo,
el poder que me salva, mi más alto escondite.

(Salmos 18:2-4)

¡ Ti mi Dios, quien me encontró, redimió mi pasado,
me dio nuevas fuerzas, a Ti entrego este canto de victoria,
sin tu voluntad, tu gracia y tu perdón no lo hubiese logrado.

Gracias mi Señor Dios Todo Poderoso.

¡ Ti mi madre

Hoy honro tu nombre con este logro,
este mérito es tuyo porque con tu sabiduría
y paciencia formaste el hombre que hoy soy.
¡ ti dedico esta victoria mamá.

¡ ti mi amada Lilitana

Quien me entregue lo mejor de su vida,
quien me dió los hijos más hermosos,
a ti dedico este logro. Ustedes tres son
mi amor y el motor de mi camino. Los amo.

AGRADECIMIENTOS

A Ti mi Señor, agradezco tu gracia sobre mi vida.

A mi madre, la gestora de mis logros, la formadora de mi vida, la amiga y guiadora, agradezco tu amor y tu esfuerzo en mi vida. Te amo, Dios bendiga tu labor.

A mi amada Liliana, a ti agradezco por ser mi apoyo en todas mis decisiones, a ti que me diste a Santiago y a Juan, mis hijos adorados, mis pequeños seguidores. Los amo a los tres, ustedes son mi hogar, mi fuerza y mi vida. Gracias por acompañarme en este camino.

A mi familia por estar siempre acompañándome en mis logros, a mi tío Alberto por su apoyo tan grande, a mi tío Lucho por su compañía, a mi tía Olga por todo su amor, a mi abuela Juana Q.E.P.D. y a mi abuelo Nacor, estos mis abuelos quienes me criaron, me alimentaron y pusieron su vida para guiar la mía. A mis primos Leonardo y Diana por su compañía.

A mi directora de grado, la profesora Isabel Bravo Realpe, agradezco por guiarme como profesional y como persona, que Dios la bendiga, que en sus generaciones se refleje el impacto de haber cambiado la vida de tantas personas con su conocimiento.

A Eliana Valencia, quien me abrió las puertas de ChemiLab, quien me brindó la oportunidad de empezar mi carrera profesional.

Gracias a todos mis profesores y amigos de la Universidad del Cauca, quienes se encargaron de guiarme en mi carrera.

Finalmente a todos y cada uno de los que participaron en este logro.

Muchas gracias

CONTENIDO

1.	RESUMEN	16
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
3.	OBJETIVOS	18
3.1	OBJETIVOS GENERALES	18
3.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
4.	FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
4.1	NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025	19
4.2	ACREDITACIÓN	19
4.3	PROCESO DE VALIDACIÓN	19
4.4	FIGURAS IMPORTANTES DE MÉRITOS ANALÍTICOS	20
4.4.1	Exactitud.	20
4.4.2	Precisión.	21
4.4.3	Límite de detección (LOD).	21
4.4.4	Límite de cuantificación (LOQ).	22
4.4.5	Límite de detección instrumental (LDI).	22
4.4.6	Linealidad	22
4.4.7	Sensibilidad.	23
4.4.8	Repetibilidad	23
4.4.9	Precisión Intermedia.	23
4.4.10	Incertidumbre.	23
4.4.11	Cálculo de la Incertidumbre teniendo en cuenta las Fuentes Globales de Incertidumbre	26
4.5	DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	29

4.6	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y DE TOXICIDAD DE LOS METALES A ANALIZAR	30
4.6.1	Metales determinados por EAA de llama AA.	30
4.6.2	Metales determinados por EAA de llama OA	32
5.	METODOLOGÍA	33
5.1	PREVALIDACIÓN	33
5.2	EQUIPOS Y REACTIVOS	34
5.3	VALIDACIÓN	34
5.3.1	Lavado del material.	34
5.3.2	Metodología de calibración de material usado en la validación	34
5.3.3	Implementación de metodologías en la determinación de metales	34
5.3.4	Validación de la metodología en aguas y en suelos	35
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	39
6.1	IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE CALCIO	39
6.1.1	Linealidad instrumental	39
6.1.2	Precisión instrumental	44
6.1.3	Limites críticos	46
6.1.4	Validación de la metodología	47
6.1.5	Validación con muestras de agua	49
6.1.6	Validación con muestras de suelo	49
6.1.7	Prueba de desempeño para calcio en aguas con muestra certificada	50
6.1.8	Prueba de desempeño para calcio en suelos con muestra certificada	51
6.1.9	Estimación de la incertidumbre en la determinación de calcio en aguas mediante la metodología de fuentes globales	52
6.1.10	Estimación de la incertidumbre en la determinación de calcio en suelos mediante la metodología de fuentes globales	55
6.2	OTROS METALES VALIDADOS	58

6.2.1	Linealidad instrumental	58
6.2.2	Precisión instrumental	74
6.2.3	Limites críticos	81
6.2.4	Validación de la metodología	83
6.2.5	Validación con muestras de agua	88
6.2.6	Validación con muestras de suelo	90
6.2.7	Prueba de desempeño para metales en aguas con muestra certificada (año 2012)	92
6.2.8	Prueba de desempeño para metales en suelos con muestra certificada (año 2012)	94
6.2.9	Estimación de la incertidumbre en la determinación de metales en aguas mediante la metodología de fuentes globales	97
6.2.10	Estimación de la incertidumbre en la determinación de metales en suelos mediante la metodología de fuentes globales	99
6.3	RESUMEN DE LAS METODOLOGÍAS VALIDADAS	102
7.	CONCLUSIONES	103

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Muestras de aguas y suelos en la validación.....	37
Tabla 2. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental.....	39
Tabla 3. Prueba de normalidad en función del día.....	40
Tabla 4. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración.....	40
Tabla 5. ANOVA nivel de concentración como variable independiente.....	41
Tabla 6. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia	41
Tabla 7. ANOVA día como variable independiente.....	42
Tabla 8. Evaluación de la linealidad instrumental.....	43
Tabla 9. Correlación de Pearson para evaluar linealidad de curvas.....	43
Tabla 10. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b.....	44
Tabla 11. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración.....	44
Tabla 12. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad.....	45
Tabla 13. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia.....	45
Tabla 14. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.....	45
Tabla 15. Calculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ)	47
Tabla 16. Exactitud y precisión del método.....	47
Tabla 17. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas - calcio.....	48
Tabla 18. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de calcio con base en la mediana.....	48
Tabla 19. Resultado en la determinación de calcio soluble y total en una muestra de agua.....	49
Tabla 20. Resultado en la determinación de calcio pseudototal en una muestra de corte y arena.....	50
Tabla 21. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas - calcio.....	51
Tabla 22. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas - calcio.....	52
Tabla 23. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias – calcio en aguas	52
Tabla 24. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas – calcio en aguas.....	53
Tabla 25. Evaluación de la significancia entre el factor 1 y el factor de recobro – calcio en aguas.....	53

Tabla 26. Calculo de la incertidumbre expandida del método y en la medición – calcio en aguas.....	54
Tabla 27. Contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en aguas	54
Tabla 28. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias – calcio en suelos	55
Tabla 29. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas – calcio en suelos	56
Tabla 30. Evaluación de la significancia entre el factor de recobro y 1 – calcio en suelos	56
Tabla 31. Calculo de la incertidumbre expandida del método y en la medición – calcio en suelos	57
Tabla 32. Contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en suelos.....	57
Tabla 33. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Al, Ba, Cd y Ca)	58
Tabla 34. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Co, Cu, Sn y Fe)	59
Tabla 35. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Mg, Mn, Ni y Ag)	60
Tabla 36. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Pb, K, Na y Zn)	61
Tabla 37. Prueba de normalidad en función del día (Al, Ba, Cd, Ca).....	62
Tabla 38. Prueba de normalidad en función del día (Co, Cu, Sn, Fe).....	62
Tabla 39. Prueba de normalidad en función del día (Mg, Mn, Ni, Ag).....	62
Tabla 40. Prueba de normalidad en función del día (Pb, K, Na, Zn).....	63
Tabla 41. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Al, Ba, Cd, Ca)	63
Tabla 42. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Co, Cu, Sn, Fe)	63
Tabla 43. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Mg, Mn, Ni, Ag)	64
Tabla 44. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Pb, K, Na, Zn)	64
Tabla 45. ANOVA nivel de concentración como variable independiente	65
Tabla 46. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia (Al, Ba, Cd, Ca, Cu, Co, Sn y Fe)	66
Tabla 47. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn).....	67
Tabla 48. ANOVA día como variable independiente.....	68

Tabla 49. Evaluación de linealidad instrumental (Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe)	69
Tabla 50. Evaluación de linealidad instrumental (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn)	69
Tabla 51. Correlación de Pearson para evaluar linealidad de curvas	70
Tabla 52. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b (Al, Ba, Co, Cu, Mg, Mn, Pb, K)	71
Tabla 53. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b (Cd, Ca, Sn, Fe, Ni, Ag, Na y Zn)	72
Tabla 54. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración (Al, Ba, Co, Cu, Mg, Mn, Pb y K)	73
Tabla 55. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración (Cd, Ca, Sn, Fe, Ni, Ag, Na y Zn)	74
Tabla 56. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad (Al, Co, Ba, Cu, Cd, Sn, Ca y Fe)	75
Tabla 57. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad (Mg, Pb, Mn, K, Ni, Na, Ag y Zn)	76
Tabla 58. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia (Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe)	77
Tabla 59. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn)	78
Tabla 60. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Al y Ba	79
Tabla 61. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Co y Cu	79
Tabla 62. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Mg y Mn	79
Tabla 63. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Pb y K	80
Tabla 64. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Cd y Ca	80
Tabla 65. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Sn y Fe	80
Tabla 66. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Ni y Ag	81
Tabla 67. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Na y Zn	81
Tabla 68. Calculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) – Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe	82

Tabla 69. Calculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) – Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn.....	82
Tabla 70. Exactitud y precisión del método – Al, Ba y Cd.....	83
Tabla 71. Exactitud y precisión del método – Co, Cu y Sn.	83
Tabla 72. Exactitud y precisión del método – Mg, Mn y Ni.	83
Tabla 73. Exactitud y precisión del método – Fe, Ca y Ag.....	84
Tabla 74. Exactitud y precisión del método – Pb y K.	84
Tabla 75. Exactitud y precisión del método – Na y Zn.....	84
Tabla 76. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Al, Cd y Ca.	85
Tabla 77. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Co, Sn y Mg.....	85
Tabla 78. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Ag y Pb.....	85
Tabla 79. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Na y Zn.....	86
Tabla 80. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Ba, Cu y Fe.....	86
Tabla 81. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Mg, Ni y K.....	86
Tabla 82. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de Al, Cd, Ca, Co, Sn, Mn, Ag, Pb, Na y Zn con base en la mediana.....	87
Tabla 83. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de Ba, Cu, Fe, Mg, Ni y Ag con base en la media.	88
Tabla 84. Resultado en la determinación de Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe soluble y total en una muestra de agua	88
Tabla 85. Resultado en la determinación de Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn soluble y total en una muestra de agua.....	89
Tabla 86. Resultado en la determinación de metales pseudototales en una muestra de corte y arena	91
Tabla 87. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe.	93
Tabla 88. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn.....	94
Tabla 89. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe	95
Tabla 90. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn.....	96
Tabla 91. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} < t_{critico}$).	97
Tabla 92. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} > t_{critico}$).	98
Tabla 93. Reporte de resultados de metales teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición.....	99

Tabla 94. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} < t_{critico}$) - suelos.....	100
Tabla 95. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} > t_{critico}$) - suelos.....	100
Tabla 96. Reporte de resultados de metales en suelos teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de precisión intermedia	42
Figura 2. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de repetibilidad	46
Figura 3. Gráfico de la contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en aguas	54
Figura 4. Gráfico de la contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en suelos	57

ACRÓNIMOS

AA: Aire – acetileno

b: Intercepto de la curva en el eje Y

CV: Coeficiente de variación

EAA: Espectroscopía de Absorción atómica

EPA: US environmental protection agency

FOR: Formato

Ha: Hipótesis alternativa

Ho: Hipótesis nula

IDEAM: Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales.

IT: Instructivo técnico

m: Pendiente de la curva

OA: Óxido nitroso – acetileno

PEA: Procedimiento de ensayo de aguas

PES: Procedimiento de ensayo de suelos

r: Coeficiente de correlación

r^2 : Coeficiente de regresión

S: Desviación estándar

SM: Standard methods for the examination of water & wastewater

PGC: Proceso de gestión de calidad

1. RESUMEN

Mediante este proyecto y el correspondiente convenio entre la Universidad del Cauca y el laboratorio de calidad ambiental ChemiLab S.A.S. se implementaron, validaron y pusieron en marcha los métodos analíticos necesarios para la determinación de algunos metales en muestras de suelos y aguas por espectroscopia de absorción atómica de llama en las instalaciones del mismo con los equipos, materiales y reactivos disponibles y de esta forma se logró contribuir en el proceso de ampliación del alcance de la acreditación de dicho laboratorio.

Se obtuvieron en forma experimental los valores de parámetros estadísticos que sirvieron como criterios de confianza de los métodos analíticos usados; estos parámetros fueron: exactitud, precisión, linealidad, límite de detección, sensibilidad, incertidumbre y porcentaje de recuperación.

Las metodologías implementadas correspondieron a los metales: cadmio, calcio, cobre, cobalto, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plata, plomo, potasio, sodio y zinc mediante espectroscopia de absorción atómica con llama AA y las metodologías para aluminio, bario y estaño se implementaron por espectroscopia de absorción atómica con llama OA.

Se utilizó un paquete estadístico SPSS versión 11.5 para realizar el respectivo tratamiento estadístico de los resultados obtenidos.

Las metodologías implementadas basadas en normas internacionales como "Standard methods for the examination of water and wastewater" y la "EPA" se validaron empleando patrones de referencia y muestras suministradas por el IDEAM como parte de una prueba de desempeño auditada por dicha entidad para garantizar resultados analíticos confiables.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso de fertilizantes, enmiendas, agroquímicos y procesos utilizados en la industria del petróleo entre otros, está introduciendo cada vez más al suelo cantidades apreciables de metales que pueden llegar a saturar su capacidad de amortiguación y de esta manera pasar por procesos de solubilización, lixiviación y escorrentía a los diferentes cuerpos de agua generando contaminación, teniendo en cuenta que las empresas del sector hidrocarburo conscientes de la gran responsabilidad medioambiental deben cumplir con la normatividad nacional vigente como el decreto 1594 de 1984, decreto 4741 de 2005, las resoluciones 3956 y 3957 y protocolo de Luisiana 29B por lo que requieren servicios de laboratorios ambientales que realicen análisis de manera confiable.

Por esta razón, en Colombia es perentoria la necesidad de demostrar competencia técnica por parte de los laboratorios de calidad ambiental, a través de procesos de acreditación con el IDEAM bajo la norma ISO/IEC 17025. Se requiere la confirmación de la competencia analítica de todos los métodos implementados aun cuando estén normalizados (Standard Methods y EPA), siendo requisito para garantizar la confiabilidad de los resultados que permitan asegurar el cumplimiento de la normatividad cada vez más rigurosa, especialmente en aguas. Los parámetros aceptados en Colombia se reglamentan parcialmente bajo el Título I de la ley 9 de 1979, así como el capítulo II del título VI – Parte III – Libro II y el Título III de la Parte III – Libro I – del Decreto – ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos¹ y en suelos se está iniciando el proceso por lo cual los usuarios se ven en la necesidad de comparar los resultados obtenidos en determinación de metales con normas internacionales como el “Protocolo de Luisiana, título 43, parte XIX”².

Conscientes de la importancia de la calidad en los procesos analíticos, el laboratorio de calidad ambiental ChemiLab S.A.S. cuenta con un sistema de calidad regido bajo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025 “Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y calibración”; el cual le permitió lograr su acreditación por el IDEAM para producir información cuantitativa, física y química para los estudios o análisis ambientales requeridos por las autoridades ambientales competentes según resolución No 1965 de 2011. En tanto que el laboratorio ChemiLab S.A.S. pone a disposición todos los recursos tanto técnicos como humanos necesarios para adelantar dichos procesos para que por medio de un convenio celebrado con la Universidad del Cauca, se realice la ampliación el alcance de la acreditación a la determinación de metales en matrices de agua y suelo.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GENERALES

Contribuir a la ampliación del alcance de acreditación del laboratorio de calidad ambiental CHEMILAB S.A.S bajo la norma ISO 17025 mediante la implementación y validación de metodologías analíticas para la determinación de 16 metales en suelos y aguas utilizando EAA.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Implementar las metodologías analíticas necesarias para la determinación de cadmio, calcio, cobalto, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plata, plomo, potasio, sodio, zinc aluminio, bario y estaño por espectroscopia de absorción atómica de llama.
- Determinar los parámetros: exactitud, precisión (repetibilidad y precisión intermedia), límites de detección y de cuantificación, incertidumbre, sensibilidad e intervalo lineal para cada una de las metodologías de los metales a validar.
- Implementar procesos de digestión de muestras de aguas y suelos para determinar metales totales y metales solubles (en el caso de matrices acuosas) con las metodologías debidamente implementadas.
- Realizar la confirmación de las metodologías debidamente implementadas con muestras certificadas entregadas por el IDEAM como parte de la prueba de evaluación de desempeño y prueba interlaboratorios.
- Elaborar los respectivos protocolos PES (procedimientos de ensayos de suelos) y PEA (procedimientos de ensayos de aguas) tanto para la digestión como para la determinación de los metales mencionados.
- Elaborar los formatos de captura de datos para la validación y análisis de muestras (FOR) y los instructivos técnicos (IT) necesarios en el proceso de determinación de metales.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1 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. 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 ³. Esta norma proporciona herramientas y la estructura para que el laboratorio pueda generar resultados confiables a sus usuarios mejorando su competitividad y productividad, esta norma también es empleada en los laboratorios cuando desarrollan sistemas de gestión de calidad para sus actividades administrativas y técnicas. También puede ser utilizada por usuarios del laboratorio, las autoridades reglamentarias y los organismos de acreditación cuando confirman y reconocen la competencia de los laboratorios.

4.2 ACREDITACIÓN

La acreditación es la herramienta establecida a escala internacional para generar confianza sobre la actuación de un tipo de organizaciones que se denominan de manera general Organismos de Evaluación de la Conformidad y que abarca a los Laboratorios de ensayo, Laboratorios de Calibración, Entidades de Inspección, Entidades de certificación y Verificadores Ambientales⁴. El proceso de acreditación de un laboratorio ante una organización como el IDEAM proporciona reconocimiento y mayor confianza que los servicios ofrecidos garantizan 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.

4.3 PROCESO DE VALIDACIÓN ³

La validación es la obtención de evidencia objetiva de un proceso por medio del cual se puede concluir de que se cumplen requisitos parciales para ejecutar dicho

proceso. Puede incluir procedimientos de muestreo, manejo y transporte de muestras.

La norma internacional ISO/IEC 17025 no establece que se requiera la validación de métodos normalizados aplicados en un laboratorio específico, pero sí establece que se deberán obtener 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, el equipo, el analista y las condiciones climáticas, 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 ChemiLab tiene PGC de validación de metodologías analíticas en aguas y en suelos que permiten establecer el grado de validación requerido de acuerdo con los servicios ofrecidos, 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.

4.4 FIGURAS IMPORTANTES DE MÉRITOS ANALÍTICOS

Durante el proceso de validación se obtiene evidencia la cual puede ser tratada estadísticamente para arrojar resultados o figuras de mérito analítico que permiten concluir la funcionalidad de la técnica aplicada. A continuación se citan dichos parámetros.

4.4.1 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, o por medio del porcentaje de recuperación o de error (Ecuación 1) ^{5,6}.

$$\% \text{ Recuperacion} = \frac{\text{resultado obtenido}}{\text{resultado esperado}} \times 100 \qquad \text{Ecuación 1}$$

4.4.2 Precisión. Es la medida del grado de la repetibilidad o concordancia de los resultados obtenidos mediante un método analítico. Se puede medir por el grado de reproducibilidad (precisión intermedia) o de repetibilidad del método analítico bajo condiciones normales de operación. Los parámetros de calidad de la precisión son: *La desviación estándar y el coeficiente de variación.*

La desviación estándar, “S”, expresa la desviación de los valores con respecto al valor medio (Ecuación 2). Por otra parte, el coeficiente de variación “CV”, proporciona una interpretación porcentual del grado de variabilidad de la desviación estándar (Ecuación 3).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde \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 y n es el número de determinaciones o repeticiones.

4.4.3 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 3,14 veces la desviación estándar de un conjunto de lecturas se puede definir como el límite de detección. Históricamente se ha definido como la concentración de un analito que produce la desviación de la línea base de un registrador gráfico que es igual al doble del pico de la línea base. Este parámetro es una cifra teórica y no debería tratar de medirse rutinariamente, lo común es medir mínimo 10 veces por encima de dicho límite, por ejemplo el límite de detección de Pb es de 0,01 ppm por absorción atómica de llama, el valor confiable que se podría medir de dicho metal es de 0,1 ppm⁷. También es definido como se registra en la Ecuación 4.

$$LOD = \frac{3 S_b}{m_{promedio}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde S_b es la desviación estándar promedio de los interceptos de las curvas realizadas y $m_{promedio}$ es el promedio de las pendientes de las curvas de calibración realizadas.

4.4.4 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 la ecuación 5 ^{5, 6, 8, 9}.

$$LOQ = \frac{10 S_b}{m_{promedio}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde S_b es la desviación estándar promedio de los interceptos de las curvas realizadas y $m_{promedio}$ es el promedio de las pendientes de las curvas de calibración realizadas.

4.4.5 Límite de detección instrumental (LDI). Es la concentración de analito que produce una señal superior a 5 veces la relación señal/ruido del instrumento. Se ha establecido en 1,645 veces el valor de la desviación estándar de los análisis de los blancos como se indica en la ecuación 6 ¹⁰.

$$LDI = 1,645x S_{blanco} \quad \text{Ecuación 6}$$

4.4.6 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 ^{5, 6, 11}.

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 7.

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde: x es la concentración del analito; m es la pendiente de la recta; y es la respuesta del método y b es el intercepto con el eje y. Los términos m y b , pueden ser calculados a través de las ecuaciones 8 y 9.

$$m = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 8}$$

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

Ecuación 9

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.

4.4.7 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 de la curva de calibrado, a mayor pendiente mayor sensibilidad ¹².

4.4.8 Repetibilidad. 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.

4.4.9 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.

4.4.10 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. 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.

- **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 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 mesurando.
- **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.

Pasos a seguir en el proceso de evaluación de la incertidumbre⁽¹⁸⁾:

Se debe expresar matemáticamente la relación entre la magnitud Y y magnitudes de entrada X_i (Ecuación 10).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Ecuación 10

Determinar el valor (X_i) de cada una de las magnitudes de entrada mencionados anteriormente.

Evaluar la incertidumbre estándar $U(X_i)$ con que fue determinado cada valor X_i e identificar fuentes de incertidumbre.

Existen dos (2) tipos de incertidumbre estándar:

- Evaluación de la incertidumbre estándar tipo A. Se denomina “incertidumbre estándar” (U_i), a la desviación estándar experimental del valor medio de una serie de mediciones $S(X_i)$ (Ecuación 11).

$$U_i = \frac{S^*(X_i)}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 11

Donde n = número de mediciones efectuados (Ecuación 12).

$$U_{A_{X_i}} = \frac{s^*(X_i)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \frac{\sum_{j=1}^n \bar{X}_{ij} - X_{ij}}{\sqrt{n}}}$$

Ecuación 12

Donde:

X_{ij} = Es el valor de la magnitud X_i en la medición j.

\bar{X}_{ij} = es el valor medio de los valores obtenidos para la magnitud X_i

j = 1 hasta n

- Evaluación de la incertidumbre tipo B. Cuando la incertidumbre no se obtiene a partir de valores obtenidos en una serie de mediciones si no de informaciones preexistentes de diversas índole, decimos entonces que se trata de una incertidumbre tipo B.

Caso 1: La incertidumbre asciende a la resolución de un instrumento de medida (Ecuación 13).

$$U_{B.RESOLUCION} = \frac{Resolución}{2 * \sqrt{3}}$$

Ecuación 13

Caso 2: La especificación de incertidumbre de un elemento de medición se indica respecto de un nivel de confianza (Ecuación 14). $NC = m \% \gamma_{ef}$ (grados de libertad) = n \therefore k = p

$$u_B = \frac{u_E}{k} \text{ Factor t student.}$$

Ecuación 14

Caso 3: La especificación de incertidumbre no es explícita si no que se da un límite máximo para el error del instrumento (+/- a) (Ecuación 15).

$$u_B = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Ecuación 15

Se debe evaluar las covarianzas asociadas a todas las magnitudes que estén correlacionadas, calcular el valor de medición “y” de la magnitud “Y”, utilizando las estimaciones X_i , determinar la incertidumbre estándar compuesta $u_{c(y)}$ a partir de las incertidumbres estándar y de las covarianzas asociadas a las magnitudes de entrada, hallar el número efectivo de grados de libertad γ_{ef} y determinar mediante la fórmula de WELCH-SATTERTH WAITE (Ecuación 16):

$$\gamma_{Ef} = \frac{u_{c(y)}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_{i(y)}^4}{\gamma_i}}$$

Ecuación 16

Dónde:

γ_i = Número efectivo de grados de libertad de cada contribución $u_{i(y)}$, cuyo valor se obtiene aplicando las siguientes reglas:

γ_i : $n - 1$ Para evaluaciones tipo A

$\gamma_i = \infty$ Cuando se apliquen distribuciones rectangulares.

$\gamma_i = 50$ si se deduce de una distribución normal.

Se debe entonces multiplicar la incertidumbre estándar compuesta $u_{c(y)}$ por el factor k de cobertura correspondiente al número efectivo de grados de libertad (γ_{ef}) y de nivel de confianza deseado.

4.4.11 Cálculo de la Incertidumbre teniendo en cuenta las Fuentes Globales de Incertidumbre. Se calcula con base en los resultados de evaluaciones de repetibilidad, reproducibilidad y Exactitud, de la siguiente forma ¹⁹:

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

La ecuación a utilizar (Ecuación 17).

$$x_{prom} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Ecuación 17

Se calcula la desviación estándar de los resultados obtenidos (Ecuación 18):

$$s = \sqrt{\sum (xi - x_{prom})^2 / (n - 1)} \quad \text{Ecuación 18}$$

Posteriormente se calcula la desviación estándar relativa de cada grupo de datos (Ecuación 19):

$$RSD = \frac{s}{x_{prom}} \quad \text{Ecuación 19}$$

Se calcula la Desviación Estándar Relativa del total de datos RSDt (Ecuación 20).

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

Adicionalmente se calcula la recuperación de los patrones con base en la ecuación:

$$\% \text{ Recuperacion } (\% R) = \frac{(\text{Concentracion Obtenida Experimental})}{(\text{Concentracion Real Preparada})} \times 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

Se calcula el promedio de los recuperados (Ecuación 22).

$$R_p = \frac{\sum Ri}{n} \quad \text{Ecuación 22}$$

Y la desviación estándar de los recuperados SRp (Ecuación 23).

$$s_{Rp} = \sqrt{\sum (Ri - R_{prom})^2 / (n - 1)} \quad \text{Ecuación 23}$$

También se debe calcular la incertidumbre en la recuperación promedio (Ecuación 24).

$$u_{Rp} = \frac{s_{Rp}}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 24}$$

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_0 (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_0 .

Si el $|t_{exp}| < |t_{crit}|$ se acepta la H_0 .

La incertidumbre se calcula mediante las ecuaciones 25, 26 y 27:

- Incertidumbre combinada total (U_c total)

$$u_{ctotal} = \sqrt{\left(\left(\frac{u_{Rp}}{R_p}\right)^2 + RSDt^2\right)} \quad \text{Ecuación 25}$$

Incertidumbre expandida del método ($U_{exp\ met}$) (\pm)

$$u_{exp\ met} = 2 \times u_{ctotal} \quad \text{Ecuación 26}$$

La incertidumbre expandida en la medición u (\pm) se expresa:

$$u = \bar{F}C \times u_{exp\ met} \quad \text{Ecuación 27}$$

4.5 DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Como su nombre lo indica, la espectroscopía de absorción atómica EAA es la medición de la absorción de radiación por los átomos libres, siendo que la cantidad total de absorción depende del número de átomos libres presentes y del grado en que los átomos libres puedan absorber la radiación.

En la determinación cuantitativa de metales se hace necesario lograr una disolución homogénea de los metales presentes en una matriz de estudio para posteriormente utilizar un método analítico adecuado para su determinación. A menos que se requiera la determinación de metales suspendidos o solubles en matrices acuosas, la disolución total de metales se puede lograr con tratamiento de la matriz en medio ácido y calor o digestión. Los ácidos comúnmente usados en dicho proceso son el HNO_3 , HClO_4 , su mezcla o su uso con agentes oxidantes neutros como el H_2O_2 . Las condiciones de digestión utilizadas en la degradación de las diversas matrices influyen en el grado de disolución de los metales presentes en la matriz. La digestión puede realizarse en un recipiente abierto o en un sistema a reflujo o en equipos de digestión que utilizan las microondas como fuente de energía para calentar la mezcla de ácidos y la muestra, dentro de un recipiente cerrado. Esta metodología permite lograr una digestión más eficiente de las muestras gracias a la combinación de presión alta y temperatura alta ¹³.

La espectroscopía de absorción atómica por llama directa (FAA), es una técnica analítica que permite la detección y la cuantificación de metales en solución haciendo de esta técnica la indicada para determinar elementos alcalinos, alcalinotérreos y metales pesados presentes en cualquier tipo de muestra a la cual sea posible transformar a una matriz soluble.

La espectroscopía de absorción atómica se fundamenta en la capacidad que tienen los elementos, en su estado atómico basal, de absorber radiación electromagnética a longitudes de onda específicas para cada elemento. La cantidad de energía absorbida es directamente proporcional a la concentración de los átomos del metal analizado, de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer; los límites de detección logrados son del orden de partes por millón (ppm). En esta técnica, los metales disueltos son llevados a su forma atómica elemental mediante calentamiento por una llama generada por una mezcla de gases combustibles. Las mezclas más empleadas son: aire-acetileno (AA) y óxido nitroso-acetileno (OA). Las temperaturas de la llama van de 1900°C a 2800°C . Los átomos en forma de nube gaseosa, son irradiados por un haz de luz de una longitud de onda específica, de acuerdo con el metal analizado; esto se logra mediante el empleo de lámparas con cátodo del metal de interés o con lámparas de descarga sin electrodo. Los átomos absorben una fracción de la radiación proveniente de la lámpara y la fracción restante es captada por

un fotodetector y un dispositivo transductor, que la convierten en una señal eléctrica, que posteriormente es registrada por un software. El valor de señal obtenido es proporcional a la concentración de los átomos presentes en la nube de gases; de este modo es posible construir una curva de calibración analizando soluciones patrón de concentración conocida y midiendo la magnitud de la absorción de cada una de ellas

4.6 CARACTERISTICAS QUÍMICAS Y DE TOXICIDAD DE LOS METALES A ANALIZAR

Para validar las técnicas normalizadas de detección de metales en suelos y aguas se utilizaron métodos por llama directa con AA y OA.

4.6.1 Metales determinados por EAA de llama AA.

- **CADMIO:** La U.S. EPA permite que la concentración máxima de este elemento en agua potable sea de 10 ppb al igual que la *United Nation Food and Agriculture Organization* para el agua de riego ¹⁴.
- **COBALTO:** En suelos, usualmente se encuentran rangos de 1.0 a 14 ppm, en arroyos 0.2 ppb y en aguas subterráneas de 1 a 10 ppb de cobalto. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda un máximo nivel para el agua de riego de 100 ppb ¹⁴.
- **COBRE:** En suelos, usualmente se encuentran rangos de 9 a 33 ppm, en arroyos 4 a 12 ppb y en aguas subterráneas <0.1 ppm de cobalto. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda un máximo nivel para el agua de riego de 200 ppb. La U.S. EPA emite que la concentración máxima de este elemento en agua de beber sea de 1.3 ppm ¹⁴.
- **HIERRO:** En suelos el rango de hierro es del 0.5 al 4.3%, en arroyos es de 0.7 ppm y en aguas subterráneas de 0.1 a 10 ppm. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda que el nivel máximo de aguas de riego sea de 5 ppm y la U.S. EPA el agua de beber debe contener un máximo de 0.3 ppm^{14,15}.
- **MAGNESIO:** El magnesio (Mg) es el metal estructural más ligero que se conoce, en suelos se encuentra en una de las siguientes formas: dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), magnesita (MgCO_3), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), periclusa (MgO), carnalita ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Además, se encuentra como silicato en el amianto y el talco ¹⁵.

- **MANGANESO:** En suelos el rango de manganeso es 61 a 1010 ppm, en arroyos es de 7 ppb y en aguas subterráneas es menor a 0.1 ppm. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda que el nivel máximo de aguas de riego sea de 0.2 ppm y la U.S. EPA el agua de beber debe contener un máximo de 50 ppb ^{14, 15}.
- **NIQUEL:** En suelos se encuentra alrededor de 2.5 ppm de níquel, en arroyos es de 1 ppb y en aguas subterráneas es menor a 0.1 ppm. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda que el nivel máximo de aguas de riego sea de 200 ppb y la U.S. EPA el agua de beber debe contener un máximo de 0.1 ppm ^{14, 15}.
- **PLATA:** Gran parte de ella se obtiene como subproducto de los minerales argentíferos de plomo, zinc y cobre, en los que se encuentra como sulfuro de plata, argentita (Ag_2S). También se recupera durante el tratamiento de los minerales de oro y es un constitutivo esencial del telurio de oro, la calaverita ($(\text{AuAg})\text{Te}_2$) ¹⁵.
- **PLOMO:** Los minerales de plomo se encuentran en muchos lugares del mundo. El mineral más rico es la galena (sulfuro de plomo) y constituye la fuente principal de producción comercial de este metal. Otros minerales de plomo son: la cerusita (carbonato), la anglesita (sulfato), la corcoita (cromato), la wulfenita (molibdato), la piromorfita (fosfato), la mutlockita (cloruro) y la vanadinita (vanadato). En muchos casos, los minerales de plomo pueden contener otros metales tóxicos ¹⁵.
- **POTASIO:** Es el quinto metal más ligero y liviano; es un sólido blando y blando que tiene un punto de fusión muy bajo, arde con llama violeta y presenta un color plateado en las superficies no expuestas al aire. Reacciona violentamente con agua desprendiendo hidrógeno, incluso puede inflamarse espontáneamente en presencia de agua.
- **SODIO:** Es un metal blando, ligero y de color plateado que no se encuentra libre en la naturaleza. Este flota en el agua descomponiéndola desprendiendo hidrógeno y formando un hidróxido.
- **ZINC:** En suelos se encuentra en un rango de 25 a 68 ppm de zinc, en arroyos es de 20 ppb y en aguas subterráneas es menor a 0.1 ppm. La *United Nation Food and Agriculture Organization* recomienda que el nivel máximo de aguas de riego sea de 2 ppm y la U.S. EPA el agua de beber debe contener un máximo de 5 ppm ^{14, 15}.
- **CALCIO:** Este metal alcalinotérreo arde con llama roja formando óxido de calcio. Es de color blanco plateado pero presenta un cambio físico a un color

levemente amarillo expuesto al aire y en luego a gris o blanco por la formación de su respectivo hidróxido al reaccionar con la humedad ambiental.

4.6.2 Metales determinados por EAA de llama OA

- **ALUMINIO:** El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio es la bauxita, constituida por una mezcla de minerales formados por la acción de la intemperie sobre las rocas que contienen aluminio ¹⁵.
- **BARIO:** El bario (Ba) es abundante en la naturaleza y representa aproximadamente el 0,04 % de la corteza terrestre. Sus principales fuentes son los minerales barita (sulfato de bario, $BaSO_4$) y witherita (carbonato de bario, $BaCO_3$) ¹⁵.
- **ESTAÑO:** El estaño se ha utilizado desde la antigüedad hasta la industria moderna porque es dúctil, se le puede dar forma fácilmente a temperaturas normales y se mezcla fácilmente con otros metales para formar aleaciones. Una de sus características más notables es su resistencia a los ácidos y las influencias atmosféricas ¹⁵.

5. METODOLOGÍA

5.1 PREVALIDACIÓN

Siguiendo los procesos establecidos en ChemiLab S.A.S., se inició con la etapa de la prevalidación de la siguiente manera:

- Se realizó un inventario de equipos, reactivos necesarios para el proceso de validación (identificación, cantidad, calidad, pureza), del material de vidrio y demás, señalando las cantidades necesarias para lograr un procedimiento exitoso.
- Se definieron los intervalos de determinación de cada metal para cada método teniendo en cuenta: protocolos, normas establecidas, ensayos preliminares realizados en el laboratorio y rangos de concentración esperados en muestras de suelos y aguas.
- Se verificó el correcto funcionamiento de los equipos (espectrofotómetro de absorción atómica, contenedores de gases, equipos de medición de volúmenes, hornos de secado, neveras, campanas extractoras) y elementos del laboratorio (material de vidrio) mediante ensayos preliminares de acuerdo al protocolo de verificación y calibración establecido en ChemiLab S.A.S.
- Se optimizaron las condiciones y parámetros instrumentales, incluyendo digestiones y curvas de calibración usadas para los 16 metales en las 2 matrices.
- Se ampliaron los procedimientos PGC existentes en ChemiLab S.A.S sobre lavado de material y descontaminación del material de vidrio utilizado.
- Se crearon los formatos para consignar la información hallada a medida que avance el proceso de validación, siendo congruentes con el PGC de elaboración y control de documentos de ChemiLab S.A.S.
- Se establecieron procedimientos analíticos necesarios para la determinación de los 16 metales en las matrices ambientales a tratar, de acuerdo a los materiales y reactivos que existan en el Laboratorio ChemiLab S.A.S.
- Se creó un procedimiento detallado para la digestión de muestras, preparación de soluciones, estándares y muestras y análisis de las muestras en el espectrofotómetro de absorción atómica.

5.2 EQUIPOS Y REACTIVOS

Se utilizó un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 800, los patrones de metales fueron de 1000 mg/L marca Panreac, el agua utilizada cumplió con una conductividad menor a 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, el software usado en el equipo fue el WinLab 32 y el paquete estadístico es el SPSS 11.5.

5.3 VALIDACIÓN

El proceso de validación 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 de acuerdo con los atributos que describen cada técnica analítica, para lo cual se establecen las variables químicas e instrumentales que permitan conseguir las mejores condiciones de selectividad, exactitud, precisión, límite de detección, límite de cuantificación y linealidad basándose en los PGC de validación en aguas y en suelos existentes en el laboratorio, además de bibliografía aportada por el IDEAM¹⁰.

5.3.1 Lavado del material. Inicialmente se lavó el material con solución de un detergente no iónico. Posteriormente se agregó una solución de ácido nítrico, se agitó vigorosamente y se dejó durante toda la noche, al cabo de la cual se lavó con agua desionizada, hasta fin de acidez determinada mediante medida del pH.¹⁴.

5.3.2 Metodología de calibración de material usado en la validación. Se calibró el material de vidrio volumétrico de acuerdo al PGC de calibración y verificación de material de vidrio existente en ChemiLab S.A.S. y se revisaron sus respectivos certificados de calidad suministrados por el proveedor. Se verificó la calibración de dos transferpipetas (una de 10 – 100 μL y otra de 100 – 100 μL), 1 Handy step electrónica, y una balanza analítica que de 4 cifras decimales

5.3.3 Implementación de metodologías en la determinación de metales.

- **Preparación de la curva de calibración:** Inicialmente a partir de soluciones patrón de marca PANREAC de 1000 mg/L se prepararon soluciones de trabajo con el propósito de obtener curvas de calibración en un rango lineal para cada metal, graficando absorbancia en función de concentración y determinando el respectivo coeficiente de correlación para cada metal.

- **Validación del sistema Instrumental:** La verificación del sistema instrumental se llevó a cabo con curvas de calibración de cada metal en agua desionizada las cuales fueron sometidas al proceso de digestión mencionado posteriormente para análisis de metales totales en agua. Se evaluó la linealidad y precisión en términos de precisión intermedia y límites críticos. Para la evaluación de los resultados se aplicó un tratamiento estadístico mediante el software estadístico SPSS (Versión 11.5.1).
- **Linealidad instrumental:** Se evaluaron 5 niveles de concentración durante 7 días diferentes. Se preparó una curva de calibración por día, la cual se sometió al método descrito en la metodología para cada metal. Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad, permitieron concluir la linealidad instrumental en el rango utilizado para cada metal.
- **Precisión instrumental:** Se evaluó bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). En condiciones de repetibilidad se prepararon 3 curvas de calibración con 5 niveles de concentración, las cuales se analizarán el mismo día bajo las mismas condiciones. Para el ensayo de precisión intermedia se prepararán 5 curvas de calibración durante 5 días diferentes, una curva de calibración por día, para cada metal. Se calculó el porcentaje del coeficiente de variación (%C.V) por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.
- **Límites críticos:** Se prepararon 3 curvas de calibración las cuales se analizarán el mismo día, bajo las mismas condiciones. Seguidamente, se calculó mediante el método de mínimos cuadrados la ecuación 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 los interceptos ($S_{interceptos}$) y el promedio de las pendientes (m_{prom}). Finalmente se aplicará la ecuación 5 para establecer teóricamente el valor para el límite de cuantificación (LOQ).

5.3.4 Validación de la metodología en aguas y en suelos

De acuerdo con el PGC de validación en aguas y en suelos existente en ChemiLab S.A.S. se utilizó una muestra de agua residual obtenida del río Juanamarillo, la cual fue suministrada por el Acueducto de Bogotá y muestras de cortes de textura franca arcillosa y arenosa suministrados por una empresa petrolera, dichos muestras fueron ingresadas al laboratorio de acuerdo al IT de ingreso de muestras y de codificación existente en ChemiLab S.A.S.

El análisis de las muestras de agua y de suelos se realizó por triplicado durante siete días diferentes, una curva de calibración por día y los resultados obtenidos para las muestras se interpolarán en la curva de calibración correspondiente. Se

realizó la corrección en el contenido del metal obtenido para cada muestra teniendo en cuenta el Porcentaje de Recuperación (%R) del método. Se determinó la precisión en términos del % C.V para las muestras.

Preparación de las muestras:

- **Codificación:** La codificación de todas las muestras de la validación incluyendo blancos, patrones, estándares de chequeo y muestras se basa en los PGC de validación y el IT de manejo de muestras de ChemiLab S.A.S.

- **Conservación de muestras:**

- ✓ *Conservación de suelos*

Se secó la muestra de suelo al aire libre en un ambiente libre de luz directa y de posibles fuentes de contaminación como polvo y demás contaminantes ambientales. Se mezcló completamente la muestra para conseguir homogeneidad y luego se tamizó en una malla USS # 10, Posteriormente se determinó el porcentaje de humedad mediante método gravimétrico¹⁶.

- ✓ *Conservación de aguas*

Las muestras recolectas fueron tratadas con ácido nítrico concentrados hasta pH <2 y almacenadas a 4° C para prevenir cambios en el volumen por evaporación¹⁴.

Digestión de las muestras para determinar metales totales:

- ✓ Digestión de muestras de agua

Una alícuota de 50 mL de muestra, se digesta con 5 mL de HNO₃ y 1 mL de peróxido de hidrogeno al 30%. Una vez terminado el proceso se transfiere a balones aforados en forma cuantitativa filtrando a través de papel filtro cuantitativo^{14, 17}.

- ✓ Digestión de muestras de suelo

Se toman (con precisión de 0,001 g) alrededor de 1,0 g de suelo seco y se a digesta con 10 mL de HNO₃ (1:1) durante 30 minutos, se continúa la digestión con 5 mL de HNO₃ concentrado a 95° C durante 30 minutos. Posteriormente se continúa la digestión con 2 mL de agua y 3 mL H₂O₂ al 30% y por último con 10 mL de HCl concentrado. Después de enfriar, se filtra la suspensión a través de papel whatman No 41 recibiendo el filtrado en balón aforado de 100 mL¹⁶.

- **Adición o dopaje de las muestras:**

Se realizó la validación de los metales antes descritos sobre matrices de agua y suelo. Para las matrices acuosas se realizaron dos procedimientos, el primero corresponde a metales solubles, tomando la muestra y filtrándola por un filtro de 0,45µm de diámetro y el segundo es metales totales en la muestra digestada de acuerdo con las metodologías propuestas por el SM¹⁴. Para suelos se realizó la respectiva digestión de la muestra de acuerdo a la metodología propuesta en la EPA¹⁶.

Para el proceso de validación se cuantificó la cantidad de metales presentes en una muestra de agua residual industrial y muestras de suelo de diferentes texturas, con esa información se hicieron adiciones o dopajes de los metales a determinar en cuatro niveles así:

1. Cerca del nivel 1 considerado como muestra de rango bajo,
2. Al nivel 1 más el 30% de la muestra
3. Al nivel 1 más el 70% de la muestra
4. Al nivel 4 (70 % del rango lineal) o muestra de rango alto de la curva realizada para cada metal.

Si la concentración del metal en cuestión fue muy alta, se realizaron diluciones hasta alcanzar concentraciones cercanas al nivel 1 de la curva, luego se realizaron los 3 dopajes antes mencionados. Para las muestras de suelos, se realizaron adiciones tanto a una muestra de corte de perforación como a una arena, dicha adición se realiza de manera que sea cuantificable por el equipo. En la tabla 1 se relacionan las muestras a validar debidamente codificadas.

Tabla 1. Muestras de aguas y suelos en la validación

MUESTRA	DESCRIPCIÓN		CODIFICACIÓN
AGUAS (Metales Solubles)	ADICIÓN A NIVEL 1	RANGO BAJO	M1S
	ADICIÓN A NIVEL 1 + 30%	RANGO BAJO + 30%	M1Sa
	ADICIÓN A NIVEL 1 + 70%	RANGO BAJO + 70%	M1Sb
	ADICIÓN A NIVEL 4	RANGO ALTO	M2S
AGUAS (Metales Totales)	ADICIÓN A NIVEL 1	RANGO BAJO	M1T
	ADICIÓN A NIVEL 1 + 30%	RANGO BAJO + 30%	M1Ta
	ADICIÓN A NIVEL 1 + 70%	RANGO BAJO + 70%	M1Tb
	ADICIÓN A NIVEL 4	RANGO ALTO	M2T
CORTE	NINGUNA	NATURAL	M2
	ADICIÓN SOBRE EL DIGERIDO	CORTE ADICIONADO	M2 EA
SUELO	NINGUNA	NATURAL	M1
	ADICIÓN SOBRE EL DIGERIDO	ARENA ADICIONADA	M1 EA

- **Análisis de muestras**

Inicialmente se preparan los patrones respectivos para cada curva de calibración, previo lavado del material en la forma indicada.

Se hace el tratamiento respectivo a las muestras para determinación de metales solubles y metales totales.

Se ajustan las condiciones apropiadas: longitud de onda, ancho de rendija, y quemador de acuerdo al tipo de llama necesario para el análisis los metales Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na, Zn, Al, Ba y Sn, en el equipo previamente preparado para tal fin.

En la determinación de aguas y suelos, se considera como blanco de reactivos agua desionizada acidulada. El blanco de metales totales corresponde al extracto del procedimiento de digestión aplicado en la determinación de metales totales en aguas y en suelos. Con el blanco de reactivos se ajusta el cero del equipo.

Posteriormente se leen los patrones de la curva de calibración respectiva en orden ascendente. Se realiza cada lectura al menos por triplicado. Se registra los valores de absorbancia en el software del equipo.

Terminada la lectura de los patrones, se aspira el blanco de reactivos y se ajusta el cero de la lectura. Se lee los digeridos de las muestras. Se realiza cada lectura al menos por triplicado. Se registra los valores de absorbancia en el software del equipo. Si la absorbancia o concentración de alguno de los digeridos está por fuera del intervalo de trabajo, se realiza una dilución apropiada y realiza nuevamente la lectura. Se realiza una lectura del blanco de reactivos y de uno o más patrones de control cada diez determinaciones consecutivas, esto de acuerdo al PGC de aseguramiento de la calidad del laboratorio.

- **Análisis estadístico de los resultados**

Con el objetivo de validar las metodologías utilizadas, se aplicó un tratamiento estadístico a todos los resultados obtenidos, utilizando el paquete estadístico SPSS versión 11.5.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la validación de la determinación de 16 metales en suelos y en aguas por EAA. Con el fin de sintetizar al máximo los resultados obtenidos, se presentarán los resultados paso a paso para la validación de un metal seleccionado al azar y luego de esto se presentarán tablas compactas de todos los metales con datos y resultados obtenidos de la validación y del análisis estadístico de los mismos.

6.1 IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE CALCIO

Se implementó el método descrito en la metodología, preparando curvas de calibración en el rango de 0,30 a 5 mg Ca/L a partir de una solución stock de 1000mg/L, teniendo como blanco de reactivos agua desionizada. Se lee la absorbancia respectiva a una longitud de onda de 422,7 nm.

Se evaluó la linealidad instrumental, precisión en términos de precisión intermedia y límites críticos, para ello se aplicaron pruebas estadísticas como t de student y análisis de varianza (ANOVA) empleando el software estadístico SPSS (Versión 11.5.1).

6.1.1 Linealidad instrumental

Se evaluaron 5 niveles de concentración durante 7 días diferentes. Se preparó una curva de calibración por día, la cual se sometió al método descrito en la metodología. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 2. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental.

Nivel de concentración mg/L	CALCIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,30	0,0225	0,0221	0,0211	0,0223	0,0221	0,0219	0,0216
1,00	0,0511	0,0515	0,0538	0,0548	0,0551	0,0539	0,0542
2,00	0,1076	0,1041	0,1083	0,1089	0,1095	0,1071	0,1072
4,00	0,2013	0,2011	0,2015	0,2047	0,2047	0,2008	0,2006
5,00	0,2548	0,249	0,2517	0,2551	0,2555	0,252	0,255

Se realizan una serie de pruebas con el paquete estadístico SPSS planteando siempre dos hipótesis: Una hipótesis nula (H_0) y una hipótesis alternativa (H_a). Con base en el valor de significancia (sig.), se acepta o rechaza la H_0 , de acuerdo

a si este valor es mayor o igual o menor de 0,05 respectivamente. Si se rechaza la hipótesis nula, lógicamente se debe aceptar la alternativa en cada prueba.

Con estos datos se calcula la normalidad de los datos en función del día y en función del nivel de concentración, la prueba que se aplica es la prueba de Shapiro-Wilk teniendo en cuenta que el número de datos es menor a 30, en la que se tiene como hipótesis nula (H_0) "los datos obtenidos provienen de una población normal". Con esta información se optará por realizar pruebas paramétricas (en caso de obtener datos normales) o pruebas no paramétricas. Los resultados se presentan en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Prueba de normalidad en función del día

Día	CALCIO	
	Estadístico	Sig.
1	0,934	0,625
2	0,929	0,592
3	0,939	0,656
4	0,936	0,640
5	0,938	0,650
6	0,937	0,648
7	0,940	0,665

Tabla 4. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración

Nivel de concentración	CALCIO	
	Estadístico	Sig.
1	0,940	0,638
2	0,854	0,133
3	0,898	0,316
4	0,739	0,010
5	0,842	0,105

Se evaluó la normalidad de los datos aplicando el test de Shapiro-Wilk, encontrando que los resultados provienen de una población con distribución normal con una significancia estadística superior a 0,05 (Tabla 3 y 4). La normalidad de estos resultados permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico.

Se aplica la prueba ANOVA para saber si existen diferencias significativas entre las medias de los valores de absorbancia de cada uno de los 5 niveles de concentración. Los resultados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. ANOVA nivel de concentración como variable independiente

CALCIO		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	0,269	4	0,067	22430,719	0,000
	Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,269	34			

El resultado obtenido era de esperarse lo que indica que las absorbancias difieren significativamente entre cada nivel de concentración. Para saber entre cuáles niveles de concentración hay diferencia significativa, se aplica la prueba de Duncan como se observa en la tabla 6.

Tabla 6. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia

CALCIO	NIVEL DE CONCENTRACIÓN	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
	1	7	0,012				
	2	7		0,026			
	3	7			0,053		
	4	7				0,095	
	5	7					0,136
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	

Se aprecia que la absorbancia de cada nivel de concentración es significativamente diferente indicando la relación directa entre absorbancia y concentración, a mayor concentración mayor absorbancia.

Ahora, considerando el día como factor independiente se aplicó la prueba de ANOVA. Los resultados se observan en la tabla 7.

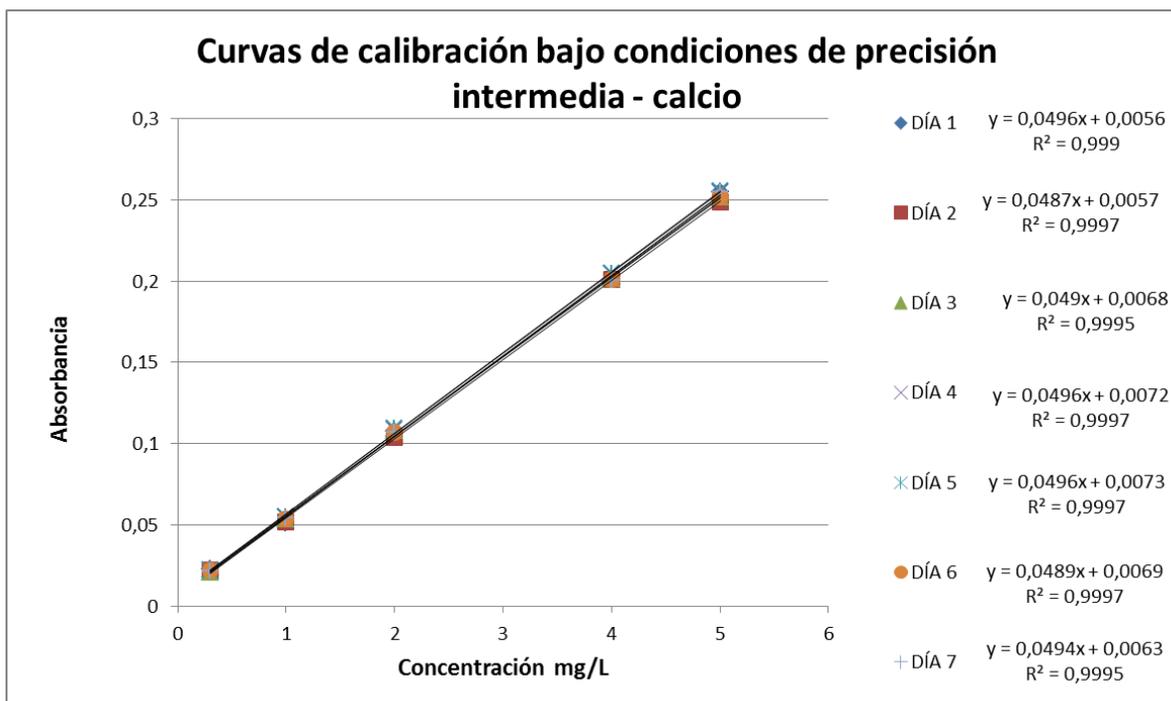
Tabla 7. ANOVA día como variable independiente

CALCIO		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,001	1,000
	Intra-grupos	0,269	28	0,010		
	Total	0,269	34			

Se observa que no existe diferencia significativa entre los valores de absorbancia de las diferentes concentraciones en los diferentes días del ensayo.

La tendencia de los datos se evaluó a través de un gráfico relacionando la absorbancia respecto nivel de concentración, la gráfica obtenida se muestra en la figura 1 donde se observa la tendencia lineal de los resultados, por lo que se aplicó el método de mínimos cuadrados para hallar una ecuación lineal que relaciona la cantidad de calcio con la absorbancia.

Figura 1. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de precisión intermedia



Se calcularon los valores para la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación y sus correspondientes desviaciones estándar, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Evaluación de la linealidad instrumental

	PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR
CALCIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998
	Pendiente	m	0,0492
	Intercepto	b	0,0065
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0007
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0004

El coeficiente de correlación se evaluó estadísticamente teniendo como H_0 : “No existe correlación significativa entre x e y”. Como se observa en la tabla 9, la prueba es significativa (Sig. 0,000), por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe correlación altamente significativa entre la concentración y la respuesta brindada por el equipo (absorbancia) con un coeficiente de Pearson de 0.986.

Tabla 9. Correlación de Pearson para evaluar linealidad de curvas

Correlaciones		CALCIO	
		ABSORBANCIA	NIVEL DE CONCENTRACIÓN
ABSORBANCIA	Correlación de Pearson	1	0,986
	Sig. (bilateral)	.	0,000
	N	35	35
NIVEL DE CONCENTRACIÓN	Correlación de Pearson	0,986	1
	Sig. (bilateral)	0,000	.
	N	35	35

Para evaluar estadísticamente la m y el b se tienen las siguientes hipótesis:

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

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 concluir que la pendiente y el intercepto son significativamente diferentes de cero.

Tabla 10. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b

Modelo		CALCIO				
		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	Intercepto	-0,056	0,006		-9,417	0,000
	Pendiente	0,061	0,002	0,986	34,263	0,000

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

Tabla 11. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración

Modelo		CALCIO				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,262	1	0,262	1173,979	0,000
	Residual	0,007	33	0,000		
	Total	0,269	34			

Para evaluar la regresión se tiene 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 regresión significativa en la curva de calibración.

Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad permiten concluir que el método instrumental empleado es lineal en el rango entre 0,30 y 5,0 ppm de calcio con un coeficiente de correlación de 0,9998.

6.1.2 Precisión instrumental

Se evaluó bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). En condiciones de repetibilidad se prepararon 3 curvas de calibración con 5 niveles de concentración las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad

Nivel de concentración mg/L	CALCIO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,30	0,0225	0,0221	0,0211
1,00	0,0511	0,0515	0,0538
2,00	0,1076	0,1041	0,1083
4,00	0,2013	0,2011	0,2015
5,00	0,2548	0,2490	0,2517

Para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 5 curvas de calibración durante 5 días diferentes, una curva de calibración por día, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia

Nivel de concentración mg/L	CALCIO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,30	0,0211	0,0223	0,0221	0,0219	0,0216
1,00	0,0538	0,0548	0,0551	0,0539	0,0542
2,00	0,1083	0,1089	0,1095	0,1071	0,1072
4,00	0,2015	0,2047	0,2047	0,2008	0,2006
5,00	0,2517	0,2551	0,2555	0,252	0,255

Se calculó el % C.V por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Los resultados se presentan en la tabla 14.

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

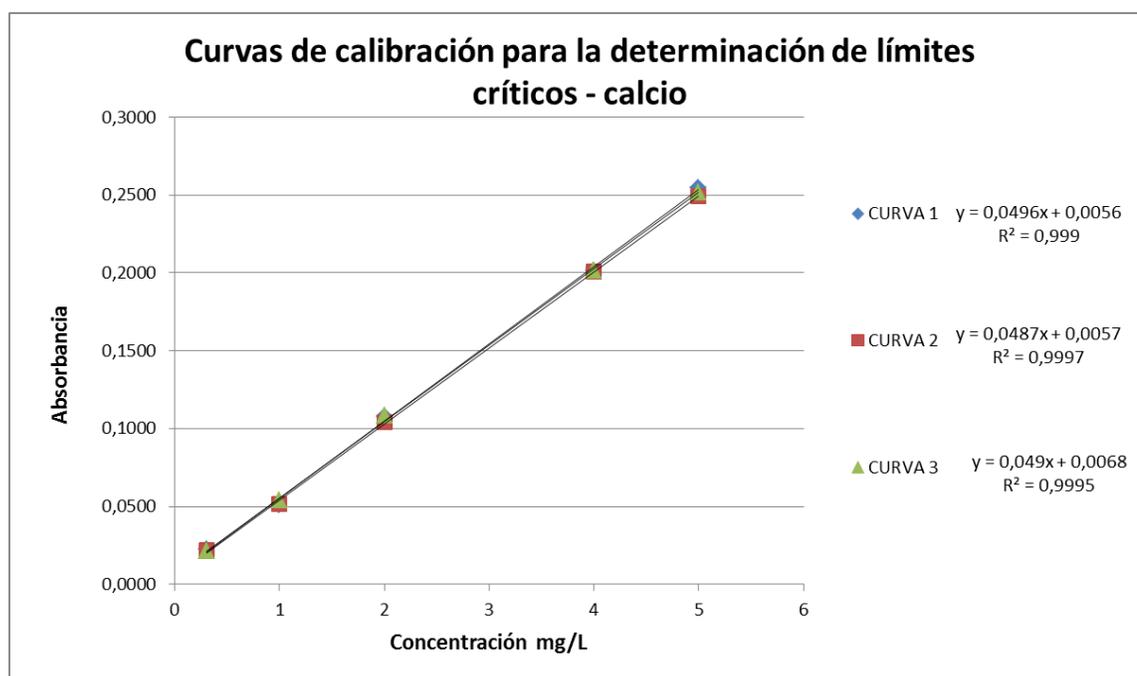
NIVEL	CALCIO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0007	3,29	0,0005	2,15
N2	0,0015	2,80	0,0006	1,05
N3	0,0023	2,11	0,0010	0,97
N4	0,0002	0,10	0,0021	1,02
N5	0,0029	1,15	0,0018	0,73

Como se observa en la tabla 14, los % C.V son bajos al ser inferiores al 5 %, se debe tener en cuenta que el SM al igual que ChemiLab S.A.S. proponen que los porcentajes de recuperación deben estar en el rango de 90 a 110 y que los coeficientes de variación deben ser inferiores a 10. Sin embargo, no se observa una mayor variabilidad en los resultados obtenidos en días diferentes (precisión intermedia) respecto a los obtenidos el mismo día (repetibilidad), esto indica que la preparación diaria de las curvas de calibración y la variabilidad en el comportamiento del equipo entre días es constante.

6.1.3 Límites críticos

Los límites de detección y cuantificación se determinaron teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC (5, 6 y 9) y el laboratorio ChemiLab S.A.S. en el PGC de aseguramiento de la calidad y el PGC de validación de métodos analíticos en aguas y en suelos. Se prepararon 3 curvas de calibración las cuales se analizaron el mismo día, bajo las mismas condiciones, ver tabla 12. Con los resultados obtenidos, se elaboró un gráfico que relaciona la absorbancia vs la concentración, el cual se ilustra en la Figura 2.

Figura 2. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de repetibilidad



Seguidamente, se calculó mediante el método de mínimos cuadrados la ecuación 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 los intercepto (S_b) y el promedio de las pendientes (Promedio m). Finalmente se aplicaron las siguientes ecuaciones 4 y 5 para establecer teóricamente los valores para el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), los resultados se muestran en la tabla 15.

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

	PARAMETRO	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3	S b	Promedio m	LOD	LOQ
							(mg/L)	(mg/L)
CALCIO	Pendiente	0,0496	0,0487	0,0490	0,0006	0,0491	0,0396	0,1321
	Intercepto	0,0056	0,0057	0,0068				

6.1.4 Validación de la metodología

Para la validación de la metodología se evaluaron los parámetros linealidad, exactitud, precisión y límites críticos de acuerdo a los PGC de validación de metodologías analíticas en aguas y en suelos. Para la evaluación estadística de estos parámetros se empleó el software estadístico SPSS (Versión 11.5.1).

- Linealidad. Correspondiente a la linealidad instrumental, por lo que se emplearon curvas de calibración sometidas a la metodología planteada.
- Precisión y Exactitud. Se prepararon 5 curvas de calibración durante 5 días diferentes, una curva de calibración por día, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13. Se determinó la precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 16. Los % C. V obtenidos son inferiores al 5 % y los % R son adecuados.

Tabla 16. Exactitud y precisión del método

NIVEL	CALCIO		
	PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0005	2,15	100,89
N2	0,0006	1,05	96,32
N3	0,0010	0,97	102,78
N4	0,0021	1,02	99,20
N5	0,0018	0,73	100,21

Con el fin de determinar la exactitud y precisión para la metodología global se aplicó la prueba estadística de homogeneidad de varianzas (Estadístico de Levene), teniendo para ella como hipótesis nula que “El nivel de concentración no afecta la variabilidad en los porcentajes de recuperación”. Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas - calcio

	CALCIO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	4,95	4	20	0,006
Basándose en la mediana.	2,40	4	20	0,084
Basándose en la mediana y con gl corregido	2,40	4	12,29	0,107
Basándose en la media recortada	4,83	4	20	0,007

Como se observa en la tabla 17, la significancia estadística basándose en la media para el Estadístico de Levene es menor a 0,05, por lo que la prueba estadística es significativa y por lo tanto se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración sí afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Por lo tanto para cada nivel de concentración se debe tener en cuenta su porcentaje de recuperación, siendo lógico puesto que a concentraciones bajas hay mayor variación en los volúmenes tomados para la preparación de las curvas.

Por otro lado la significancia estadística basándose en la mediana para el Estadístico de Levene es mayor a 0,05 (Sig = 0,084), por lo que la prueba estadística es no significativa y por lo tanto se acepta la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración no afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Esto permite calcular un % R_{prom} basándose en la mediana de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel (ver tabla A1) y un % C.V para la metodología global. Los resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de calcio con base en la mediana

		Nivel					R_{Prom}	Desvest	%CV
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0			
CALCIO	% R (MEDIANA)	101,5	99,1	102,6	99,4	100,0	100,5	1,48	1,47

Los % R obtenidos en base a la mediana y el %R promedio son aceptables, encontrándose dentro del intervalo normal (95%-105%), de igual forma los %CV son inferiores al 5%.

6.1.5 Validación con muestras de agua

Se utilizó una muestra de agua residual industrial proveniente del río Juan amarillo suministrada por el Acueducto de Bogotá, se le midieron metales solubles y metales totales sometiéndola a la metodología descrita anteriormente. Se analizaron tres réplicas de cada muestra (muestras adicionadas) durante cinco días diferentes, preparando una curva de calibración por día y los resultados obtenidos para las muestras se interpolaron en la curva de calibración correspondiente, en la que los patrones fueron sometidos al mismo tratamiento que las muestras. Se realizó la corrección en la concentración del metal obtenido para cada muestra teniendo en cuenta el % R del método. Se determinó la precisión en términos del % C.V, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 19.

Tabla 19. Resultado en la determinación de calcio soluble y total en una muestra de agua

	Muestra	Promedio mg/L	S	CV %	Exactitud (% R)
CALCIO	M1S	0,456	0,016	3,58	NA
	M1Sa	0,567	0,009	1,63	98,48
	M1Sb	0,675	0,007	1,06	97,85
	M2S	5,019	0,058	1,15	97,74
	M1T	0,435	0,011	2,47	NA
	M1Ta	0,536	0,009	1,74	101,08
	M1Tb	0,726	0,007	0,93	99,52
	M2T	5,271	0,025	0,48	101,37

En la tabla 19 se aprecia que los resultados obtenidos corresponden a las adiciones efectuadas, los CV son bajos al ser menores al 5%.

6.1.6 Validación con muestras de suelo

Se utilizó una muestra de suelo proveniente de un corte de perforación de un pozo petrolero de Villavicencio y una muestra de arena, se les midió la concentración de metales pseudototales sometiéndolas a la metodología descrita anteriormente. Se analizaron tres réplicas (muestras adicionadas) durante cinco días diferentes, preparando una curva de calibración por día y los resultados

obtenidos para las muestras se interpolaron en la curva de calibración correspondiente. Se realizó la corrección en la concentración del metal obtenido para cada muestra teniendo en cuenta el % R del método. Los resultados se presentan en la tabla 20 teniendo en cuenta la identificación de las muestras como se propuso en la metodología implementada.

Tabla 20. Resultado en la determinación de calcio pseudototal en una muestra de corte y arena

	Muestra	Promedio mg/Kg ss	S	CV %	Exactitud (% R)
CALCIO	M2	605	22	NA	NA
	M2EA	1416	27	1,93	101,77
	M1	4,40	1,2	NA	NA
	M1EA	98,31	2,1	2,12	100,32

Se aprecia alta exactitud, con bajos CV inferiores al 5%.

6.1.7 Prueba de desempeño para calcio en aguas con muestra certificada

Se realizaron pruebas de desempeño con muestras certificadas compradas al IDEAM con el fin de participar en el proceso de ampliación de la acreditación del laboratorio de calidad ambiental ChemiLab S.A.S. Las muestras certificadas tienen concentraciones de metales a un rango bajo (nominada RB) y a un rango alto (nominada RA), cabe destacar que el resultado o valor certificado es confidencial por parte del IDEAM hasta una fecha en la cual recibe un solo y único resultado de cada metal para las dos pruebas entregadas, luego de lo cual dicha entidad evalúa contra el resultado real de las muestras entregadas y emite una calificación para cada técnica analítica en la que se haya participado en la cual se tiene un rango de error y si el resultado presentado por el laboratorio esta en ese intervalo da lugar a superar la prueba de desempeño. La tabla 21 muestra los resultados de estos ensayos, con ellos se evaluó la exactitud, grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real o aceptado como real, se tiene en cuenta que los resultados fueron presentados sin conocer el valor real y los % de recuperación obtenidos fueron calculados luego de la emisión de la publicación nacional de los resultados del ente acreditador.

Tabla 21. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas - calcio

	MUESTRA	IDEAM ($\mu\text{g/L}$)	CHEMILAB ($\mu\text{g/L}$)	ERROR (%)	% RECUPERACIÓN
CALCIO	RB	15300	15140	1,0	99
	RB	15300	15310	0,1	100
	RB	15300	14914	2,5	97
	RB	15300	15102	1,3	99
	RA	102000	106580	4,5	104
	RA	102000	101230	0,8	99
	RA	102000	106580	4,5	104
	RA	102000	105340	3,3	103

Como se observa en la tabla anterior, los resultados para la determinación de calcio a un nivel bajo y a un nivel alto son precisos y exactos.

6.1.8 Prueba de desempeño para calcio en suelos con muestra certificada

Se realizaron pruebas de desempeño con muestras certificadas otorgadas por el IDEAM con el fin de participar en la acreditación del laboratorio de calidad ambiental ChemiLab S.A.S, las muestras vienen con concentraciones a un nivel de concentración (denominado M5), cabe destacar que el resultado o valor de referencia es confidencial por parte del IDEAM hasta una fecha en la cual recibe un solo y único resultado de cada metal para el nivel entregado. Dicha entidad evalúa contra el resultado real de las muestras entregadas y teniendo un rango de error, emite una calificación para cada técnica analítica en la que se haya participado. Si el resultado presentado por el laboratorio entra en ese intervalo da lugar a superar la prueba de desempeño. La tabla 22 muestra los resultados de estos ensayos, con ellos se evaluó la exactitud, grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real o aceptado como real, se tiene en cuenta que los resultados presentados sin conocer el valor real y los porcentajes de recuperación obtenidos fueron calculados luego de la emisión de los resultados del Ente acreditador.

Tabla 22. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas - calcio

	MUESTRA	IDEAM (mg/kg)	CHEMILAB (mg/kg)	ERROR (%)	% RECUPERACIÓN
CALCIO	M5	5430	5304	2,3	98
	M5	5430	5287	2,6	97
	M5	5430	5369	1,1	99
	M5	5430	5324	2,0	98

Como se observa en la tabla anterior, los resultados para la determinación de calcio son precisos y exactos.

6.1.9 Estimación de la incertidumbre en la determinación de calcio en aguas mediante la metodología de fuentes globales

Se determinó la incertidumbre de la metodología de determinación de calcio con muestras de agua de concentración de este metal cercana al nivel 1 de la curva y al nivel 5 de la curva.

Inicialmente se muestra la contribución de las fuentes aleatorias encontrándose un valor promedio, una desviación estándar y una desviación estándar relativa de cada grupo de datos con los cuales se calcula la desviación estándar relativa del total de los datos (RSDt). Los resultados se presentan en la tabla 23.

Tabla 23. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias – calcio en aguas

No. de análisis	Fecha	Unidades	Concentración Muestra nivel bajo	Concentración Muestra nivel alto
1	09/12/2011	mg/L	0,446	5,01
2	09/12/2011	mg/L	0,451	5,12
3	09/12/2011	mg/L	0,455	5,05
4	10/12/2011	mg/L	0,458	4,98
5	10/12/2011	mg/L	0,45	4,97
6	11/12/2011	mg/L	0,441	5,05
7	11/12/2011	mg/L	0,453	4,96
Promedio, Xp			0,451	5,019
Desv estándar, S			0,0057	0,058
No. de datos, n			7	7
RSD			0,013	0,012
RSDt			0,012	

También se determina la contribución de las fuentes sistemáticas en la incertidumbre del método con los porcentajes de recuperación de la concentración de estos dos patrones, donde se hace necesario calcular el promedio de los recuperados, su desviación estándar para poder calcular la incertidumbre en la recuperación promedio (U_{Rp}), los resultados se presentan en la tabla 24.

Tabla 24. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas – calcio en aguas

No. de análisis	Fecha	Recuperación de muestra nivel bajo	Recuperación de muestra nivel alto
1	09/12/2011	0,98	1,00
2	09/12/2011	0,99	1,02
3	09/12/2011	1,00	1,01
4	10/12/2011	1,00	0,99
5	10/12/2011	0,99	0,99
6	11/12/2011	0,97	1,01
7	11/12/2011	0,99	0,99
Promedio R_p			0,99
Desv estándar S_{Rp}			0,01
No. de resultados n			14
Incertidumbre en la recuperación promedio $U(R_p)$			0,004

En la tabla 25 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 como se muestra en la tabla 26.

Tabla 25. Evaluación de la significancia entre el factor 1 y el factor de recobro – calcio en aguas

a (%)	5%
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	13
t_{exp} (valor absoluto)	1,7349
t_{crit} (valor absoluto)	2,1604

Tabla 26. Calculo de la incertidumbre expandida del método y en la medición – calcio en aguas

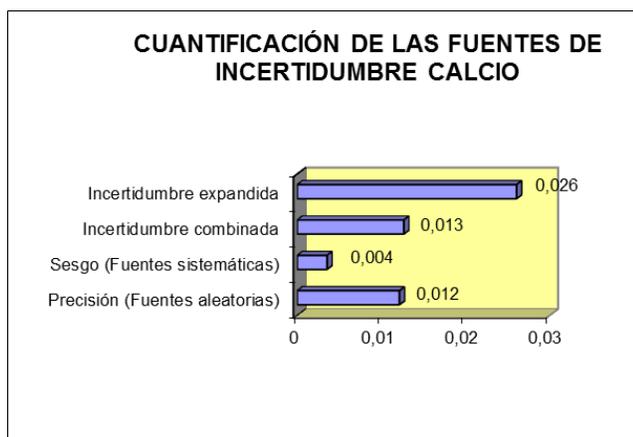
Incertidumbre combinada total ($U_{C_{total}}$):		0,013
Incertidumbre expandida del método ($U_{exp\ mét}$):	±	0,025
Concentración del analito, C:		100,00
Incertidumbre expandida en la medición U:	±	2,532

En la tabla 27 y figura 3 se muestra la contribución de las diferentes fuentes de incertidumbre a la incertidumbre global en la determinación de calcio en aguas.

Tabla 27. Contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en aguas

Precisión (Fuentes aleatorias)	0,012
Sesgo (Fuentes sistemáticas)	0,004
Incertidumbre combinada	0,013
Incertidumbre expandida	0,026

Figura 3. Gráfico de la contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en aguas



Se observa que la mayor contribución la hace la incertidumbre combinada aportada por fuentes aleatorias. El reporte de la incertidumbre en un análisis se hace en las mismas unidades del parámetro determinado a través de la desviación estándar. Por lo tanto, para la determinación de calcio en aguas se reportaría de la siguiente manera:

$$\text{Ca (mg/L)} = \text{valor medido} \pm (\text{valor medido} \times 0,026)$$

Hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que el valor verdadero de la concentración de calcio de una muestra de agua se encuentre dentro del intervalo dado por el valor obtenido al analizar la muestra y su incertidumbre.

De todas las consideraciones anteriores, se deduce que el método para determinar calcio en aguas queda debidamente implementado, siendo un método robusto, sensible preciso exacto y lineal.

6.1.10 Estimación de la incertidumbre en la determinación de calcio en suelos mediante la metodología de fuentes globales

Se determinó la incertidumbre de la metodología de determinación de calcio con muestras de suelo y arena de concentración de este metal cercana al nivel 1 de la curva y al nivel 5 de la curva.

Inicialmente se muestra la contribución de las fuentes aleatorias encontrándose un valor promedio, una desviación estándar y una desviación estándar relativa de cada grupo de datos con los cuales se calcula la desviación estándar relativa del total de los datos (RSDt). Los resultados se presentan en la tabla 28.

Tabla 28. Estimación de la contribución de las fuentes aleatorias – calcio en suelos

No. de análisis	Fecha	Unidades	Concentración Muestra suelo	Concentración Muestra arena
1	09/12/2011	mg/Kg	1450	94,25
2	09/12/2011	mg/Kg	1449	96,85
3	09/12/2011	mg/Kg	1420	98,78
4	10/12/2011	mg/Kg	1381	98,37
5	10/12/2011	mg/Kg	1384	98,06
6	11/12/2011	mg/Kg	1415	98,08
7	11/12/2011	mg/Kg	1412	99,56
Promedio, Xp			1415,668	97,707
Desv estándar, s			27,3734	1,731
No. de datos, n			7	7
RSD			0,019	0,018
RSDt			0,019	

También se determina la contribución de las fuentes sistemáticas en la incertidumbre del método con los porcentajes de recuperación de la concentración de estos dos patrones, donde se hace necesario calcular el promedio de los recuperados, su desviación estándar para poder calcular la incertidumbre en la recuperación promedio (U_{Rp}), los resultados se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Estimación de la contribución de las fuentes sistemáticas – calcio en suelos

No. de análisis	Fecha	Recuperación de muestra suelo	Recuperación de muestra arena
1	09/12/2011	1,04	1,00
2	09/12/2011	1,04	1,01
3	09/12/2011	1,02	1,05
4	10/12/2011	0,99	1,04
5	10/12/2011	1,00	1,04
6	11/12/2011	1,02	1,04
7	11/12/2011	1,01	1,06
Promedio R_p			1,03
Desv estándar SR_p			0,02
No. de resultados n			14
Incertidumbre en la recuperación promedio $U(R_p)$			0,006

En la tabla 30 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que el t experimental es mayor que el t crítico, por lo tanto se utiliza la fórmula de incertidumbre del factor de recobro corregida, con la que se calcula la incertidumbre expandida del método como se muestra en la tabla 31.

Tabla 30. Evaluación de la significancia entre el factor de recobro y 1 – calcio en suelos

a (%)	5%
Nivel de confianza	95%
Grados libertad n-1	13
t_{exp} (valor absoluto)	4,584
t_{crit} (valor absoluto)	2,160

Tabla 31. Calculo de la incertidumbre expandida del método y en la medición – calcio en suelos

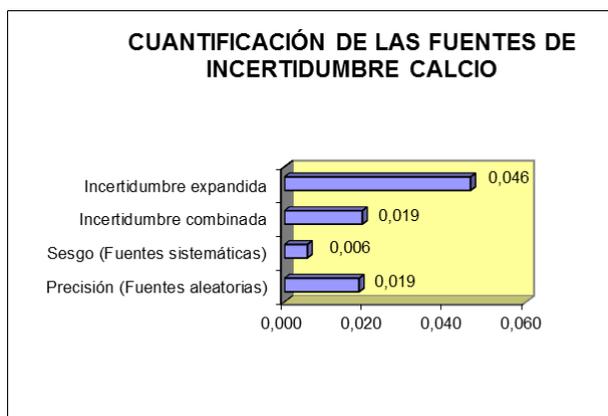
Incertidumbre factor de recobro corregida ($U_c(Rp)_{corr}$)	0,014
Incertidumbre combinada total ($U_{c_{total}}$):	0,023
Incertidumbre expandida del método ($U_{exp\ mét}$): \pm	0,046
Concentración del analito, C:	100,00
Incertidumbre expandida en la medición U: \pm	4,62

En la tabla 32 y figura 4 se muestra la contribución de las diferentes fuentes de incertidumbre a la incertidumbre global en la determinación de calcio en aguas.

Tabla 32. Contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en suelos

Precisión (Fuentes aleatorias)	0,019
Sesgo (Fuentes sistemáticas)	0,006
Incertidumbre combinada	0,019
Incertidumbre expandida	0,046

Figura 4. Gráfico de la contribución de las fuentes de incertidumbre – calcio en suelos



Se observa que la mayor contribución la hace la incertidumbre combinada aportada por fuentes aleatorias. El reporte de la incertidumbre en un análisis se hace en las mismas unidades del parámetro determinado a través de la desviación estándar. Por lo tanto, para la determinación de calcio en suelos en una muestra, el valor se reportaría de la siguiente manera:

$$\text{Calcio (mg/kg)} = \text{valor medido} \pm (\text{valor medido} \times 0,046)$$

Hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que el valor verdadero de la concentración de calcio de una muestra de suelo se encuentre dentro del intervalo dado por el valor obtenido al analizar la muestra y su incertidumbre.

De todas las consideraciones anteriores, se deduce que el método para determinar calcio en suelos queda debidamente implementado, siendo un método sensible, preciso exacto y lineal.

6.2 OTROS METALES VALIDADOS

A continuación, se presenta la información obtenida de la validación de cadmio, calcio, cobre, cobalto, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plata, plomo, potasio, sodio y zinc mediante EAA atómica con llama AA y las metodologías para aluminio, bario y estaño implementadas por EAA con llama OA.

6.2.1 Linealidad instrumental

Se evaluaron 5 niveles de concentración de cada metal durante 7 días diferentes. Se preparó una curva de calibración por día, la cual se sometió al método descrito en la metodología. Los resultados se presentan en las tablas 33, 34, 35 y 36.

Tabla 33. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Al, Ba, Cd y Ca)

Nivel de concentración mg/L	ALUMINIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
3,00	0,0134	0,0131	0,0133	0,0136	0,0139	0,0129	0,0131
5,00	0,0219	0,0233	0,0218	0,0222	0,0227	0,0212	0,0219
10,00	0,0441	0,0457	0,0423	0,0452	0,0449	0,0432	0,0437
20,00	0,0896	0,0912	0,0883	0,0903	0,0917	0,0867	0,0906
30,00	0,1322	0,1365	0,1329	0,1329	0,1373	0,131	0,1317
Nivel de concentración mg/L	BARIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
1,00	0,0121	0,0123	0,0115	0,0124	0,0127	0,0126	0,0124
2,00	0,0222	0,0238	0,0232	0,025	0,0253	0,0249	0,0243
4,00	0,0473	0,0501	0,0485	0,0501	0,0504	0,0498	0,0487
7,00	0,0873	0,0889	0,0875	0,0873	0,0888	0,0886	0,086
10,00	0,1223	0,1259	0,1248	0,1253	0,1253	0,1223	0,1212

Nivel de concentración mg/L	CADMIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,10	0,012	0,0121	0,0126	0,0121	0,0131	0,012	0,013
0,20	0,0266	0,0249	0,0253	0,0254	0,0248	0,0259	0,0265
0,40	0,0537	0,0535	0,0511	0,0537	0,0556	0,0525	0,0528
0,70	0,0962	0,0925	0,0935	0,0953	0,0968	0,0946	0,0945
1,00	0,1363	0,1374	0,1355	0,1345	0,1368	0,1362	0,1375
Nivel de concentración mg/L	CALCIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,30	0,0225	0,0221	0,0211	0,0223	0,0221	0,0219	0,0216
1,00	0,0511	0,0515	0,0538	0,0548	0,0551	0,0539	0,0542
2,00	0,1076	0,1041	0,1083	0,1089	0,1095	0,1071	0,1072
4,00	0,2013	0,2011	0,2015	0,2047	0,2047	0,2008	0,2006
5,00	0,2548	0,249	0,2517	0,2551	0,2555	0,252	0,255

Tabla 34. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Co, Cu, Sn y Fe)

Nivel de concentración mg/L	COBALTO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,40	0,0115	0,0119	0,0119	0,0118	0,0116	0,0114	0,0115
0,80	0,0226	0,0224	0,0227	0,0215	0,0216	0,0219	0,0216
1,50	0,0421	0,0432	0,0413	0,0422	0,0418	0,0425	0,0421
3,00	0,0824	0,0834	0,0825	0,0834	0,0831	0,0819	0,0825
5,00	0,1352	0,1335	0,1345	0,1339	0,1368	0,1385	0,1392
Nivel de concentración mg/L	COBRE						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,20	0,0108	0,0111	0,0113	0,0116	0,0105	0,0108	0,0106
0,80	0,0431	0,0437	0,0428	0,0429	0,042	0,0411	0,0421
1,50	0,0769	0,0812	0,0804	0,0794	0,0783	0,0774	0,0758
3,00	0,1597	0,1602	0,1599	0,1568	0,1551	0,1569	0,1506
5,00	0,2687	0,2633	0,2642	0,2639	0,2612	0,2599	0,2531
Nivel de concentración mg/L	ESTAÑO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
10,00	0,0153	0,0162	0,0157	0,0151	0,0157	0,0146	0,0163
20,00	0,0317	0,0326	0,0319	0,0305	0,0325	0,0311	0,0313
30,00	0,0477	0,0475	0,0482	0,0475	0,0469	0,0466	0,0465
40,00	0,0624	0,0641	0,0636	0,0621	0,063	0,0617	0,0619
50,00	0,0787	0,0789	0,0786	0,0774	0,0779	0,0772	0,0769

Nivel de concentración mg/L	HIERRO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,40	0,0144	0,0138	0,0137	0,0144	0,0141	0,0134	0,0148
0,80	0,0286	0,0272	0,0286	0,0274	0,027	0,027	0,0273
1,50	0,0531	0,0516	0,0503	0,051	0,0511	0,0511	0,0521
3,50	0,1211	0,1208	0,1178	0,12	0,1224	0,1213	0,1204
6,00	0,2025	0,205	0,2003	0,1998	0,2087	0,2037	0,1995

Tabla 35. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Mg, Mn, Ni y Ag)

Nivel de concentración mg/L	MAGNESIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,04	0,0342	0,035	0,0363	0,0352	0,0321	0,0348	0,0351
0,10	0,0636	0,0638	0,0693	0,0663	0,0664	0,065	0,0656
0,30	0,1845	0,1823	0,1736	0,1753	0,1722	0,1696	0,1812
0,80	0,451	0,4661	0,4702	0,4519	0,4623	0,4503	0,4493
1,40	0,7751	0,7739	0,7773	0,7688	0,7849	0,7548	0,7805
Nivel de concentración mg/L	MANGANESO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,20	0,0147	0,0144	0,0143	0,0147	0,0137	0,0129	0,0143
0,40	0,0282	0,0289	0,0267	0,0279	0,0266	0,0259	0,027
0,80	0,0567	0,0558	0,0561	0,0561	0,0559	0,0518	0,0536
1,40	0,0979	0,0962	0,0943	0,0936	0,0963	0,0915	0,092
2,00	0,1381	0,1352	0,1354	0,1325	0,1385	0,1331	0,1342
Nivel de concentración mg/L	NIQUEL						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,40	0,0116	0,0119	0,0123	0,0118	0,0122	0,0124	0,0129
1,00	0,0269	0,0286	0,0295	0,0293	0,0288	0,0287	0,0289
1,50	0,0454	0,0463	0,0478	0,0452	0,0447	0,0443	0,0464
3,00	0,0899	0,0898	0,0897	0,0869	0,0868	0,0889	0,0874
5,00	0,1462	0,1489	0,1494	0,1465	0,1445	0,1436	0,1438
Nivel de concentración mg/L	PLATA						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,10	0,0157	0,0159	0,0159	0,0154	0,0158	0,0152	0,0165
0,40	0,0385	0,0395	0,0402	0,0395	0,0409	0,0386	0,0406
1,00	0,0954	0,0926	0,0894	0,0921	0,0911	0,09	0,0915
2,00	0,1715	0,1722	0,1695	0,1694	0,1774	0,1658	0,1732
3,00	0,2541	0,2541	0,2495	0,2546	0,2561	0,2498	0,2555

Tabla 36. Resultados para la evaluación de la linealidad instrumental (Pb, K, Na y Zn)

Nivel de concentración mg/L	PLOMO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
1,00	0,0105	0,0101	0,0108	0,01	0,0096	0,0099	0,0101
2,00	0,0208	0,0206	0,0208	0,0198	0,02	0,0205	0,0193
4,00	0,0419	0,041	0,0414	0,0403	0,0408	0,0407	0,0391
7,00	0,0717	0,0716	0,0717	0,0706	0,0715	0,0715	0,0696
10,00	0,103	0,1008	0,1008	0,1005	0,1016	0,1005	0,0993
Nivel de concentración mg/L	POTASIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,25	0,0231	0,0246	0,0242	0,0252	0,0238	0,0232	0,0237
0,40	0,0376	0,0389	0,039	0,0395	0,0381	0,0375	0,038
0,80	0,0754	0,0786	0,0783	0,0793	0,0757	0,0744	0,0768
1,40	0,1359	0,1423	0,1406	0,1409	0,1361	0,1346	0,1378
2,00	0,1968	0,204	0,2048	0,2045	0,1954	0,1989	0,197
Nivel de concentración mg/L	SODIO						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,10	0,0411	0,0425	0,0426	0,0445	0,0431	0,0452	0,0449
0,30	0,1242	0,1261	0,1235	0,1242	0,1253	0,1259	0,1237
0,50	0,2093	0,2127	0,2073	0,2062	0,209	0,2086	0,2045
0,70	0,298	0,3018	0,2952	0,2879	0,2948	0,2973	0,2872
1,00	0,4227	0,4291	0,4165	0,4096	0,4152	0,422	0,4105
Nivel de concentración mg/L	ZINC						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
0,10	0,0204	0,0193	0,0185	0,0195	0,0181	0,0187	0,0188
0,20	0,0399	0,0377	0,0389	0,0393	0,0395	0,0376	0,038
0,40	0,0766	0,0758	0,0775	0,0798	0,0771	0,076	0,0784
0,70	0,1381	0,1373	0,1355	0,1401	0,1405	0,1372	0,1388
1,00	0,202	0,1999	0,1953	0,1987	0,2057	0,1951	0,1946

Se realizan una serie de pruebas con el paquete estadístico SPSS planteando siempre dos hipótesis: Una hipótesis nula (H_0) y una hipótesis alternativa (H_a). Con base en el valor de significancia (sig.), se acepta o rechaza la H_0 , de acuerdo a si este valor es mayor o igual o menor de 0,05 respectivamente. Si se rechaza la hipótesis nula, lógicamente se debe aceptar la alternativa en cada prueba.

Con estos datos se calcula la normalidad de los datos en función del día y en función del nivel de concentración, la prueba que se aplica es la prueba de Shapiro-Wilk teniendo en cuenta que el número de datos es menor a 30, en la que se tiene como hipótesis nula (H_0) "los datos obtenidos provienen de una población

normal". Con esta información se optará por realizar pruebas paramétricas (en caso de obtener datos normales) o pruebas no paramétricas. Los resultados se presentan en las tablas 37 hasta la 44.

Tabla 37. Prueba de normalidad en función del día (Al, Ba, Cd, Ca)

Día	ALUMINIO		BARIO		CADMIO		CALCIO	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,911	0,476	0,931	0,606	0,944	0,695	0,934	0,625
2	0,917	0,512	0,939	0,658	0,942	0,679	0,929	0,592
3	0,907	0,448	0,938	0,655	0,936	0,640	0,939	0,656
4	0,914	0,490	0,944	0,692	0,942	0,682	0,936	0,640
5	0,910	0,466	0,942	0,684	0,939	0,659	0,938	0,650
6	0,912	0,478	0,941	0,674	0,942	0,677	0,937	0,648
7	0,911	0,472	0,941	0,676	0,940	0,665	0,940	0,665

Tabla 38. Prueba de normalidad en función del día (Co, Cu, Sn, Fe)

Día	COBALTO		COBRE		ESTAÑO		HIERRO	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,914	0,492	0,925	0,563	0,989	0,977	0,894	0,377
2	0,920	0,527	0,934	0,626	0,986	0,964	0,889	0,352
3	0,911	0,473	0,932	0,607	0,986	0,963	0,890	0,358
4	0,912	0,482	0,929	0,592	0,985	0,959	0,889	0,353
5	0,909	0,463	0,930	0,599	0,988	0,972	0,885	0,331
6	0,910	0,469	0,929	0,588	0,989	0,974	0,890	0,356
7	0,908	0,453	0,931	0,600	0,986	0,963	0,891	0,361

Tabla 39. Prueba de normalidad en función del día (Mg, Mn, Ni, Ag)

Día	MAGNESIO		MANGANESO		NIQUEL		PLATA	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,884	0,328	0,943	0,689	0,921	0,536	0,940	0,664
2	0,883	0,322	0,947	0,713	0,922	0,542	0,938	0,649
3	0,878	0,301	0,944	0,692	0,925	0,564	0,937	0,645
4	0,880	0,309	0,947	0,716	0,921	0,538	0,939	0,657
5	0,879	0,304	0,942	0,682	0,920	0,530	0,935	0,631
6	0,878	0,302	0,941	0,673	0,920	0,528	0,938	0,653
7	0,881	0,315	0,942	0,679	0,924	0,555	0,936	0,638

Tabla 40. Prueba de normalidad en función del día (Pb, K, Na, Zn)

Día	PLOMO		POTASIO		SODIO		ZINC	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,945	0,702	0,928	0,581	0,988	0,971	0,937	0,647
2	0,945	0,700	0,926	0,569	0,987	0,970	0,936	0,639
3	0,943	0,690	0,927	0,578	0,987	0,969	0,945	0,700
4	0,942	0,681	0,927	0,577	0,988	0,973	0,943	0,686
5	0,944	0,696	0,928	0,580	0,988	0,974	0,940	0,668
6	0,945	0,700	0,926	0,566	0,986	0,966	0,939	0,659
7	0,938	0,655	0,928	0,583	0,987	0,969	0,942	0,679

Tabla 41. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Al, Ba, Cd, Ca)

Nivel de concentración	ALUMINIO		BARIO		CADMIO		CALCIO	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,961	0,830	0,879	0,224	0,808	0,049	0,940	0,638
2	0,949	0,722	0,931	0,562	0,907	0,373	0,854	0,133
3	0,974	0,927	0,883	0,242	0,954	0,769	0,898	0,316
4	0,932	0,566	0,896	0,306	0,979	0,955	0,739	0,010
5	0,849	0,121	0,859	0,149	0,943	0,663	0,842	0,105

Tabla 42. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Co, Cu, Sn, Fe)

Nivel de concentración	COBALTO		COBRE		ESTAÑO		HIERRO	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,945	0,686	0,943	0,662	0,956	0,781	0,970	0,901
2	0,859	0,147	0,967	0,878	0,961	0,827	0,758	0,015
3	0,959	0,807	0,972	0,910	0,935	0,593	0,936	0,599
4	0,903	0,348	0,872	0,195	0,923	0,496	0,922	0,485
5	0,906	0,369	0,934	0,584	0,907	0,373	0,910	0,393

Tabla 43. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Mg, Mn, Ni, Ag)

Nivel de concentración	MAGNESIO		MANGANESO		NIQUEL		PLATA	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,871	0,190	0,836	0,090	0,966	0,871	0,947	0,704
2	0,916	0,441	0,961	0,825	0,806	0,047	0,926	0,517
3	0,927	0,525	0,789	0,032	0,950	0,733	0,938	0,618
4	0,836	0,090	0,948	0,709	0,825	0,072	0,974	0,928
5	0,914	0,424	0,919	0,465	0,897	0,316	0,826	0,073

Tabla 44. Prueba de normalidad en función del nivel de concentración (Pb, K, Na, Zn)

Nivel de concentración	PLOMO		POTASIO		SODIO		ZINC	
	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.	Estadístico	Sig.
1	0,950	0,732	0,952	0,752	0,932	0,565	0,954	0,761
2	0,893	0,293	0,919	0,464	0,890	0,275	0,902	0,346
3	0,949	0,721	0,938	0,617	0,970	0,901	0,936	0,601
4	0,730	0,008	0,918	0,454	0,917	0,444	0,963	0,845
5	0,922	0,487	0,837	0,094	0,947	0,706	0,909	0,386

Se evaluó la normalidad de los datos aplicando el test de Shapiro-Wilk, encontrando que los resultados provienen de una población con distribución normal con una significancia estadística superior a 0,05 (Tablas 34 a 44). La normalidad de estos resultados permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico.

Se aplica la prueba ANOVA para saber si existen diferencias significativas entre las medias de los valores de absorbancia de cada uno de los 5 niveles de concentración. Los resultados se presentan en la tabla 45.

El resultado obtenido era de esperarse lo que indica que las absorbancias difieren significativamente entre cada nivel de concentración para cada metal. Para saber entre cuáles niveles de concentración hay diferencia significativa, se aplica la prueba de Duncan como se observa en las tablas 46 y 47.

Tabla 45. ANOVA nivel de concentración como variable independiente

ELEMENTO		Suma de	gl	Media	F	Sig.	ELEMENTO	Suma de	gl	Media	F	Sig.	
		cuadrados		cuadrática				cuadrados		cuadrática			
ALUMINIO	Inter-grupos	0,071	4	0,018	8102	0,00	MAGNESIO	Inter-grupos	2,726	4	0,682	16422	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,001	30	0,000		
	Total	0,071	34					Total	2,728	34			
BARIO	Inter-grupos	0,060	4	0,015	10194	0,00	MANGANESO	Inter-grupos	0,069	4	0,017	5557	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,060	34					Total	0,070	34			
CADMIO	Inter-grupos	0,073	4	0,018	15193	0,00	NIQUEL	Inter-grupos	0,081	4	0,020	10354	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,073	34					Total	0,081	34			
CALCIO	Inter-grupos	0,269	4	0,067	22431	0,00	PLATA	Inter-grupos	0,269	4	0,067	13382	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,269	34					Total	0,269	34			
COBALTO	Inter-grupos	0,073	4	0,018	14925	0,00	PLOMO	Inter-grupos	0,039	4	0,010	15306	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,073	34					Total	0,039	34			
COBRE	Inter-grupos	0,285	4	0,071	8975	0,00	POTASIO	Inter-grupos	0,151	4	0,038	6253	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,285	34					Total	0,151	34			
ESTAÑO	Inter-grupos	0,017	4	0,004	7598	0,00	SODIO	Inter-grupos	0,596	4	0,149	8434	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,001	30	0,000		
	Total	0,017	34					Total	0,596	34			
HIERRO	Inter-grupos	0,172	4	0,043	14613	0,00	ZINC	Inter-grupos	0,153	4	0,038	8112	0,00
	Intra-grupos	0,000	30	0,000				Intra-grupos	0,000	30	0,000		
	Total	0,172	34					Total	0,153	34			

Tabla 46. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia (Al, Ba, Cd, Ca, Cu, Co, Sn y Fe)

	NIVEL DE CONC.	N	Subconjunto para alfa = .05						NIVEL DE CONC.	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5				1	2	3	4	5
ALUMINIO	1	7	0,013					COBALTO	1	7	0,012				
	2	7		0,022					2	7		0,022			
	3	7			0,044				3	7			0,042		
	4	7				0,090			4	7				0,083	
	5	7					0,134		5	7					0,136
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
BARIO	1	7	0,012					COBRE	1	7	0,011				
	2	7		0,024					2	7		0,043			
	3	7			0,049				3	7			0,078		
	4	7				0,088			4	7				0,157	
	5	7					0,124		5	7					0,262
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CADMIO	1	7	0,012					ESTAÑO	1	7	0,016				
	2	7		0,026					2	7		0,032			
	3	7			0,053				3	7			0,047		
	4	7				0,095			4	7				0,063	
	5	7					0,136		5	7					0,078
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CALCIO	1	7	0,012					HIERRO	1	7	0,014				
	2	7		0,026					2	7		0,028			
	3	7			0,053				3	7			0,051		
	4	7				0,095			4	7				0,121	
	5	7					0,136		5	7					0,203
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 47. Prueba de Duncan (post hoc) entre nivel de concentración y absorbancia (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn)

	NIVEL DE CONC.	N	Subconjunto para alfa = .05						NIVEL DE CONC.	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5				1	2	3	4	5
MAGNESIO	1	7	0,035					PLOMO	1	7	0,010				
	2	7		0,066					2	7		0,020			
	3	7			0,177				3	7			0,041		
	4	7				0,457			4	7				0,071	
	5	7					0,774		5	7					0,101
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
MANGANESO	1	7	0,014					POTASIO	1	7	0,024				
	2	7		0,027					2	7		0,038			
	3	7			0,055				3	7			0,077		
	4	7				0,095			4	7				0,138	
	5	7					0,135		5	7					0,200
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
NIQUEL	1	7	0,012					SODIO	1	7	0,043				
	2	7		0,029					2	7		0,125			
	3	7			0,046				3	7			0,208		
	4	7				0,088			4	7				0,295	
	5	7					0,146		5	7					0,418
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
PLATA	1	7	0,016					ZINC	1	7	0,019				
	2	7		0,040					2	7		0,039			
	3	7			0,092				3	7			0,077		
	4	7				0,171			4	7				0,138	
	5	7					0,253		5	7					0,199
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se aprecia que la absorbancia de cada nivel de concentración es significativamente diferente y que a mayor concentración mayor es la respuesta en absorbancia indicando la relación directa entre absorbancia y concentración, a mayor concentración mayor absorbancia.

Ahora, considerando el día como factor independiente se aplicó la prueba de ANOVA. Los resultados se observan en la tabla 48.

Tabla 48. ANOVA día como variable independiente

	CALCIO							PLATA					
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.			Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
COBALTO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,001	1,000	POTASIO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,002	1,000
	Intra-grupos	0,073	28	0,003				Intra-grupos	0,039	28	0,001		
	Total	0,073	34					Total	0,039	34			
ESTAÑO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,002	1,000	SODIO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,004	1,000
	Intra-grupos	0,285	28	0,010				Intra-grupos	0,151	28	0,005		
	Total	0,285	34					Total	0,151	34			
HIERRO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,003	1,000	ZINC	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,002	1,000
	Intra-grupos	0,017	28	0,001				Intra-grupos	0,596	28	0,021		
	Total	0,017	34					Total	0,596	34			
CALCIO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,001	1,000	PLOMO	Inter-grupos	0,000	6	0,000	0,001	1,000
	Intra-grupos	0,269	28	0,010				Intra-grupos	0,269	28	0,010		
	Total	0,269	34					Total	0,269	34			

Se observa que no existe diferencia significativa entre los valores de absorbancia de las diferentes concentraciones en los diferentes días del ensayo.

La tendencia de los datos se evaluó a través de un gráfico relacionando la absorbancia respecto nivel de concentración, la gráfica obtenida se muestra en la figura B1 hasta la B 16 donde se observa la tendencia lineal de los resultados, por lo que se aplicó el método de mínimos cuadrados para hallar una ecuación lineal que relaciona la cantidad de calcio con la absorbancia.

Se calcularon los valores para la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación y sus correspondientes desviaciones estándar, obteniendo los resultados que se muestran en las tablas 49 y 50.

Tabla 49. Evaluación de linealidad instrumental (Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe)

	PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR		PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR
ALUMINIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999	COBALTO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998
	Pendiente	m	0,0045		Pendiente	m	0,0271
	Intercepto	b	-0,0001		Intercepto	b	0,0010
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0004		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0008
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0001		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0005
BARIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999	COBRE	Coeficiente de Correlación	r	1,0000
	Pendiente	m	0,0125		Pendiente	m	0,0523
	Intercepto	b	-0,0004		Intercepto	b	0,0004
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0009		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0009
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0002		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0010
CADMIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998	ESTAÑO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998
	Pendiente	m	0,1379		Pendiente	m	0,0016
	Intercepto	b	-0,0017		Intercepto	b	0,0003
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0005		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0006
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0008		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0000
CALCIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998	HIERRO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999
	Pendiente	m	0,0492		Pendiente	m	0,0338
	Intercepto	b	0,0065		Intercepto	b	0,0009
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0007		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0010
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0004		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0007

Tabla 50. Evaluación de linealidad instrumental (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn)

	PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR		PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR
MAGNESIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9998	PLOMO	Coeficiente de Correlación	r	1,0000
	Pendiente	m	0,5457		Pendiente	m	0,0101
	Intercepto	b	0,0135		Intercepto	b	0,0002
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0017		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0005
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0071		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0001
MANGANESO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999	POTASIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999
	Pendiente	m	0,0673		Pendiente	m	0,1008
	Intercepto	b	0,0007		Intercepto	b	-0,0022
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0011		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0007
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0014		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0020
NIQUEL	Coeficiente de Correlación	r	0,9998	SODIO	Coeficiente de Correlación	r	0,9999
	Pendiente	m	0,0292		Pendiente	m	0,4176
	Intercepto	b	0,0006		Intercepto	b	0,0006
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0007		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0021
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0005		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0092
PLATA	Coeficiente de Correlación	r	0,9998	ZINC	Coeficiente de Correlación	r	0,9998
	Pendiente	m	0,0819		Pendiente	m	0,1998
	Intercepto	b	0,0079		Intercepto	b	-0,0015
	Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0004		Desviación Estándar intercepto	Sb	0,0011
	Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0010		Desviación Estándar pendiente	Sm	0,0041

El coeficiente de correlación se evaluó estadísticamente teniendo como H_0 : “No existe correlación significativa entre x e y”. Como se observa en la tabla 51, la prueba es significativa (Sig. 0,000), por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe correlación altamente significativa entre la concentración y la respuesta brindada por el equipo (absorbancia).

Tabla 51. Correlación de Pearson para evaluar linealidad de curvas

		ALUMINIO		BARIO		CADMIO		CALCIO	
Correlaciones		ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.
ABS.	Correlación de Pearson	1	0,966	1	0,982	1	0,981	1	0,986
	Sig. (bilateral)	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
NIVEL DE CONC.	Correlación de Pearson	0,966	1	0,982	1	0,981	1	0,986	1
	Sig. (bilateral)	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
		COBALTO		COBRE		ESTAÑO		HIERRO	
Correlaciones		ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.
ABS.	Correlación de Pearson	1	0,960	1	0,966	1	0,999	1	0,949
	Sig. (bilateral)	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
NIVEL DE CONC.	Correlación de Pearson	0,960	1	0,966	1	0,999	1	0,949	1
	Sig. (bilateral)	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
		MAGNESIO		MANGANESO		NIQUEL		PLATA	
Correlaciones		ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.
ABS.	Correlación de Pearson	1	0,947	1	0,982	1	0,961	1	0,979
	Sig. (bilateral)	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
NIVEL DE CONC.	Correlación de Pearson	0,947	1	0,982	1	0,961	1	0,979	1
	Sig. (bilateral)	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
		PLOMO		POTASIO		SODIO		ZINC	
Correlaciones		ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.	ABS.	NIVEL DE CONC.
ABS.	Correlación de Pearson	1	0,983	1	0,975	1	0,996	1	0,981
	Sig. (bilateral)	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000
	N	35	35	35	35	35	35	35	35
NIVEL DE CONC.	Correlación de Pearson	0,983	1	0,975	1	0,996	1	0,981	1
	Sig. (bilateral)	0,000	.	0,000	.	0,000	.	0,000	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35

Para evaluar estadísticamente la m y el b se tienen las siguientes hipótesis:

- Para la m se tiene como H_0 : “La pendiente no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando sig. $\leq 0,05$.

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

Como se observa en las tablas 52 y 53, 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 concluir que la pendiente y el intercepto son significativamente diferentes de cero.

Tabla 52. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b (Al, Ba, Co, Cu, Mg, Mn, Pb, K)

		ALUMINIO				BARIO					
Modelo	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	
	B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta			
1	Intercepto	-0,032	0,005		-6,711	0,000	-0,027	0,003		-8,295	0,000
	Pendiente	0,031	0,001	0,966	21,549	0,000	0,029	0,001	0,982	29,676	0,000
		COBALTO				COBRE					
Modelo	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	
	B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta			
1	Intercepto	-0,034	0,005		-6,523	0,000	-0,075	0,009		-7,900	0,000
	Pendiente	0,031	0,002	0,960	19,726	0,000	0,062	0,003	0,966	21,602	0,000
		MAGNESIO				MANGANESO					
Modelo	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	
	B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta			
1	Intercepto	-0,259	0,037		-7,085	0,000	-0,028	0,003		-8,074	0,000
	Pendiente	0,187	0,011	0,947	16,948	0,000	0,031	0,001	0,982	30,065	0,000
		PLOMO				POTASIO					
Modelo	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	
	B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta			
1	Intercepto	-0,021	0,003		-8,394	0,000	-0,040	0,006		-6,696	0,000
	Pendiente	0,023	0,001	0,983	30,678	0,000	0,045	0,002	0,975	25,016	0,000

Tabla 53. Test de regresión lineal para evaluación estadística de la m y del b (Cd, Ca, Sn, Fe, Ni, Ag, Na y Zn).

		CADMIO					CALCIO				
Modelo		Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta		
1	Intercepto	-0,031	0,004		-8,559	0,000	-0,056	0,006		-9,417	0,000
	Pendiente	0,032	0,001	0,981	29,400	0,000	0,061	0,002	0,986	34,263	0,000
		ESTAÑO					HIERRO				
Modelo		Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta		
1	Intercepto	0,000	0,000		0,950	0,349	-0,058	0,009		-6,384	0,000
	Pendiente	0,016	0,000	0,999	173,5	0,000	0,047	0,003	0,949	17,225	0,000
		NIQUEL					PLATA				
Modelo		Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta		
1	Intercepto	-0,034	0,005		-6,295	0,000	-0,068	0,007		-9,343	0,000
	Pendiente	0,033	0,002	0,961	20,072	0,000	0,061	0,002	0,979	27,784	0,000
		SODIO					ZINC				
Modelo		Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Coeficientes no		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta			B	Error típ.	Beta		
1	Intercepto	-0,058	0,005		-11,6	0,000	-0,043	0,005		-8,176	0,000
	Pendiente	0,092	0,002	0,996	60,856	0,000	0,046	0,002	0,981	28,756	0,000

Mediante análisis de varianza (ANOVA) se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración, los resultados se muestran en las tablas 54 y 55.

Tabla 54. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración (Al, Ba, Co, Cu, Mg, Mn, Pb y K)

		ALUMINIO					BARIO				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,066	1	0,066	464	0,000	0,058	1	0,058	881	0,000
	Residual	0,005	33	0,000			0,002	33	0,000		
	Total	0,071	34				0,060	34			
		COBALTO					COBRE				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,067	1	0,067	389	0,000	0,266	1	0,266	467	0,000
	Residual	0,006	33	0,000			0,019	33	0,001		
	Total	0,073	34				0,285	34			
		MAGNESIO					MANGANESO				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	2,446	1	2,446	287	0,000	0,067	1	0,067	904	0,000
	Residual	0,281	33	0,009			0,002	33	0,000		
	Total	2,728	34				0,070	34			
		PLOMO					POTASIO				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,038	1	0,038	941	0,000	0,143	1	0,143	626	0,000
	Residual	0,001	33	0,000			0,008	33	0,000		
	Total	0,039	34				0,151	34			

Tabla 55. Análisis de varianza para evaluar la regresión lineal en la curva de calibración (Cd, Ca, Sn, Fe, Ni, Ag, Na y Zn)

		CADMIO					CALCIO				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,070	1	0,070	864	0,000	0,262	1	0,262	1174	0,000
	Residual	0,003	33	0,000			0,007	33	0,000		
	Total	0,073	34				0,269	34			
		ESTAÑO					HIERRO				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,017	1	0,017	30092	0,000	0,155	1	0,155	297	0,000
	Residual	0,000	33	0,000			0,017	33	0,001		
	Total	0,017	34				0,172	34			
		NIQUEL					PLATA				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,075	1	0,075	403	0,000	0,258	1	0,258	772	0,000
	Residual	0,006	33	0,000			0,011	33	0,000		
	Total	0,081	34				0,269	34			
		SODIO					ZINC				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	0,591	1	0,591	3703	0,000	0,147	1	0,147	827	0,000
	Residual	0,005	33	0,000			0,006	33	0,000		
	Total	0,596	34				0,153	34			

Para evaluar la regresión se tiene 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 las tablas 54 y 55, 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 regresión significativa en la curva de calibración.

Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad permiten concluir que los métodos instrumentales empleados son lineales en el rango propuesto, con coeficientes de correlación superiores o iguales a 0,9998.

6.2.2 Precisión instrumental

Se evaluó bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). En condiciones de repetibilidad se prepararon 3 curvas de calibración con 5 niveles de concentración las cuales se analizaron el mismo día

bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 56 y 57.

Tabla 56. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad (Al, Co, Ba, Cu, Cd, Sn, Ca y Fe)

Nivel de concentración mg/L	ALUMINIO			Nivel de concentración mg/L	COBALTO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
3,00	0,0134	0,0131	0,0133	0,40	0,0115	0,0119	0,0119
5,00	0,0219	0,0233	0,0218	0,80	0,0226	0,0224	0,0227
10,00	0,0441	0,0457	0,0423	1,50	0,0421	0,0432	0,0413
20,00	0,0896	0,0912	0,0883	3,00	0,0824	0,0834	0,0825
30,00	0,1322	0,1365	0,1329	5,00	0,1352	0,1335	0,1345
Nivel de concentración mg/L	BARIO			Nivel de concentración mg/L	COBRE		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
1,00	0,0121	0,0123	0,0115	0,20	0,0108	0,0111	0,0113
2,00	0,0222	0,0238	0,0232	0,80	0,0431	0,0437	0,0428
4,00	0,0473	0,0501	0,0485	1,50	0,0769	0,0812	0,0804
7,00	0,0873	0,0889	0,0875	3,00	0,1597	0,1602	0,1599
10,00	0,1223	0,1259	0,1248	5,00	0,2687	0,2633	0,2642
Nivel de concentración mg/L	CADMIO			Nivel de concentración mg/L	ESTAÑO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,10	0,0120	0,0121	0,0126	10,00	0,0153	0,0162	0,0157
0,20	0,0266	0,0249	0,0253	20,00	0,0317	0,0326	0,0319
0,40	0,0537	0,0535	0,0511	30,00	0,0477	0,0475	0,0482
0,70	0,0962	0,0925	0,0935	40,00	0,0624	0,0641	0,0636
1,00	0,1363	0,1374	0,1355	50,00	0,0787	0,0789	0,0786
Nivel de concentración mg/L	CALCIO			Nivel de concentración mg/L	HIERRO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,30	0,0225	0,0221	0,0211	0,40	0,0144	0,0138	0,0137
1,00	0,0511	0,0515	0,0538	0,80	0,0286	0,0272	0,0286
2,00	0,1076	0,1041	0,1083	1,50	0,0531	0,0516	0,0503
4,00	0,2013	0,2011	0,2015	3,50	0,1211	0,1208	0,1178
5,00	0,2548	0,2490	0,2517	6,00	0,2025	0,2050	0,2003

Tabla 57. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad (Mg, Pb, Mn, K, Ni, Na, Ag y Zn)

Nivel de concentración mg/L	MAGNESIO			Nivel de concentración mg/L	PLOMO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,04	0,0342	0,0350	0,0363	1,00	0,0105	0,0101	0,0108
0,10	0,0636	0,0638	0,0693	2,00	0,0208	0,0206	0,0208
0,30	0,1845	0,1823	0,1736	4,00	0,0419	0,0410	0,0414
0,80	0,4510	0,4661	0,4702	7,00	0,0717	0,0716	0,0717
1,40	0,7751	0,7739	0,7773	10,00	0,1030	0,1008	0,1008
Nivel de concentración mg/L	MANGANESO			Nivel de concentración mg/L	POTASIO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,20	0,0147	0,0144	0,0143	0,25	0,0231	0,0246	0,0242
0,40	0,0282	0,0289	0,0267	0,40	0,0376	0,0389	0,0390
0,80	0,0567	0,0558	0,0561	0,80	0,0754	0,0786	0,0783
1,40	0,0979	0,0962	0,0943	1,40	0,1359	0,1423	0,1406
2,00	0,1381	0,1352	0,1354	2,00	0,1968	0,2040	0,2048
Nivel de concentración mg/L	NIQUEL			Nivel de concentración mg/L	SODIO		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,40	0,0116	0,0119	0,0123	0,10	0,0411	0,0425	0,0426
1,00	0,0269	0,0286	0,0295	0,30	0,1242	0,1261	0,1235
1,50	0,0454	0,0463	0,0478	0,50	0,2093	0,2127	0,2073
3,00	0,0899	0,0898	0,0897	0,70	0,2980	0,3018	0,2952
5,00	0,1462	0,1489	0,1494	1,00	0,4227	0,4291	0,4165
Nivel de concentración mg/L	PLATA			Nivel de concentración mg/L	ZINC		
	Curva 1	Curva 2	Curva 3		Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,10	0,0157	0,0159	0,0159	0,10	0,0204	0,0193	0,0185
0,40	0,0385	0,0395	0,0402	0,20	0,0399	0,0377	0,0389
1,00	0,0954	0,0926	0,0894	0,40	0,0766	0,0758	0,0775
2,00	0,1715	0,1722	0,1695	0,70	0,1381	0,1373	0,1355
3,00	0,2541	0,2541	0,2495	1,00	0,2020	0,1999	0,1953

Para el ensayo de precisión intermedia se prepararon 5 curvas de calibración durante 5 días diferentes, una curva de calibración por día, los resultados obtenidos se presentan en las tablas 58 y 59.

Tabla 58. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia (Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe)

Nivel de conc. mg/L	ALUMINIO					Nivel de conc. mg/L	COBALTO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
3,00	0,0133	0,0136	0,0139	0,0129	0,0131	0,40	0,0119	0,0118	0,0116	0,0114	0,0115
5,00	0,0218	0,0222	0,0227	0,0212	0,0219	0,80	0,0227	0,0215	0,0216	0,0219	0,0216
10,00	0,0423	0,0452	0,0449	0,0432	0,0437	1,50	0,0413	0,0422	0,0418	0,0425	0,0421
20,00	0,0883	0,0903	0,0917	0,0867	0,0906	3,00	0,0825	0,0834	0,0831	0,0819	0,0825
30,00	0,1329	0,1329	0,1373	0,131	0,1317	5,00	0,1345	0,1339	0,1368	0,1385	0,1392
Nivel de conc. mg/L	BARIO					Nivel de conc. mg/L	COBRE				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1,00	0,0115	0,0124	0,0127	0,0126	0,0124	0,20	0,0113	0,0116	0,0105	0,0108	0,0106
2,00	0,0232	0,025	0,0253	0,0249	0,0243	0,80	0,0428	0,0429	0,042	0,0411	0,0421
4,00	0,0485	0,0501	0,0504	0,0498	0,0487	1,50	0,0804	0,0794	0,0783	0,0774	0,0758
7,00	0,0875	0,0873	0,0888	0,0886	0,086	3,00	0,1599	0,1568	0,1551	0,1569	0,1506
10,00	0,1248	0,1253	0,1253	0,1223	0,1212	5,00	0,2642	0,2639	0,2612	0,2599	0,2531
Nivel de conc. mg/L	CADMIO					Nivel de conc. mg/L	ESTAÑO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,10	0,0126	0,0121	0,0131	0,012	0,013	10,00	0,0157	0,0151	0,0157	0,0146	0,0163
0,20	0,0253	0,0254	0,0248	0,0259	0,0265	20,00	0,0319	0,0305	0,0325	0,0311	0,0313
0,40	0,0511	0,0537	0,0556	0,0525	0,0528	30,00	0,0482	0,0475	0,0469	0,0466	0,0465
0,70	0,0935	0,0953	0,0968	0,0946	0,0945	40,00	0,0636	0,0621	0,063	0,0617	0,0619
1,00	0,1355	0,1345	0,1368	0,1362	0,1375	50,00	0,0786	0,0774	0,0779	0,0772	0,0769
Nivel de conc. mg/L	CALCIO					Nivel de conc. mg/L	HIERRO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,30	0,0211	0,0223	0,0221	0,0219	0,0216	0,40	0,0137	0,0144	0,0141	0,0134	0,0148
1,00	0,0538	0,0548	0,0551	0,0539	0,0542	0,80	0,0286	0,0274	0,027	0,027	0,0273
2,00	0,1083	0,1089	0,1095	0,1071	0,1072	1,50	0,0503	0,051	0,0511	0,0511	0,0521
4,00	0,2015	0,2047	0,2047	0,2008	0,2006	3,50	0,1178	0,12	0,1224	0,1213	0,1204
5,00	0,2517	0,2551	0,2555	0,252	0,255	6,00	0,2003	0,1998	0,2087	0,2037	0,1995

Tabla 59. Curvas de calibración bajo condiciones de precisión intermedia (Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn)

Nivel de conc. mg/L	MAGNESIO					Nivel de conc. mg/L	PLOMO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,04	0,0363	0,0352	0,0321	0,0348	0,0351	1,00	0,0108	0,01	0,0096	0,0099	0,0101
0,10	0,0693	0,0663	0,0664	0,065	0,0656	2,00	0,0208	0,0198	0,02	0,0205	0,0193
0,30	0,1736	0,1753	0,1722	0,1696	0,1812	4,00	0,0414	0,0403	0,0408	0,0407	0,0391
0,80	0,4702	0,4519	0,4623	0,4503	0,4493	7,00	0,0717	0,0706	0,0715	0,0715	0,0696
1,40	0,7773	0,7688	0,7849	0,7548	0,7805	10,00	0,1008	0,1005	0,1016	0,1005	0,0993
Nivel de conc. mg/L	MANGANESO					Nivel de conc. mg/L	POTASIO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,20	0,0143	0,0147	0,0137	0,0129	0,0143	0,25	0,0242	0,0252	0,0238	0,0232	0,0237
0,40	0,0267	0,0279	0,0266	0,0259	0,027	0,40	0,039	0,0395	0,0381	0,0375	0,038
0,80	0,0561	0,0561	0,0559	0,0518	0,0536	0,80	0,0783	0,0793	0,0757	0,0744	0,0768
1,40	0,0943	0,0936	0,0963	0,0915	0,092	1,40	0,1406	0,1409	0,1361	0,1346	0,1378
2,00	0,1354	0,1325	0,1385	0,1331	0,1342	2,00	0,2048	0,2045	0,1954	0,1989	0,197
Nivel de conc. mg/L	NIQUEL					Nivel de conc. mg/L	SODIO				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,40	0,0123	0,0118	0,0122	0,0124	0,0129	0,10	0,0426	0,0445	0,0431	0,0452	0,0449
1,00	0,0295	0,0293	0,0288	0,0287	0,0289	0,30	0,1235	0,1242	0,1253	0,1259	0,1237
1,50	0,0478	0,0452	0,0447	0,0443	0,0464	0,50	0,2073	0,2062	0,209	0,2086	0,2045
3,00	0,0897	0,0869	0,0868	0,0889	0,0874	0,70	0,2952	0,2879	0,2948	0,2973	0,2872
5,00	0,1494	0,1465	0,1445	0,1436	0,1438	1,00	0,4165	0,4096	0,4152	0,422	0,4105
Nivel de conc. mg/L	PLATA					Nivel de conc. mg/L	ZINC				
	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5		DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
0,10	0,0159	0,0154	0,0158	0,0152	0,0165	0,10	0,0185	0,0195	0,0181	0,0187	0,0188
0,40	0,0402	0,0395	0,0409	0,0386	0,0406	0,20	0,0389	0,0393	0,0395	0,0376	0,038
1,00	0,0894	0,0921	0,0911	0,09	0,0915	0,40	0,0775	0,0798	0,0771	0,076	0,0784
2,00	0,1695	0,1694	0,1774	0,1658	0,1732	0,70	0,1355	0,1401	0,1405	0,1372	0,1388
3,00	0,2495	0,2546	0,2561	0,2498	0,2555	1,00	0,1953	0,1987	0,2057	0,1951	0,1946

Se calculó el % C.V por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Los resultados se presentan en las tablas 60 a 67.

Tabla 60. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Al y Ba

NIVEL	ALUMINIO				BARIO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0002	1,15	0,0004	2,98	0,0004	3,48	0,0005	3,87
N2	0,0008	3,76	0,0006	2,51	0,0008	3,50	0,0008	3,39
N3	0,0017	3,86	0,0012	2,74	0,0014	2,89	0,0009	1,72
N4	0,0015	1,62	0,0020	2,23	0,0009	0,99	0,0011	1,29
N5	0,0023	1,72	0,0025	1,84	0,0018	1,48	0,0019	1,54

Tabla 61. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Co y Cu

NIVEL	COBALTO				COBRE			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0002	1,96	0,0002	1,78	0,0003	2,27	0,0005	4,31
N2	0,0002	0,68	0,0005	2,26	0,0005	1,06	0,0007	1,72
N3	0,0010	2,26	0,0005	1,08	0,0023	2,88	0,0018	2,27
N4	0,0006	0,67	0,0006	0,71	0,0003	0,16	0,0034	2,19
N5	0,0009	0,64	0,0024	1,72	0,0029	1,09	0,0045	1,73

Tabla 62. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Mg y Mn

NIVEL	MAGNESIO				MANGANESO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0011	3,01	0,0016	4,50	0,0002	1,44	0,0007	5,02
N2	0,0032	4,93	0,0017	2,49	0,0011	4,02	0,0007	2,71
N3	0,0058	3,20	0,0043	2,49	0,0005	0,82	0,0019	3,54
N4	0,0101	2,19	0,0091	2,00	0,0018	1,87	0,0019	2,05
N5	0,0017	0,22	0,0119	1,54	0,0016	1,19	0,0024	1,76

Tabla 63. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Pb y K

NIVEL	PLOMO				POTASIO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0004	3,36	0,0004	4,40	0,0008	3,24	0,0007	3,12
N2	0,0001	0,56	0,0006	2,93	0,0008	2,03	0,0008	2,11
N3	0,0005	1,09	0,0009	2,12	0,0018	2,28	0,0020	2,55
N4	0,0001	0,08	0,0009	1,24	0,0033	2,37	0,0028	2,00
N5	0,0013	1,25	0,0008	0,82	0,0044	2,18	0,0043	2,16

Tabla 64. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Cd y Ca

NIVEL	CADMIO				CALCIO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0003	2,63	0,0005	4,00	0,0007	3,29	0,0005	2,15
N2	0,0009	3,47	0,0006	2,52	0,0015	2,80	0,0006	1,05
N3	0,0014	2,74	0,0017	3,13	0,0023	2,11	0,0010	0,97
N4	0,0019	2,03	0,0012	1,29	0,0002	0,10	0,0021	1,02
N5	0,0010	0,70	0,0012	0,85	0,0029	1,15	0,0018	0,73

Tabla 65. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Sn y Fe

NIVEL	ESTAÑO				HIERRO			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V	DESV. EST	% C.V
N1	0,0005	2,87	0,0006	4,20	0,0004	2,71	0,0006	3,94
N2	0,0005	1,47	0,0008	2,44	0,0008	2,87	0,0007	2,41
N3	0,0004	0,75	0,0007	1,50	0,0014	2,71	0,0006	1,26
N4	0,0009	1,38	0,0008	1,29	0,0018	1,52	0,0017	1,42
N5	0,0002	0,19	0,0007	0,86	0,0024	1,16	0,0039	1,93

Tabla 66. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Ni y Ag

NIVEL	NIQUEL				PLATA			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V
N1	0,0004	2,94	0,0004	3,22	0,0001	0,73	0,0005	3,19
N2	0,0013	4,66	0,0003	1,18	0,0009	2,17	0,0009	2,31
N3	0,0012	2,61	0,0014	3,12	0,0030	3,25	0,0011	1,21
N4	0,0001	0,11	0,0013	1,47	0,0014	0,82	0,0044	2,58
N5	0,0017	1,16	0,0024	1,67	0,0027	1,05	0,0032	1,26

Tabla 67. Precisión instrumental bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia – Na y Zn

NIVEL	SODIO				ZINC			
	REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISION INTERMEDIA	
	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V	DES. EST	% C.V
N1	0,0008	1,99	0,0011	2,60	0,0010	4,92	0,0005	2,73
N2	0,0013	1,08	0,0010	0,84	0,0011	2,84	0,0008	2,14
N3	0,0027	1,30	0,0018	0,89	0,0009	1,11	0,0014	1,84
N4	0,0033	1,11	0,0046	1,57	0,0013	0,97	0,0021	1,50
N5	0,0063	1,49	0,0050	1,21	0,0034	1,72	0,0047	2,36

Como se observa en las tablas 60 a 67, los %C.V son bajos al ser inferiores al 5%.

6.2.3 Límites críticos

Los límites de detección y cuantificación se determinaron como se menciona anteriormente, los resultados se presentan en las tablas 56 y 57. Con los resultados obtenidos, se elaboró unos gráficos que relaciona la absorbancia vs la concentración, estos se ilustran en las Figura C1 a C16.

Seguidamente, se calculó mediante el método de mínimos cuadrados las ecuación de las líneas de tendencia en cada curva para cada metal, obteniendo de esta forma los intercepto y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración de cada metal, con estos datos se determinó la desviación estándar de los intercepto (S_b) y el promedio de las pendientes (Promedio m). Finalmente se aplicaron las siguientes ecuaciones 4 y 5 para establecer teóricamente los valores para el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), los resultados se muestran en las tablas 68 y 69.

Tabla 68. Calculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ)
– Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe

	PARAMETRO	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3	S b	Promedio m	LOD	LOQ
							(mg/L)	(mg/L)
ALUMINIO	Pendiente	0,0044	0,0046	0,0044	0,0005	0,0045	0,3122	1,0407
	Intercepto	0,0001	0,0000	-0,0007				
BARIO	Pendiente	0,0124	0,0127	0,0127	0,0004	0,0126	0,1069	0,3563
	Intercepto	-0,0015	-0,0008	-0,0017				
CADMIO	Pendiente	0,1382	0,1386	0,1370	0,0006	0,1379	0,0120	0,0400
	Intercepto	-0,0014	-0,0024	-0,0022				
CALCIO	Pendiente	0,0496	0,0487	0,0490	0,0006	0,0491	0,0396	0,1321
	Intercepto	0,0056	0,0057	0,0068				
COBALTO	Pendiente	0,0269	0,0265	0,0267	0,0005	0,0267	0,0538	0,1792
	Intercepto	0,0013	0,0021	0,0014				
COBRE	Pendiente	0,0538	0,0525	0,0527	0,0014	0,0530	0,0813	0,2711
	Intercepto	-0,0011	0,0017	0,0010				
ESTAÑO	Pendiente	0,0016	0,0016	0,0016	0,0004	0,0016	0,8392	2,7972
	Intercepto	-0,0001	0,0008	0,0003				
HIERRO	Pendiente	0,0336	0,0342	0,0332	0,0009	0,0337	0,0799	0,2663
	Intercepto	0,0020	0,0002	0,0010				

Tabla 69. Calculo del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ)
– Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn

	PARAMETRO	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3	S b	Promedio m	LOD	LOQ
							(mg/L)	(mg/L)
MAGNESIO	Pendiente	0,5449	0,5473	0,5496	0,0007	0,5473	0,0039	0,0131
	Intercepto	0,0140	0,0153	0,0151				
MANGANESO	Pendiente	0,0687	0,0670	0,0673	0,0005	0,0677	0,0228	0,0759
	Intercepto	0,0011	0,0018	0,0008				
NIQUEL	Pendiente	0,0295	0,0298	0,0297	0,0007	0,0297	0,0659	0,2196
	Intercepto	-0,0003	0,0001	0,0009				
PLATA	Pendiente	0,0822	0,0822	0,0805	0,0001	0,0816	0,0043	0,0143
	Intercepto	0,0082	0,0080	0,0082				
PLOMO	Pendiente	0,0102	0,0101	0,0100	0,0003	0,0101	0,0991	0,3303
	Intercepto	0,0004	0,0004	0,0010				
POTASIO	Pendiente	0,0993	0,1030	0,1031	0,0002	0,1018	0,0072	0,0240
	Intercepto	-0,0025	-0,0022	-0,0027				
SODIO	Pendiente	0,4257	0,4312	0,4177	0,0011	0,4249	0,0078	0,0262
	Intercepto	-0,0023	-0,0018	-0,0002				
ZINC	Pendiente	0,2014	0,2011	0,1957	0,0009	0,1994	0,0134	0,0448
	Intercepto	-0,0013	-0,0025	-0,0008				

6.2.4 Validación de la metodología

Se sigue la misma metodología mencionada anteriormente, en cuanto a precisión y exactitud se presentan los resultados en las tablas 70 a 75. Los %CV obtenidos son inferiores al 5 % y los % R son adecuados.

Tabla 70. Exactitud y precisión del método – Al, Ba y Cd.

NIVEL	ALUMINIO			BARIO			CADMIO		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0004	2,98	101,55	0,0005	3,87	100,06	0,0005	4,00	103,13
N2	0,0006	2,51	99,54	0,0008	3,39	99,18	0,0006	2,52	98,84
N3	0,0012	2,74	98,94	0,0009	1,72	99,78	0,0017	3,13	99,44
N4	0,0020	2,23	100,72	0,0011	1,29	100,85	0,0012	1,29	100,18
N5	0,0025	1,84	99,80	0,0019	1,54	99,65	0,0012	0,85	100,01

Tabla 71. Exactitud y precisión del método – Co, Cu y Sn.

NIVEL	COBALTO			COBRE			ESTAÑO		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0002	1,78	100,57	0,0005	4,31	101,12	0,0006	4,20	98,08
N2	0,0005	2,26	97,22	0,0007	1,72	100,43	0,0008	2,44	100,50
N3	0,0005	1,08	101,11	0,0018	2,27	99,85	0,0007	1,50	100,66
N4	0,0006	0,71	100,41	0,0034	2,19	99,72	0,0008	1,29	100,17
N5	0,0024	1,72	99,82	0,0045	1,73	100,10	0,0007	0,86	99,65

Tabla 72. Exactitud y precisión del método – Mg, Mn y Ni.

NIVEL	MAGNESIO			MANGANESO			NIQUEL		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0016	4,50	99,02	0,0007	5,02	101,12	0,0004	3,22	98,05
N2	0,0017	2,49	97,91	0,0007	2,71	98,49	0,0003	1,18	96,93
N3	0,0043	2,49	98,55	0,0019	3,54	101,24	0,0014	3,12	102,91
N4	0,0091	2,00	101,67	0,0019	2,05	99,25	0,0013	1,47	100,10
N5	0,0119	1,54	99,53	0,0024	1,76	100,22	0,0024	1,67	99,84

Tabla 73. Exactitud y precisión del método – Fe, Ca y Ag.

NIVEL	HIERRO			CALCIO			PLATA		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0006	3,94	98,51	0,0005	2,15	100,89	0,0005	3,19	97,31
N2	0,0007	2,41	98,87	0,0006	1,05	96,32	0,0009	2,31	98,29
N3	0,0006	1,26	99,50	0,0010	0,97	102,78	0,0011	1,21	101,50
N4	0,0017	1,42	101,31	0,0021	1,02	99,20	0,0044	2,58	99,78
N5	0,0039	1,93	99,61	0,0018	0,73	100,21	0,0032	1,26	99,96

Tabla 74. Exactitud y precisión del método – Pb y K.

NIVEL	PLOMO			POTASIO		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0004	4,40	99,36	0,0007	3,12	103,98
N2	0,0006	2,93	99,30	0,0008	2,11	100,75
N3	0,0009	2,12	100,22	0,0020	2,55	98,16
N4	0,0009	1,24	100,55	0,0028	2,00	99,46
N5	0,0008	0,82	99,73	0,0043	2,16	100,47

Tabla 75. Exactitud y precisión del método – Na y Zn.

NIVEL	SODIO			ZINC		
	PRECISION INTERMEDIA			PRECISION INTERMEDIA		
	DESV. EST	% C.V	% R	DESV. EST	% C.V	% R
N1	0,0011	2,60	102,55	0,0005	2,73	100,71
N2	0,0010	0,84	99,08	0,0008	2,14	100,38
N3	0,0018	0,89	99,42	0,0014	1,84	99,29
N4	0,0046	1,57	100,51	0,0021	1,50	100,22
N5	0,0050	1,21	99,95	0,0047	2,36	99,98

Con el fin de determinar la exactitud y precisión para la metodología global se aplicó la prueba estadística de homogeneidad de varianzas (Estadístico de Levene), teniendo para ella como hipótesis nula que “El nivel de concentración no afecta la variabilidad en los porcentajes de recuperación”. Los resultados de esta prueba se muestran en las tablas 76 a 81.

Tabla 76. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Al, Cd y Ca.

	ALUMINIO				CADMIO				CALCIO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	4,06	4	20	0,014	2,89	4	20	0,049	4,95	4	20	0,006
Basándose en la mediana.	2,14	4	20	0,113	1,51	4	20	0,237	2,40	4	20	0,084
Basándose en la mediana y con gl corregido	2,14	4	10,93	0,144	1,51	4	10,29	0,270	2,40	4	12,29	0,107
Basándose en la media recortada	4,15	4	20	0,013	2,74	4	20	0,057	4,83	4	20	0,007

Tabla 77. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Co, Sn y Mg.

	COBALTO				ESTAÑO				MANGANESO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	2,99	4	20	0,044	5,09	4	20	0,005	3,41	4	20	0,028
Basándose en la mediana.	1,76	4	20	0,177	2,20	4	20	0,106	2,23	4	20	0,102
Basándose en la mediana y con gl corregido	1,76	4	11,74	0,204	2,20	4	9,97	0,143	2,23	4	6,68	0,171
Basándose en la media recortada	3,02	4	20	0,042	4,86	4	20	0,007	3,18	4	20	0,036

Tabla 78. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Ag y Pb.

	PLATA				PLOMO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	5,08	4	20	0,005	7,00	4	20	0,001
Basándose en la mediana.	2,84	4	20	0,052	2,58	4	20	0,069
Basándose en la mediana y con gl corregido	2,84	4	11,27	0,075	2,58	4	4,99	0,164
Basándose en la media recortada	5,20	4	20	0,005	6,58	4	20	0,002

Tabla 79. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Na y Zn

	SODIO				ZINC			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	10,57	4	20	0,000	6,88	4	20	0,001
Basándose en la mediana.	1,77	4	20	0,175	1,07	4	20	0,398
Basándose en la mediana y con gl corregido	1,77	4	6,02	0,254	1,07	4	10,89	0,417
Basándose en la media recortada	9,63	4	20	0,000	6,27	4	20	0,002

Tabla 80. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Ba, Cu y Fe.

	BARIO				COBRE				HIERRO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	2,15	4	20	0,113	2,78	4	20	0,055	2,36	4	20	0,088
Basándose en la mediana.	1,86	4	20	0,157	1,60	4	20	0,213	1,09	4	20	0,388
Basándose en la mediana y con gl corregido	1,86	4	6,05	0,236	1,60	4	8,61	0,259	1,09	4	7,99	0,423
Basándose en la media recortada	2,07	4	20	0,124	2,74	4	20	0,057	1,97	4	20	0,138

Tabla 81. Prueba estadística de homogeneidad de varianzas – Mg, Ni y K.

	MAGNESIO				NIQUEL				POTASIO			
	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basándose en la media	1,96	4	20	0,140	2,13	4	20	0,115	1,82	4	20	0,165
Basándose en la mediana.	0,91	4	20	0,479	1,36	4	20	0,284	1,39	4	20	0,273
Basándose en la mediana y con gl corregido	0,91	4	13,12	0,488	1,36	4	16,08	0,292	1,39	4	11,09	0,299
Basándose en la media recortada	1,85	4	20	0,159	2,09	4	20	0,120	1,85	4	20	0,159

Como se observa en las tablas 76 a 79, la significancia estadística basándose en la media para el Estadístico de Levene es menor a 0,05, por lo que la prueba estadística es significativa y por lo tanto se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración sí afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Por lo tanto para cada nivel de concentración se debe tener en cuenta su porcentaje de recuperación, siendo lógico puesto que a concentraciones bajas hay mayor variación en los volúmenes tomados para la preparación de las curvas. Por otro lado la significancia estadística basándose en la mediana para el Estadístico de Levene es mayor a 0,05, por lo que la prueba estadística es no significativa y por lo tanto se acepta la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración no afecta la variabilidad en los % R obtenidos. Esto permite calcular un % R_{prom} basándose en la mediana de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel y un % C.V para la metodología global. Los resultados se muestran en la tabla 82.

Tabla 82. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de Al, Cd, Ca, Co, Sn, Mn, Ag, Pb, Na y Zn con base en la mediana

		Nivel					R _{Prom}	Desvest	%CV
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0			
ALUMINIO	% R (MEDIANA)	102,2	99,3	98,7	100,3	100,0	100,1	1,34	1,34
CADMIO	% R (MEDIANA)	103,1	100,2	98,7	100,0	100,1	100,4	1,59	1,58
CALCIO	% R (MEDIANA)	101,5	99,1	102,6	99,4	100,0	100,5	1,48	1,47
COBALTO	% R (MEDIANA)	101,2	97,5	101,2	100,8	99,7	100,1	1,55	1,55
ESTAÑO	% R (MEDIANA)	97,5	100,2	100,8	100,2	99,6	99,7	1,29	1,29
MANGANESO	% R (MEDIANA)	101,9	98,2	101,5	99,3	100,1	100,2	1,51	1,51
PLATA	% R (MEDIANA)	96,9	98,1	101,0	100,0	99,9	99,2	1,63	1,64
PLOMO	% R (MEDIANA)	98,1	98,9	100,4	100,4	99,7	99,5	1,01	1,02
SODIO	% R (MEDIANA)	100,1	99,2	99,4	100,6	100,0	99,9	0,57	0,57
ZINC	% R (MEDIANA)	99,2	99,6	100,0	100,5	99,9	99,8	0,49	0,49

Los % R obtenidos en base a la mediana y el %R promedio son aceptables, encontrándose dentro del intervalo normal (95%-105%), de igual forma los %CV son inferiores al 5%, se debe tener en cuenta que el SM y el laboratorio ChemiLab S.A.S. de acuerdo al PGC de aseguramiento de la calidad sugieren intervalos de % de recuperación entre 90 y 110 y CV menores al 10%.

Por otra parte, como se observa en las tablas 80 y 81, la significancia estadística basándose en la media para el Estadístico de Levene es mayor a 0,05, por lo que la prueba estadística es no significativa y por lo tanto se acepta la hipótesis nula, concluyendo que el nivel de concentración no afecta la variabilidad en los % R

obtenidos. Esto permite calcular un % R_{prom} basándose en la media de los datos del porcentaje de recuperación para cada nivel y un % C.V para la metodología global. Los resultados se muestran en la tabla 83.

Tabla 83. Exactitud y precisión para la metodología global en la determinación de Ba, Cu, Fe, Mg, Ni y Ag con base en la media.

		Nivel					R_{Prom}	Desvest	%CV
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0			
BARIO	% R (MEDIA)	100,1	99,2	99,8	100,8	100,0	100,0	0,60	0,60
COBRE	% R (MEDIA)	100,6	100,4	99,8	99,7	100,1	100,1	0,37	0,37
HIERRO	% R (MEDIA)	98,5	98,9	99,5	101,3	99,6	99,6	1,08	1,08
MAGNESIO	% R (MEDIA)	99,0	97,9	98,6	101,7	99,5	99,3	1,43	1,44
NIQUEL	% R (MEDIA)	98,0	96,9	102,9	100,1	99,8	99,6	2,28	2,29
PLATA	% R (MEDIA)	97,3	98,3	101,5	99,8	100,0	99,4	1,62	1,63

6.2.5 Validación con muestras de agua

Se determinó la precisión en términos del % C.V, obteniendo los resultados mostrados en las tablas 84 y 85.

Tabla 84. Resultado en la determinación de Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe soluble y total en una muestra de agua

	Muestra	Promedio mg/L	S	CV %	Exactitud (% R)		Muestra	Promedio mg/L	S	CV %	Exactitud (% R)
ALUMINIO	M1S	3,385	0,085	2,52	NA	COBALTO	M1S	0,384	0,026	6,69	NA
	M1Sa	4,189	0,066	1,58	100,09		M1Sa	0,508	0,038	7,44	97,11
	M1Sb	6,213	0,155	2,50	101,28		M1Sb	0,713	0,041	5,82	101,32
	M2S	26,635	0,364	1,37	100,95		M2S	3,876	0,047	1,21	98,54
	M1T	3,547	0,156	4,39	NA		M1T	0,429	0,027	6,31	NA
	M1Ta	4,445	0,108	2,42	102,26		M1Ta	0,583	0,059	10,18	101,46
	M1Tb	6,330	0,051	0,80	100,53		M1Tb	0,757	0,024	3,11	100,27
	M2T	27,421	0,504	1,84	103,29		M2T	3,875	0,081	2,09	97,23

BARIO	M1S	0,818	0,031	3,81	NA	COBRE	M1S	0,226	0,012	5,29	NA
	M1Sa	1,171	0,034	2,90	101,95		M1Sa	0,306	0,012	3,97	101,60
	M1Sb	1,561	0,042	2,71	98,31		M1Sb	0,393	0,014	3,53	97,93
	M2S	6,297	0,138	2,19	93,74		M2S	2,856	0,042	1,46	101,98
	M1T	1,003	0,087	8,70	NA		M1T	0,260	0,010	3,68	NA
	M1Ta	1,364	0,098	7,17	102,33		M1Ta	0,331	0,011	3,31	98,72
	M1Tb	1,831	0,117	6,40	103,23		M1Tb	0,420	0,014	3,38	102,50
	M2T	7,092	0,158	2,22	102,74		M2T	2,935	0,061	2,09	97,48
CADMIO	M1S	0,144	0,011	7,34	NA	ESTAÑO	M1S	12,838	0,311	2,42	NA
	M1Sa	0,193	0,006	3,19	102,63		M1Sa	17,491	0,341	1,95	98,24
	M1Sb	0,244	0,009	3,85	98,12		M1Sb	22,861	0,246	1,08	103,91
	M2S	0,655	0,012	1,90	94,45		M2S	45,012	0,441	0,98	105,16
	M1T	0,154	0,007	4,78	NA		M1T	13,607	0,382	2,81	NA
	M1Ta	0,195	0,007	3,48	98,37		M1Ta	18,243	0,588	3,22	97,75
	M1Tb	0,250	0,009	3,68	96,79		M1Tb	23,507	0,406	1,73	102,20
	M2T	0,657	0,007	1,03	96,58		M2T	45,812	0,346	0,76	99,59
CALCIO	M1S	0,456	0,016	3,58	NA	HIERRO	M1S	0,850	0,057	6,68	NA
	M1Sa	0,567	0,009	1,63	98,48		M1Sa	0,998	0,046	4,61	101,30
	M1Sb	0,675	0,007	1,06	97,85		M1Sb	1,137	0,059	5,22	97,55
	M2S	5,019	0,058	1,15	97,74		M2S	3,795	0,120	3,17	97,30
	M1T	0,435	0,011	2,47	NA		M1T	1,076	0,054	4,98	NA
	M1Ta	0,536	0,009	1,74	101,08		M1Ta	1,207	0,074	6,17	99,71
	M1Tb	0,726	0,007	0,93	99,52		M1Tb	1,370	0,070	5,08	98,52
	M2T	5,271	0,025	0,48	101,37		M2T	4,051	0,117	2,89	98,19

Tabla 85. Resultado en la determinación de Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn soluble y total en una muestra de agua

	Muestra	Promedio mg/L	S	CV %	Exactitud (% R)		Muestra	Promedio mg/L	S	CV %	Exactitud (% R)
MAGNESIO	M1S	0,130	0,001	0,90	NA	PLOMO	M1S	1,396	0,063	4,48	NA
	M1Sa	0,171	0,004	2,45	100,56		M1Sa	1,881	0,072	3,85	101,86
	M1Sb	0,205	0,002	0,82	102,52		M1Sb	2,383	0,109	4,56	97,41
	M2S	1,231	0,014	1,10	96,27		M2S	6,690	0,212	3,17	97,00
	M1T	0,331	0,004	1,08	NA		M1T	1,505	0,041	2,72	NA
	M1Ta	0,445	0,005	1,11	98,95		M1Ta	1,920	0,059	3,08	98,22
	M1Tb	0,691	0,008	1,10	103,13		M1Tb	2,468	0,077	3,11	102,84
	M2T	1,597	0,022	1,41	98,15		M2T	6,866	0,210	3,06	98,01

MANGANESO	M1S	0,244	0,020	8,19	NA	POTASIO	M1S	0,229	0,010	4,35	NA
	M1Sa	0,323	0,020	6,14	101,85		M1Sa	0,266	0,010	3,83	102,33
	M1Sb	0,404	0,021	5,17	100,96		M1Sb	0,340	0,007	2,06	97,49
	M2S	1,311	0,048	3,67	94,17		M2S	0,843	0,029	3,44	98,03
	M1T	0,262	0,006	2,44	NA		M1T	0,201	0,013	6,70	NA
	M1Ta	0,330	0,010	3,06	98,08		M1Ta	0,265	0,012	4,49	102,09
	M1Tb	0,411	0,012	2,84	100,13		M1Tb	0,338	0,017	4,94	99,51
	M2T	1,352	0,011	0,78	97,96		M2T	0,895	0,048	5,41	100,58
NIQUEL	M1S	0,501	0,023	4,50	NA	SODIO	M1S	0,114	0,008	6,96	NA
	M1Sa	0,579	0,024	4,09	98,76		M1Sa	0,151	0,010	6,63	98,17
	M1Sb	0,751	0,036	4,74	102,69		M1Sb	0,209	0,012	5,65	97,81
	M2S	2,942	0,058	1,97	97,70		M2S	0,721	0,010	1,38	103,93
	M1T	0,589	0,036	6,16	NA		M1T	0,131	0,009	7,00	NA
	M1Ta	0,669	0,027	4,02	102,84		M1Ta	0,158	0,008	5,36	98,87
	M1Tb	0,736	0,021	2,87	97,42		M1Tb	0,221	0,015	6,70	100,43
	M2T	2,964	0,052	1,77	99,45		M2T	0,742	0,024	3,20	104,53
PLATA	M1S	0,084	0,005	6,25	NA	ZINC	M1S	0,172	0,007	4,16	NA
	M1Sa	0,097	0,009	8,98	101,80		M1Sa	0,214	0,007	3,43	98,36
	M1Sb	0,133	0,012	9,00	99,20		M1Sb	0,262	0,008	3,09	100,70
	M2S	1,831	0,109	5,93	98,97		M2S	0,677	0,021	3,08	98,10
	M1T	0,099	0,008	7,80	NA		M1T	0,167	0,008	4,84	NA
	M1Ta	0,112	0,006	5,29	101,03		M1Ta	0,273	0,010	3,80	102,01
	M1Tb	0,139	0,008	5,75	98,35		M1Tb	0,330	0,014	4,23	99,86
	M2T	1,844	0,099	5,39	99,66		M2T	0,680	0,025	3,61	99,98

En las tablas 84 y 85 se aprecia que los resultados obtenidos corresponden a las adiciones efectuadas, los CV son bajos al ser menores al 5%.

6.2.6 Validación con muestras de suelo

Los resultados se presentan en la tabla 86.

Tabla 86. Resultado en la determinación de metales pseudototales en una muestra de corte y arena

	Muestra	Promedio mg/Kg ss	S	CV %	Exactitud (% R)		Muestra	Promedio mg/Kg ss	S	CV %	Exactitud (% R)
ALUMINIO	M2	18984	475	NA	NA	MAGNESIO	M2	248	7	NA	NA
	M2EA	21059	707	3,36	102,15		M2EA	1093	27	2,51	99,06
	M1	2416	38	NA	NA		M1	0	1	NA	NA
	M1EA	2676	20	0,75	97,52		M1EA	960	16	1,67	98,00
BARIO	M2	44	7	NA	NA	MANGANESO	M2	63,06	0,87	NA	NA
	M2EA	864	59	4,77	99,35		M2EA	949	45	4,35	100,03
	M1	38	10	NA	NA		M1	0,76	0,80	NA	NA
	M1EA	112	4,6	4,99	102,04		M1EA	34,60	2,22	2,43	101,75
CADMIO	M2	1,8	1,0	NA	NA	NIQUEL	M2	21,60	6,23	NA	NA
	M2EA	19,7	0,9	4,69	101,39		M2EA	944	79	4,38	100,94
	M1	2,0	0,5	NA	NA		M1	0	0	NA	NA
	M1EA	19,2	1,1	4,84	100,98		M1EA	80,47	6,21	3,72	99,35
CALCIO	M2	605	22	NA	NA	PLATA	M2	1,01	0,81	NA	NA
	M2EA	1416	27	1,93	101,77		M2EA	36,9	1,67	4,52	98,91
	M1	4,40	1,2	NA	NA		M1	3,53	1,65	NA	NA
	M1EA	98,31	2,1	2,12	100,32		M1EA	35,45	1,33	3,74	98,19
COBALTO	M2	0,80	1,17	NA	NA	PLOMO	M2	0,00	0,00	NA	NA
	M2EA	73,51	3,37	4,59	99,34		M2EA	201	5,91	2,95	100,26
	M1	1,01	1,98	NA	NA		M1	2,62	6,93	NA	NA
	M1EA	82,56	3,59	4,19	98,28		M1EA	188	9,51	5,05	99,72
COBRE	M2	20,47	0,90	NA	NA	POTASIO	M2	573	33,4	NA	NA
	M2EA	893,42	43,41	4,86	97,96		M2EA	1419	37,5	2,64	101,32
	M1	0,00	0,00	NA	NA		M1	174,3	8,7	NA	NA
	M1EA	70,20	3,06	4,36	97,49		M1EA	267,2	9,9	3,69	103,55
ESTAÑO	M2	38,71	24,6	NA	NA	SODIO	M2	494	29	NA	NA
	M2EA	1971	46	2,32	103,72		M2EA	715	34,1	4,52	102,66
	M1	5,09	4,21	NA	NA		M1	8,25	6,4	NA	NA
	M1EA	1839	61	3,31	101,09		M1EA	29,82	0,9	4,64	99,40
HIERRO	M2	9213	226	NA	NA	ZINC	M2	210	6,0	NA	NA
	M2EA	9568	328	3,42	98,64		M2EA	1211	34,7	2,87	100,92
	M1	1498	30	NA	NA		M1	11,3	0,9	NA	NA
	M1EA	2863	76	2,65	98,71		M1EA	85,9	4,0	4,61	98,78

Se aprecia alta exactitud, con bajos CV inferiores al 5%.

6.2.7 Prueba de desempeño para metales en aguas con muestra certificada (año 2012)

Como se observa en las tablas 87 y 88, los resultados para la determinación de metales a un nivel bajo y a un nivel alto son precisos y exactos, esto a excepción del resultado de la muestra de RB para níquel y sodio, los cuales fueron sobreestimados, esto probablemente debido a algún tipo de fuente de contaminación en el agua.

Tabla 87. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe.

	MUESTRA	IDEAM (µg/L)	CHEMILAB (µg/L)	ERROR (%)	% R		MUESTRA	IDEAM (µg/L)	CHEMILAB (µg/L)	ERROR (%)	% R
ALUMINIO	RB	1040	1089	4,7	104,7	COBALTO	RB	189	196	3,7	103,7
	RB	1040	1041	0,1	100,1		RB	189	196	3,8	103,8
	RB	1040	1017	2,2	97,8		RB	189	199	5,3	105,3
	RB	1040	1038	0,2	99,8		RB	189	197	4,0	104,0
	RA	3970	3904	1,7	98,3		RA	1560	1575	1,0	101,0
	RA	3970	3871	2,5	97,5		RA	1560	1602	2,7	102,7
	RA	3970	3724	6,2	93,8		RA	1560	1582	1,4	101,4
	RA	3970	3820	3,8	96,2		RA	1560	1559	0,1	99,9
BARIO	RB	1120	1153	2,9	102,9	COBRE	RB	122	126	3,0	103,0
	RB	1120	1113	0,6	99,4		RB	122	126	3,0	103,0
	RB	1120	1092	2,5	97,5		RB	122	124	1,5	101,5
	RB	1120	1096	2,2	97,8		RB	122	124	1,6	101,6
	RA	4600	4181	9,1	90,9		RA	3130	3101	0,9	99,1
	RA	4600	4373	4,9	95,1		RA	3130	3027	3,3	96,7
	RA	4600	4311	6,3	93,7		RA	3130	3158	0,9	100,9
	RA	4600	4352	5,4	94,6		RA	3130	3177	1,5	101,5
CADMIO	RB	91,6	93,5	2,1	102,1	ESTAÑO	RB	1270	1281	0,9	100,9
	RB	91,6	92,0	0,4	100,4		RB	1270	1251	1,5	98,5
	RB	91,6	93,4	2,0	102,0		RB	1270	1294	1,9	101,9
	RB	91,6	93,6	2,2	102,2		RB	1270	1301	2,4	102,4
	RA	663	681	2,7	102,7		RA	5870	5748	2,1	97,9
	RA	663	644	2,9	97,1		RA	5870	6090	3,7	103,7
	RA	663	685	3,3	103,3		RA	5870	5904	0,6	100,6
	RA	663	675	1,8	101,8		RA	5870	5895	0,4	100,4
CALCIO	RB	15300	15140	1,0	99,0	HIERRO	RB	165	171	3,6	103,6
	RB	15300	15310	0,1	100,1		RB	165	166	0,5	100,5
	RB	15300	14914	2,5	97,5		RB	165	172	4,2	104,2
	RB	15300	15102	1,3	98,7		RB	165	159	3,6	96,4
	RA	102000	106580	4,5	104,5		RA	3400	3489	2,6	102,6
	RA	102000	101230	0,8	99,2		RA	3400	3316	2,5	97,5
	RA	102000	106580	4,5	104,5		RA	3400	3311	2,6	97,4
	RA	102000	105340	3,3	103,3		RA	3400	3559	4,7	104,7

Tabla 88. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn

	MUESTRA	IDEAM (µg/L)	CHEMILAB (µg/L)	ERROR (%)	% R		MUESTRA	IDEAM (µg/L)	CHEMILAB (µg/L)	ERROR (%)	% R
MAGNESIO	RB	17700	17940	1,4	101,4	PLOMO	RB	150	147	2,0	98,0
	RB	17700	18591	5,0	105,0		RB	150	147	2,0	98,0
	RB	17700	17180	2,9	97,1		RB	150	149	0,7	99,3
	RB	17700	17140	3,2	96,8		RB	150	141	6,0	94,0
	RA	23300	24480	5,1	105,1		RA	3200	3378	5,6	105,6
	RA	23300	23840	2,3	102,3		RA	3200	3275	2,3	102,3
	RA	23300	23780	2,1	102,1		RA	3200	3293	2,9	102,9
	RA	23300	24280	4,2	104,2		RA	3200	3311	3,5	103,5
MANGANESO	RB	138	130	5,8	94,2	POTASIO	RB	5410	5540	2,4	102,4
	RB	138	136	1,4	98,6		RB	5410	5100	5,7	94,3
	RB	138	143	3,6	103,6		RB	5410	5468	1,1	101,1
	RB	138	140	1,4	101,4		RB	5410	5384	0,5	99,5
	RA	2070	2010	2,9	97,1		RA	88500	90950	2,8	102,8
	RA	2070	1992	3,8	96,2		RA	88500	90500	2,3	102,3
	RA	2070	1949	5,8	94,2		RA	88500	90950	2,8	102,8
	RA	2070	2022	2,3	97,7		RA	88500	83793	5,3	94,7
NIQUEL	RB	226	318	40,7	140,7	SODIO	RB	8540	10160	19,0	119,0
	RB	226	298	31,9	131,9		RB	8540	10040	17,6	117,6
	RB	226	295	30,5	130,5		RB	8540	10045	17,6	117,6
	RB	226	344	52,2	152,2		RB	8540	10251	20,0	120,0
	RA	3460	3660	5,8	105,8		RA	59200	63024	6,5	106,5
	RA	3460	3492	0,9	100,9		RA	59200	61025	3,1	103,1
	RA	3460	3452	0,2	99,8		RA	59200	62051	4,8	104,8
	RA	3460	3419	1,2	98,8		RA	59200	59368	0,3	100,3
PLATA	RB	107	106	0,9	99,1	ZINC	RB	132	131	0,8	99,2
	RB	107	111	3,7	103,7		RB	132	135	2,3	102,3
	RB	107	104	2,8	97,2		RB	132	134	1,4	101,4
	RB	107	109	1,9	101,9		RB	132	135	2,3	102,3
	RA	3070	3082	0,4	100,4		RA	1130	1170	3,5	103,5
	RA	3070	3095	0,8	100,8		RA	1130	1148	1,6	101,6
	RA	3070	3043	0,9	99,1		RA	1130	1173	3,8	103,8
	RA	3070	3075	0,2	100,2		RA	1130	1173	3,8	103,8

6.2.8 Prueba de desempeño para metales en suelos con muestra certificada (año 2012)

Las tablas 89 y 90 muestran los resultados de estos ensayos, con ellos se evaluó la exactitud, grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real o aceptado como real, se tiene en cuenta que los resultados presentados fueron a ciegas del valor real y los % de recuperación obtenidos fueron calculados luego de la emisión de los resultados del organismo acreditador.

Tabla 89. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Sn y Fe

	MUESTRA	IDEAM (mg/kg)	CHEMILAB (mg/kg)	ERROR (%)	% R
ALUMINIO	M5	2730	2509	8,1	91,9
	M5	2730	2674	2,1	97,9
	M5	2730	2715	0,5	99,5
	M5	2730	2645	3,1	96,9
BARIO	M5	586	446	23,9	76,1
	M5	586	427	27,1	72,9
	M5	586	415	29,2	70,8
	M5	586	432	26,3	73,7
CADMIO	M5	1,2	-	N.A.	N.A.
	M5	1,2	-	N.A.	N.A.
	M5	1,2	-	N.A.	N.A.
	M5	1,2	-	N.A.	N.A.
CALCIO	M5	5430	5304	2,3	97,7
	M5	5430	5287	2,6	97,4
	M5	5430	5369	1,1	98,9
	M5	5430	5324	2,0	98,0
COBALTO	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
COBRE	M5	4790	4450	7,1	92,9
	M5	4790	4625	3,4	96,6
	M5	4790	4498	6,1	93,9
	M5	4790	4652	2,9	97,1
ESTAÑO	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
HIERRO	M5	6480	10148	56,6	156,6
	M5	6480	9865	52,2	152,2
	M5	6480	9969	53,8	153,8
	M5	6480	9854	52,1	152,1

Nota: - Resultado sin reporte por ausencia del metal en la prueba o por resultado obtenido por debajo del límite de cuantificación.

Tabla 90. Resultados de las pruebas de desempeño en aguas – Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn

	MUESTRA	IDEAM (mg/kg)	CHEMILAB (mg/kg)	ERROR (%)	% R
MAGNESIO	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
MANGANESO	M5	174	185	6,3	106,3
	M5	174	181	4,0	104,0
	M5	174	179	2,9	102,9
	M5	174	179	2,9	102,9
NIQUEL	M5	12,6	13,4	6,3	106,3
	M5	12,6	13,5	7,1	107,1
	M5	12,6	12,5	0,8	99,2
	M5	12,6	12,8	1,6	101,6
PLATA	M5	6,5	-	N.A.	N.A.
	M5	6,5	-	N.A.	N.A.
	M5	6,5	-	N.A.	N.A.
	M5	6,5	-	N.A.	N.A.
PLOMO	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
	M5	-	-	N.A.	N.A.
POTASIO	M5	1010	1105	9,4	109,4
	M5	1010	1115	10,4	110,4
	M5	1010	1125	11,4	111,4
	M5	1010	1104	9,3	109,3
SODIO	M5	380	402	5,8	105,8
	M5	380	389	2,4	102,4
	M5	380	391	2,9	102,9
	M5	380	379	0,3	99,7
ZINC	M5	546	560	2,6	102,6
	M5	546	560	2,6	102,6
	M5	546	549	0,5	100,5
	M5	546	551	0,9	100,9

Nota: - Resultado sin reporte por ausencia del metal en la prueba o por resultado obtenido por debajo del límite de cuantificación.

Como se observa en las tablas 89 y 90, los resultados para la determinación de metales son precisos y exactos. Esto a excepción de los metales cadmio y plata en los cuales el límite de cuantificación ofrecido por la técnica validada no es lo suficientemente bajo para alcanzar a detectar dicha concentración de metal y también para los metales cobalto, estaño, manganeso y plomo para los cuales no venía prueba de desempeño.

6.2.9 Estimación de la incertidumbre en la determinación de metales en aguas mediante la metodología de fuentes globales

Se determinó la incertidumbre de las metodologías validadas con muestras de agua de concentración de este metal cercana al nivel 1 de la curva y al nivel 5 de la curva.

Inicialmente se muestra la contribución de las fuentes aleatorias encontrándose un valor promedio, una desviación estándar y una desviación estándar relativa de cada grupo de datos con los cuales se calcula la desviación estándar relativa del total de los datos (RSDt). También se determina la contribución de las fuentes sistemáticas en la incertidumbre del método con los porcentajes de recuperación de la concentración de estos dos patrones, donde se hace necesario calcular el promedio de los recuperados, su desviación estándar para poder calcular la incertidumbre en la recuperación promedio (U_{Rp}). Se evalúa si el factor de recobro es significativamente diferente de 1 para un nivel de significancia del 5% y un nivel de confianza del 95% para (n-1) grados de libertad, es decir; para ver si hay diferencia estadísticamente significativa entre el valor obtenido de recuperación y 1 estableciendo como H_0 "el factor de recobro 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 rechaza la H_0 y si el $t_{exp} < t_{crit}$ se acepta la H_0 .

En la tabla 91 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que para estos metales, 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.

Tabla 91. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} < t_{critico}$).

	Precisión RSDt	Sesgo $U(Rp)$	t_{exp}	$t_{critico}$	Incertidumbre combinada total (U_{ctotal}) :	Incertidumbre expandida del método ($U_{exp\ mét}$): \pm
ALUMINIO	0,020	0,005	0,000	2,160	0,021	0,042
BARIO	0,015	0,005	0,239	2,160	0,016	0,032
CALCIO	0,012	0,004	1,735	2,160	0,013	0,025

COBALTO	0,018	0,005	0,059	2,160	0,019	0,038
COBRE	0,018	0,004	0,814	2,160	0,018	0,036
ESTAÑO	0,018	0,005	0,258	2,160	0,019	0,038
HIERRO	0,020	0,005	1,055	2,160	0,021	0,042
MAGNESIO	0,010	0,003	0,000	2,160	0,010	0,021
NIQUEL	0,024	0,006	0,188	2,160	0,025	0,050
PLATA	0,022	0,005	0,438	2,160	0,023	0,045
PLOMO	0,019	0,005	1,630	2,160	0,020	0,040
POTASIO	0,021	0,005	0,331	2,160	0,021	0,043
SODIO	0,015	0,004	1,400	2,160	0,015	0,031
ZINC	0,021	0,005	1,538	2,160	0,022	0,043

En la tabla 92 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que para estos metales, el t experimental es mayor que el t crítico, por lo tanto se utiliza la fórmula de incertidumbre combinada total haciendo una corrección del factor de recobro, con la que se calcula la incertidumbre expandida del método.

Tabla 92. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} > t_{critico}$).

	Precisión RSDt	Sesgo U(Rp)	t_{exp}	$t_{critico}$	Incertidumbre factor de recobro corregida ($U_c(R_p)_{corr}$)	Incertidumbre combinada total (U_{total}):	Incertidumbre expandida del método (U_{exp} mét): \pm
CADMIO	0,015	0,003	2,171	2,160	0,005	0,016	0,032
MANGANESO	0,017	0,004	2,415	2,160	0,006	0,018	0,036

En las figuras D1 a D16, en la parte de los anexos, se muestra la contribución de las diferentes fuentes de incertidumbre a la incertidumbre global en la determinación de los metales validados en aguas.

Se observa que la mayor contribución la hace la incertidumbre combinada aportada por fuentes aleatorias. El reporte de la incertidumbre en un análisis se hace en las mismas unidades del parámetro determinado a través de la desviación estándar. Por lo tanto, para la determinación de metales en aguas se reportaría como se observa en la tabla 93.

Tabla 93. Reporte de resultados de metales teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición

Al (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,042)
Ba (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,032)
Cd (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,032)
Ca (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,025)
Co (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,038)
Cu (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,036)
Sn (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,038)
Fe (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,042)
Mg (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,021)
Mn (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,036)
Ni (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,050)
Ag (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,045)
Pb (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,040)
K (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,043)
Na (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,031)
Zn (mg/L)	=	valor medido	±	(valor medido × 0,043)

Hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que el valor verdadero de la concentración de los metales validados en una muestra de agua se encuentre dentro del intervalo dado por el valor obtenido al analizar la muestra y su incertidumbre.

De todas las consideraciones anteriores, se deduce que el método para la determinación de metales en aguas queda debidamente implementado, siendo un método robusto, sensible preciso exacto y lineal.

6.2.10 Estimación de la incertidumbre en la determinación de metales en suelos mediante la metodología de fuentes globales

En la tabla 94 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que para estos metales, 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.

Tabla 94. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} < t_{critico}$) - suelos.

	Precisión RSDt	Sesgo U(Rp)	t_{exp}	$t_{critico}$	Incertidumbre combinada total (U_{ctotal}) :	Incertidumbre expandida del método ($U_{exp\ mét}$): \pm
BARIO	0,025	0,006	0,110	2,160	0,026	0,051
COBALTO	0,017	0,005	1,208	2,160	0,018	0,035
COBRE	0,023	0,006	0,931	2,160	0,024	0,048
ESTAÑO	0,019	0,006	1,948	2,160	0,020	0,039
NIQUEL	0,026	0,005	1,975	2,160	0,026	0,053
PLATA	0,017	0,005	0,682	2,160	0,018	0,035
PLOMO	0,023	0,006	0,040	2,160	0,024	0,048
ZINC	0,023	0,003	0,826	2,160	0,024	0,047

En la tabla 95 se muestran los resultados de acuerdo a los cuales se observa que para estos metales, el t experimental es mayor que el t crítico, por lo tanto se utiliza la fórmula de incertidumbre combinada total haciendo una corrección del factor de recobro, con la que se calcula la incertidumbre expandida del método.

Tabla 95. Evaluación de parámetros de fuente de incertidumbre (cuando $t_{exp} > t_{critico}$) - suelos.

	Precisión RSDt	Sesgo U(Rp)	t_{exp}	$t_{critico}$	Incertidumbre factor de recobro corregida ($U_c(Rp)_{corr}$)	Incertidumbre combinada total (U_{ctotal}):	Incertidumbre e expandida del método ($U_{exp\ mét}$): \pm
ALUMINIO	0,020	0,010	2,288	2,160	0,015	0,025	0,051
CADMIO	0,020	0,005	2,609	2,160	0,009	0,022	0,045
CALCIO	0,019	0,006	4,584	2,160	0,014	0,023	0,046
HIERRO	0,022	0,004	2,785	2,160	0,007	0,023	0,046
MAGNESIO	0,016	0,005	4,594	2,160	0,013	0,021	0,042
MANGANESO	0,021	0,004	3,131	2,160	0,007	0,022	0,043
POTASIO	0,022	0,004	2,192	2,160	0,006	0,023	0,045
SODIO	0,016	0,004	2,950	2,160	0,007	0,018	0,035

En las figuras E1 a E16, en la parte de los anexos, se muestra la contribución de las diferentes fuentes de incertidumbre a la incertidumbre global en la determinación de los metales validados en suelos.

Se observa que la mayor contribución la hace la incertidumbre combinada aportada por fuentes aleatorias. El reporte de la incertidumbre en un análisis se hace en las mismas unidades del parámetro determinado a través de la desviación estándar. Por lo tanto, para la determinación de metales en suelos se reportaría como se observa en la tabla 96.

Tabla 96. Reporte de resultados de metales en suelos teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición

Al (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,051)
Ba (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,051)
Cd (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,045)
Ca (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,046)
Co (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,035)
Cu (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,048)
Sn (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,039)
Fe (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,046)
Mg (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,042)
Mn (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,043)
Ni (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,053)
Ag (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,035)
Pb (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,048)
K (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,045)
Na (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,035)
Zn (mg/kg)	= valor medido ± (valor medido × 0,047)

Hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que el valor verdadero de la concentración de los metales validados en una muestra de suelo se encuentre dentro del intervalo dado por el valor obtenido al analizar la muestra y su incertidumbre.

De todas las consideraciones anteriores, se deduce que el método para determinar calcio en suelos queda debidamente implementado, siendo un método robusto, sensible preciso exacto y lineal.

6.3 RESUMEN DE LAS METODOLOGÍAS VALIDADAS

En el anexo F, en la tabla F1 se muestra el resumen general de los metales validados en la cual se describen parámetros como la metodología estandarizada utilizada, el rango de trabajo, el patrón de verificación, el estándar de chequeo y la absorbancia a la cual este debe llegar, la longitud de onda y el uso o no de un flow spoiler (artefacto usado como obstáculo en el tamaño de gotas que fluye por el nebulizador antes de alcanzar la llama).

7. CONCLUSIONES

Se implementaron las metodologías analíticas necesarias para la determinación de cadmio, calcio, cobalto, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plata, plomo, potasio, sodio, zinc, aluminio, bario y estaño en aguas y suelos por espectroscopia de absorción atómica de llama.

Las metodologías validadas cumplieron con porcentajes de recuperación entre el 94 y el 106, con coeficientes de variación menores al 5% logrando obtener metodologías sensibles y lineales bajo los parámetros trabajados.

Se implementaron procesos de digestión de muestras de aguas y suelos para determinar metales totales y metales solubles (en el caso de matrices acuosas) con las metodologías debidamente implementadas.

El laboratorio ChemiLab S.A.S. extendió el alcance de la acreditación en las matrices aguas y suelos para el análisis de metales según la *Resolución 1443 del 16 de julio de 2012* a lo siguiente:

Matriz agua:

Metales totales – Cd, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ag, Pb y Zn mediante: digestión ácido nítrico – espectroscopía de absorción atómica de llama directa aire-acetileno, SM 3030 E, SM 3111 B.

Metales totales – Al, Ba y Sn mediante: digestión ácido nítrico – espectroscopía de absorción atómica de llama directa óxido nitroso-acetileno, SM 3030 E, SM 3111 D.

Metales disueltos – Cd, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ag, Pb y Zn mediante: Espectroscopía de absorción atómica de llama directa aire-acetileno, SM 3111 B.

Metales disueltos – Al, Ba y Sn mediante: Espectroscopía de absorción atómica de llama directa óxido nitroso-acetileno, SM 3111 D.

Matriz suelo:

Metales totales – Ca, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Ag, Pb, K, Na y Zn mediante digestión ácido nítrico-peróxido de hidrogeno – Espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno, EPA 3050 B, Rev. 2, Diciembre de 1996, SM 3111 B.

Metales totales – Al y Sn mediante digestión ácido nítrico-peróxido de hidrogeno – Espectrofotometría de absorción atómica con llama óxido nitroso-acetileno, EPA 3050 B, Rev. 2, Diciembre de 1996, SM 3111 D.

Se elaboraron los respectivos formatos de captura de datos, protocolos de ensayo e instructivos técnicos en aguas y suelos necesarios para llevar a cabo de manera clara la determinación de metales en aguas y suelos.

En el caso de los metales para los cuales no se obtuvieron resultados satisfactorios en las pruebas de desempeño, se debe proceder a abrir las acciones correctivas necesarias para realizar ensayos analíticos con el fin de detectar y solucionar el inconveniente presentado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Decreto 1594 de 1984. Diario Oficial No. 36.700 de junio de 1984. Ministerio de agricultura.
2. Louisiana Administrative Code. Title 43, part XIX. December 2008.
3. Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
4. <http://www.enac.es/web/enac/acreditacion>. Citado en noviembre 20 de 2011.
5. SWARTZ, Michael. Analytical Method Development and Validation. 1a edición. CRC Press. New York. 1997.
6. United states pharmacopeia (USP). Validation of compendial methods. USP capítulo en línea: <http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0c1225.html>. Citado en diciembre 9 de 2009.
7. Jhon Edward Cante. Atomic absorption spectrometry, techniques and instrumentation in analytical chemistry. Vol 5. Ed ELSEIVER. ISBN 0 4 4 4 2 0 1 5 4 Pag 47- 50.
8. McNAUGHT, A.D., WILKINSON, A. , IUPAC. Compendium Of Chemical Terminology, 2nd Ed. (The "Gold Book").. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). [en línea]: <http://goldbook.iupac.org/L03540.html> [citado en febrero 9 de 2009].
9. Miller, J., Miller, J. Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica. 4ª Edición. Editorial Prentice Hall. España. 2000. 278p.
10. IDEAM. Programa de Fisicoquímica Ambiental. Protocolo estandarización de métodos analíticos. Bogotá, 1999. 10 p.
11. CASTILLO A., Beatriz, GONZÁLEZ H., Rolando. Protocolo de Validación de Métodos Analíticos para la cuantificación de Fármacos. Revista Cubana de Farmacología.
12. SKOOG, D. Principios De Análisis Instrumental. 5ª Edición. Editorial Mcgraw Hill. España. 2001
13. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. "Determinación de Metales Pseudototales en Suelos y Bioabonos y Metales Totales en Forrajes, por Espectrofotometría Atómica - Llama Directa, Espectrofotometría Atómica – Horno de Grafito y Emisión por Plasma – (Digestión Abierta a Reflujo)". 31/01/2008.
14. Andrew D. EATON. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER. Centennial edition. 21st Edition. 2005. SM 3500-Cd. SM 3500-Co. SM 3500-Cu. SM 3500-Cr. SM 3500-Fe. SM 3500-Mn. SM 3500-Ni. SM 3500-Zn. SM 3111B.3c. SM 3000 A. SM 3000 E.

15. Jeanne Mager Stellman. ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO. Ed Chantal Dufresne, BA. ISBN: 84-7434-998-2, año 1999. Pag 63.21. Pag 63.24. Pag 63.26. Pag 63.35. Pag 63.37. Pag 63.39. Pag 63.51. Pag 63.2. Pag 63.8. Pag 63.18.
16. US EPA. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Method 3050 B. December 1996.
17. Metales en agua por absorción atómica (Cr, Cu, Ni y Zn) con el espectrofotómetro UNICAM 929 Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. Código TP0430. 24 de octubre de 2006.
18. GTC 51: Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones.
19. NORMA FUNDAMENTAL, LAA-PDG-001.

ANEXOS

ANEXO A: DATOS DESCRIPTIVOS - CALCIO

Tabla A 1. Datos Descriptivos para %Recuperación por Nivel de calcio.

Nivel de concentración	CALCIO			
			Estadístico	Error típ.
1	Media		101,39	0,74
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	99,33	
		Límite superior	103,44	
	Media recortada al 5%		101,38	
	Mediana		101,54	
	Varianza		2,74	
	Desv. típ.		1,66	
	Mínimo		99,39	
	Máximo		103,41	
	Rango		4,02	
	Amplitud intercuartil		3,20	
	Asimetría		-0,04	0,91
	Curtosis		-1,88	2,00
	2	Media		98,52
Intervalo de confianza para la media al 95%		Límite inferior	97,37	
		Límite superior	99,67	
Media recortada al 5%			98,57	
Mediana			99,12	
Varianza			0,86	
Desv. típ.			0,93	
Mínimo			97,06	
Máximo			99,15	
Rango			2,09	
Amplitud intercuartil			1,56	
Asimetría			-1,29	0,91
Curtosis			0,52	2,00
3		Media		102,78
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	102,10	
		Límite superior	103,46	
	Media recortada al 5%		102,76	
	Mediana		102,57	
	Varianza		0,30	
	Desv. típ.		0,55	
	Mínimo		102,22	
	Máximo		103,63	
	Rango		1,41	
	Amplitud intercuartil		0,93	
	Asimetría		1,07	0,91
	Curtosis		0,89	2,00

4	Media		99,20	0,21
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	98,62	
		Límite superior	99,77	
	Media recortada al 5%		99,22	
	Mediana		99,37	
	Varianza		0,22	
	Desv. típ.		0,46	
	Mínimo		98,41	
	Máximo		99,59	
	Rango		1,18	
	Amplitud intercuartil		0,73	
	Asimetría		-1,68	0,91
	Curtosis		3,00	2,00
5	Media		100,21	0,15
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	99,80	
		Límite superior	100,63	
	Media recortada al 5%		100,20	
	Mediana		100,03	
	Varianza		0,11	
	Desv. típ.		0,33	
	Mínimo		99,99	
	Máximo		100,77	
	Rango		0,78	
	Amplitud intercuartil		0,53	
	Asimetría		1,64	0,91
	Curtosis		2,31	2,00

ANEXO B: CURVAS DE CALIBRACIÓN BAJO CONDICIONES DE PRECISIÓN INTERMEDIA

Figura B 1. Curva de calibración de aluminio bajo condiciones de precisión intermedia

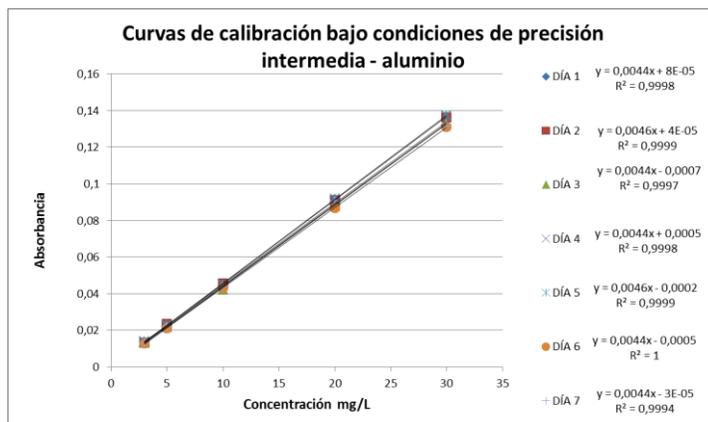


Figura B 2. Curva de calibración de bario bajo condiciones de precisión intermedia

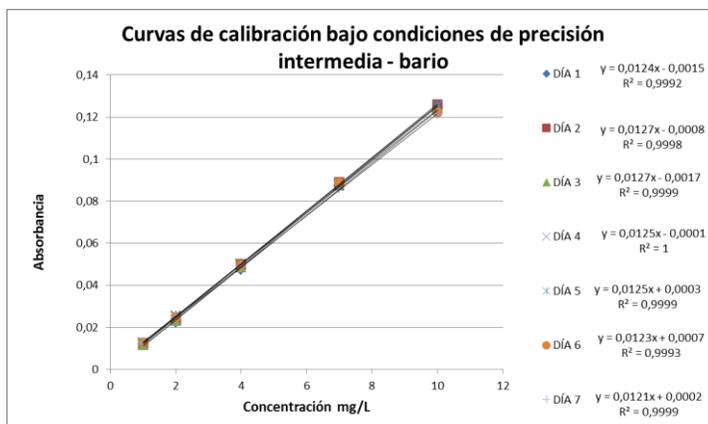


Figura B 3. Curva de calibración de cadmio bajo condiciones de precisión intermedia

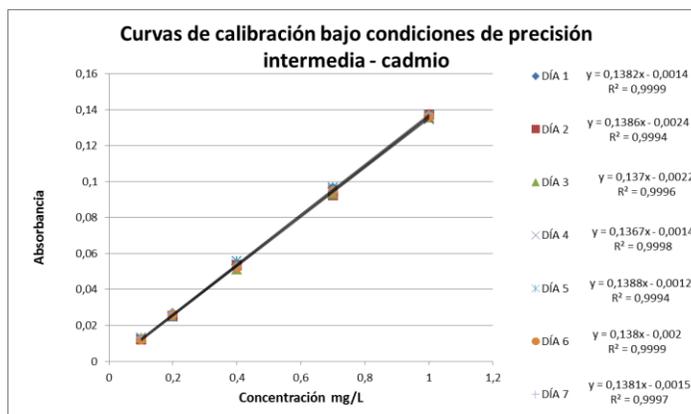


Figura B 4. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de precisión intermedia

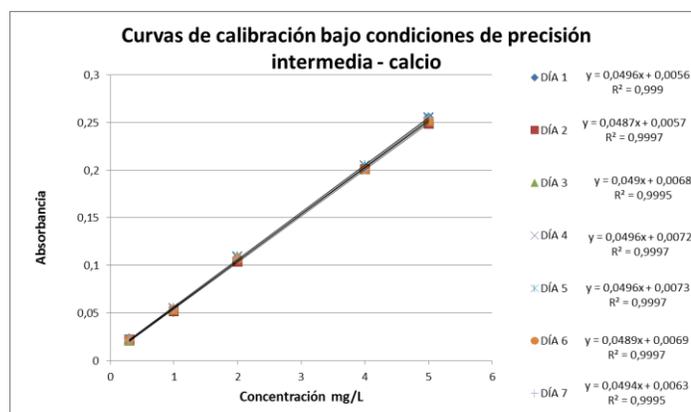


Figura B 5. Curva de calibración de cobalto bajo condiciones de precisión intermedia

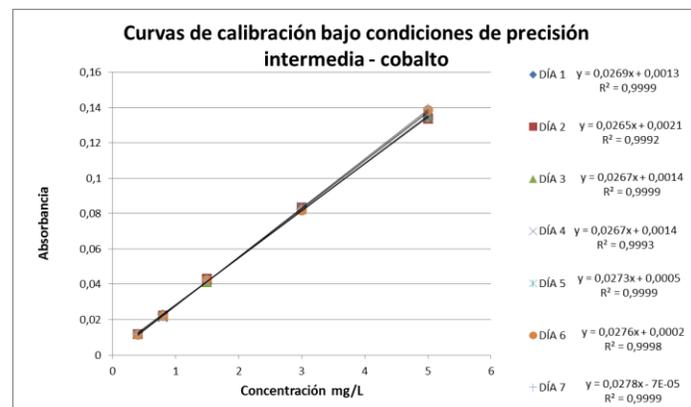


Figura B 6. Curva de calibración de cobre bajo condiciones de precisión intermedia

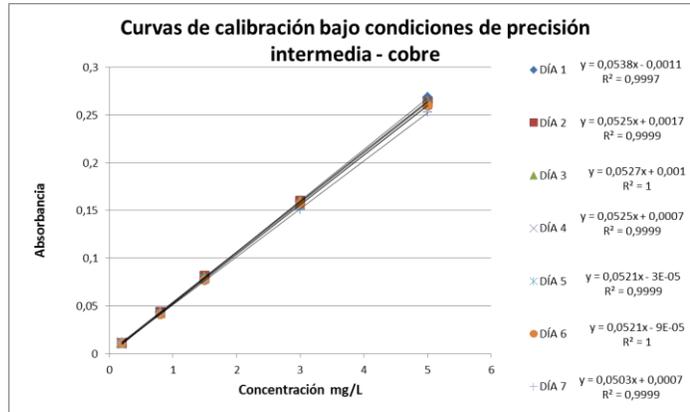


Figura B 7. Curva de calibración de estaño bajo condiciones de precisión intermedia

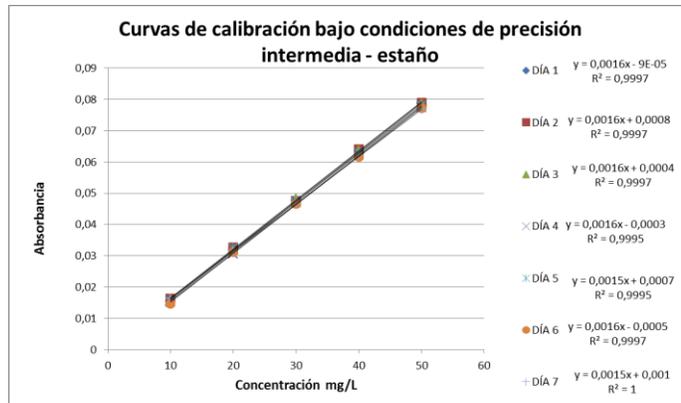


Figura B 8. Curva de calibración de hierro bajo condiciones de precisión intermedia

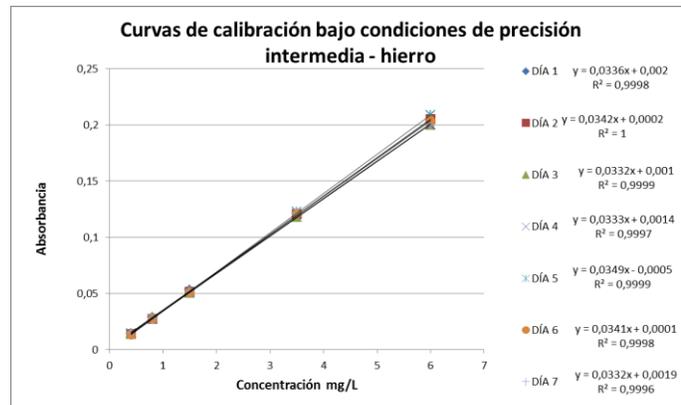


Figura B 9. Curva de calibración de magnesio bajo condiciones de precisión intermedia

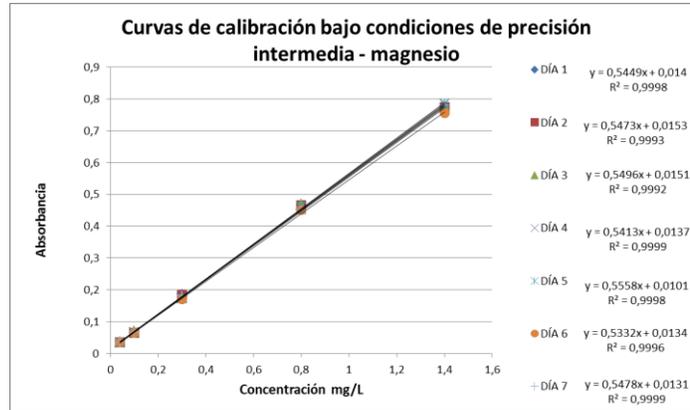


Figura B 10. Curva de calibración de manganeso bajo condiciones de precisión intermedia

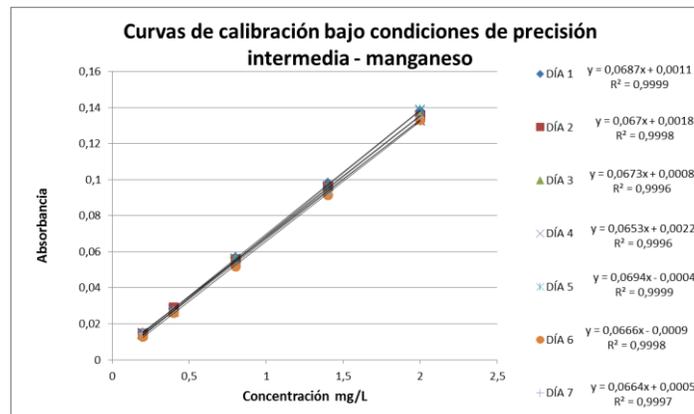


Figura B 11. Curva de calibración de níquel bajo condiciones de precisión intermedia

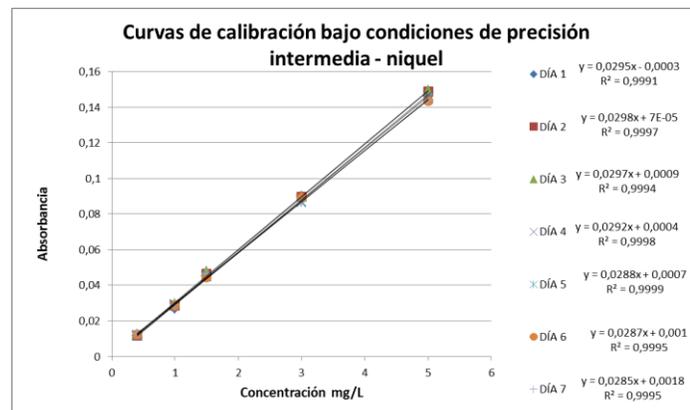


Figura B 12. Curva de calibración de plata bajo condiciones de precisión intermedia

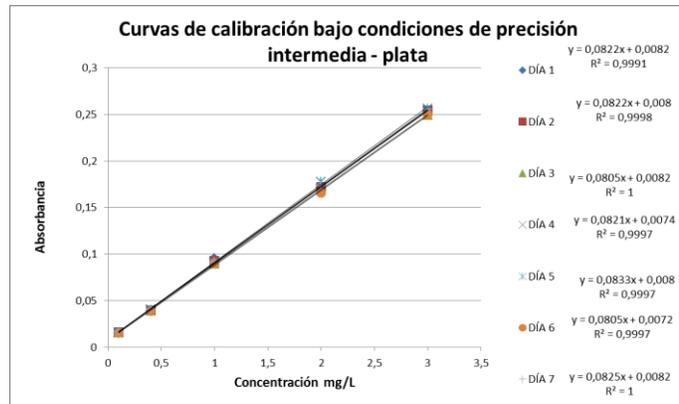


Figura B 13. Curva de calibración de plomo bajo condiciones de precisión intermedia

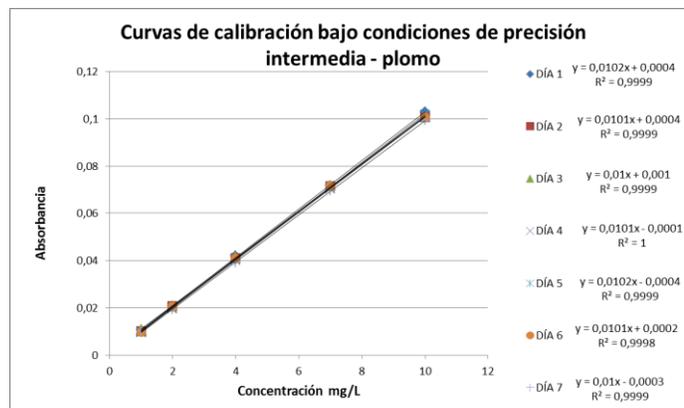


Figura B 14. Curva de calibración de potasio bajo condiciones de precisión intermedia

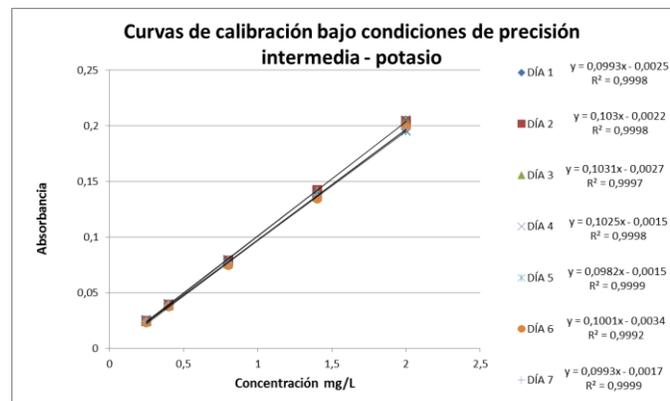


Figura B 15. Curva de calibración de sodio bajo condiciones de precisión intermedia

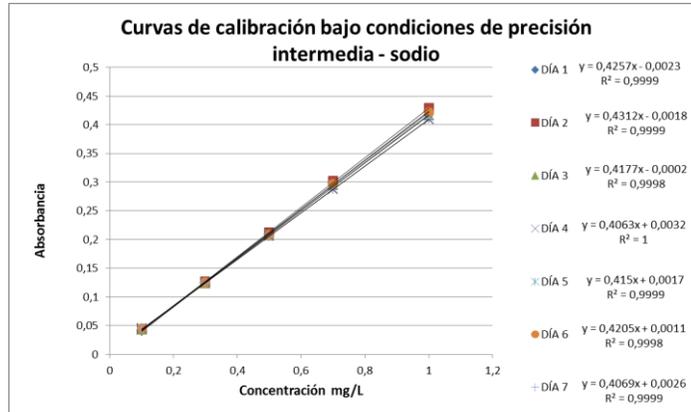
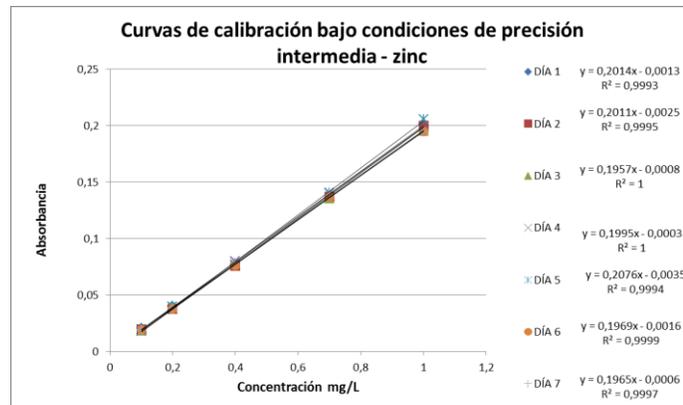


Figura B 16. Curva de calibración de zinc bajo condiciones de precisión intermedia



ANEXO C: CURVAS DE CALIBRACIÓN BAJO CONDICIONES DE REPETIBILIDAD

Figura C 1. Curva de calibración de aluminio bajo condiciones de repetibilidad

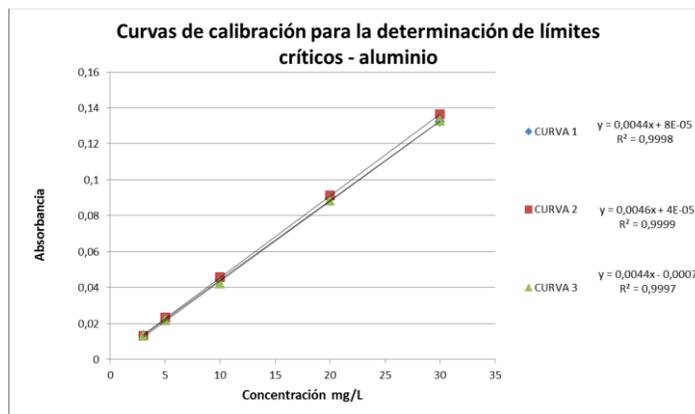


Figura C 2. Curva de calibración de bario bajo condiciones de repetibilidad

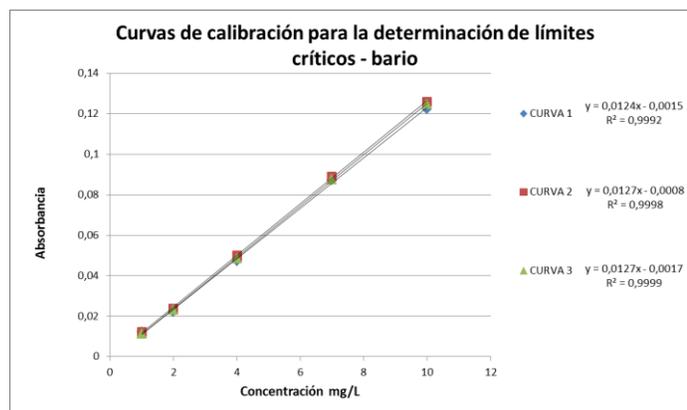


Figura C 3. Curva de calibración de cadmio bajo condiciones de repetibilidad

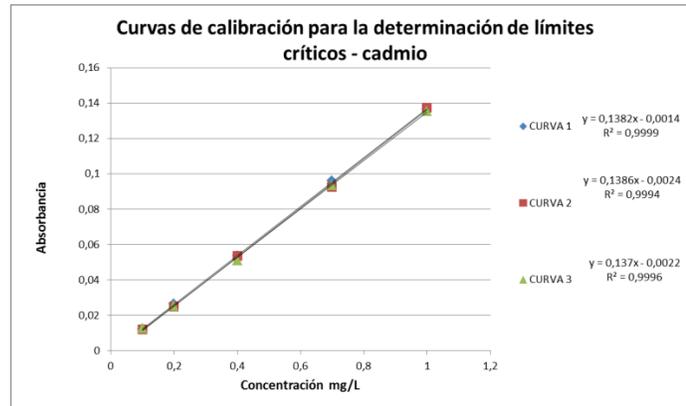


Figura C 4. Curva de calibración de calcio bajo condiciones de repetibilidad

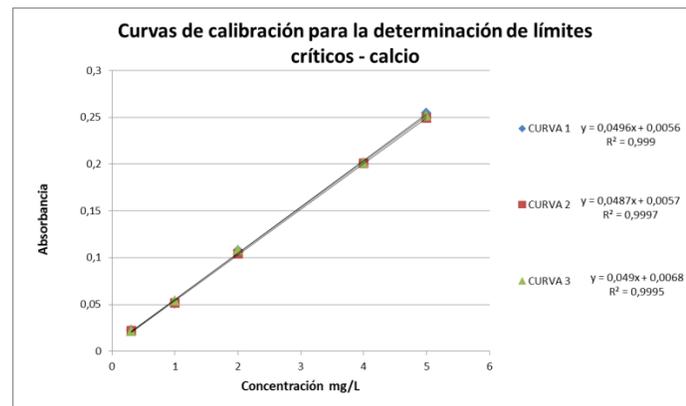


Figura C 5. Curva de calibración de cobalto bajo condiciones de repetibilidad

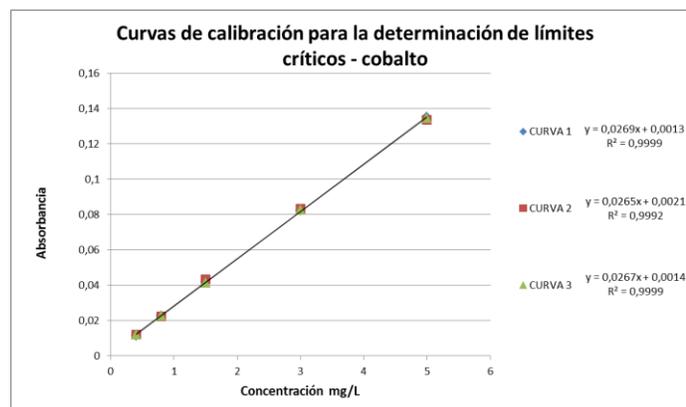


Figura C 6. Curva de calibración de cobre bajo condiciones de repetibilidad

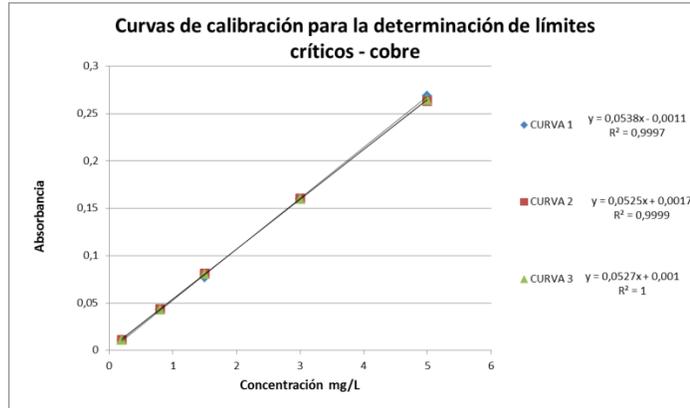


Figura C 7. Curva de calibración de estaño bajo condiciones de repetibilidad

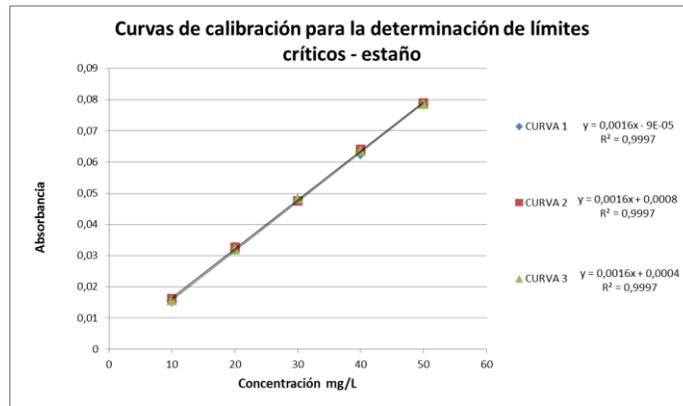


Figura C 8. Curva de calibración de hierro bajo condiciones de repetibilidad

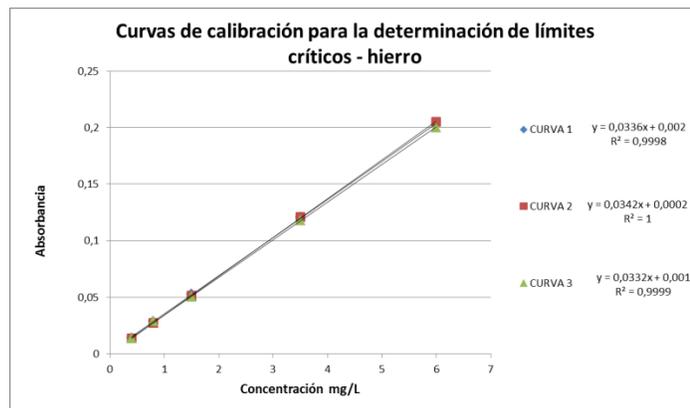


Figura C 9. Curva de calibración de magnesio bajo condiciones de repetibilidad

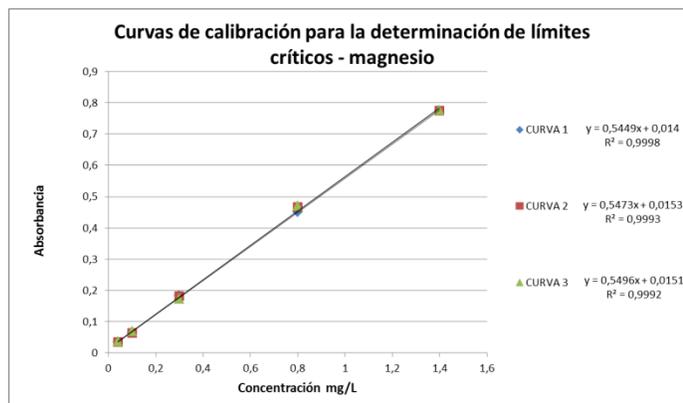


Figura C 10. Curva de calibración de manganeso bajo condiciones de repetibilidad

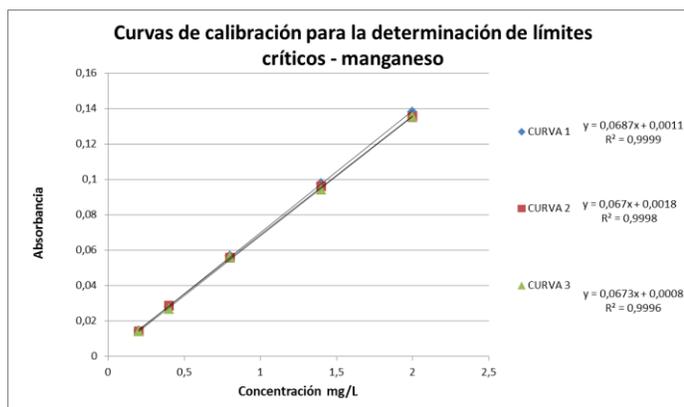


Figura C 11. Curva de calibración de níquel bajo condiciones de repetibilidad

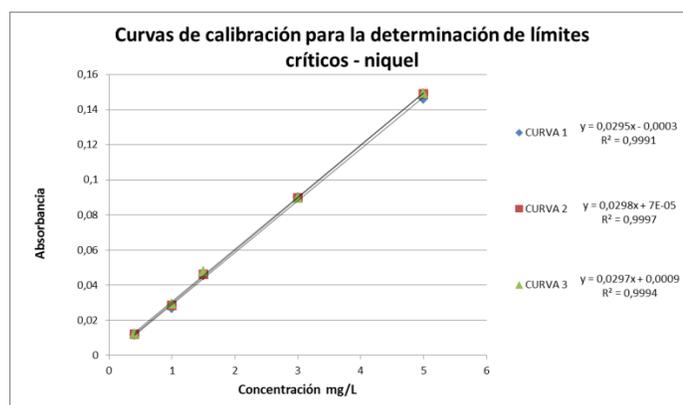


Figura C 12. Curva de calibración de plata bajo condiciones de repetibilidad

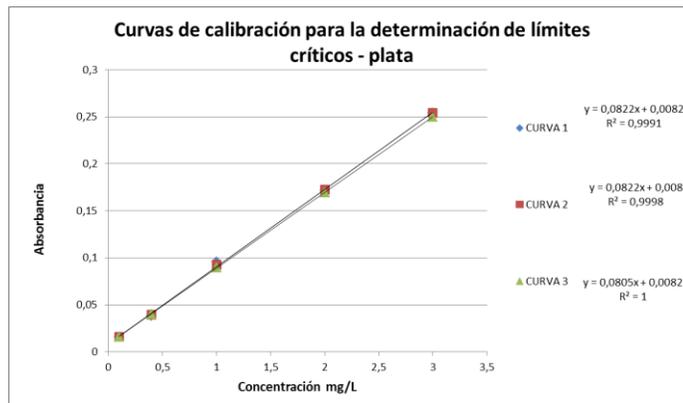


Figura C 13. Curva de calibración de plomo bajo condiciones de repetibilidad

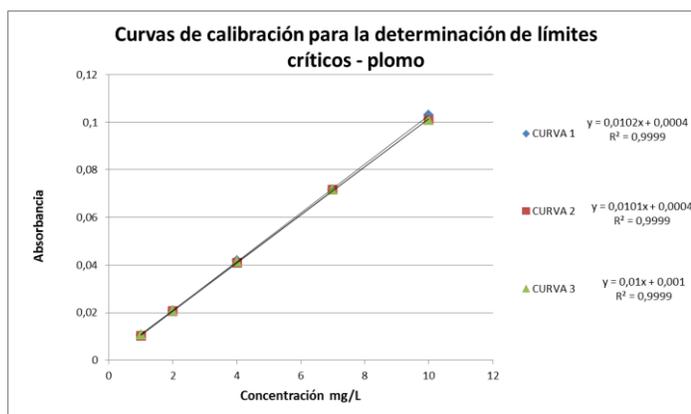


Figura C 14. Curva de calibración de potasio bajo condiciones de repetibilidad

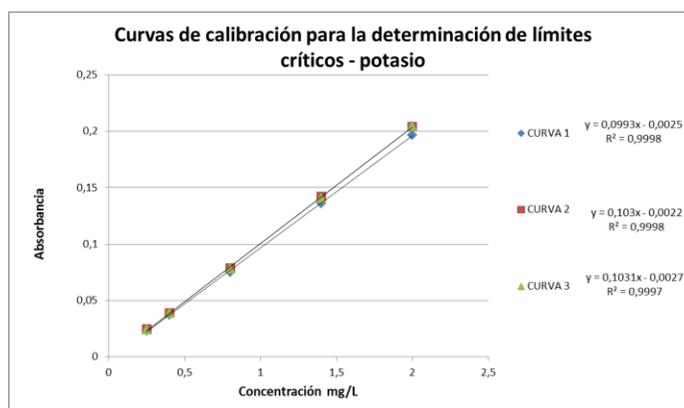


Figura C 15. Curva de calibración de sodio bajo condiciones de repetibilidad

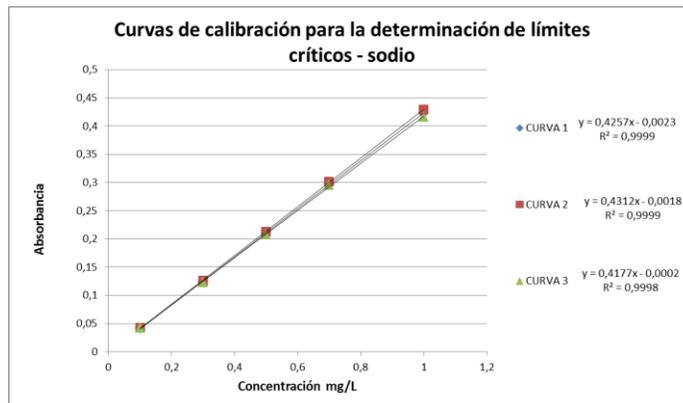
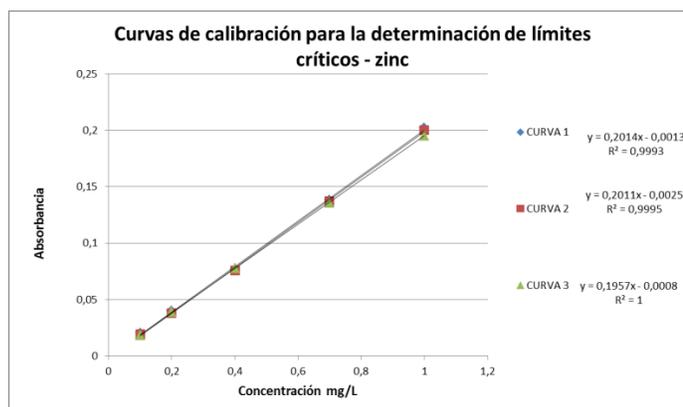


Figura C 16. Curva de calibración de zinc bajo condiciones de repetibilidad



ANEXO D: GRÁFICOS DE APOORTE DE INCERTIDUMBRE EN LA METODOLOGÍA GLOBAL EN LOS METALES VALIDADOS EN AGUAS

Figura D 1. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de aluminio en aguas

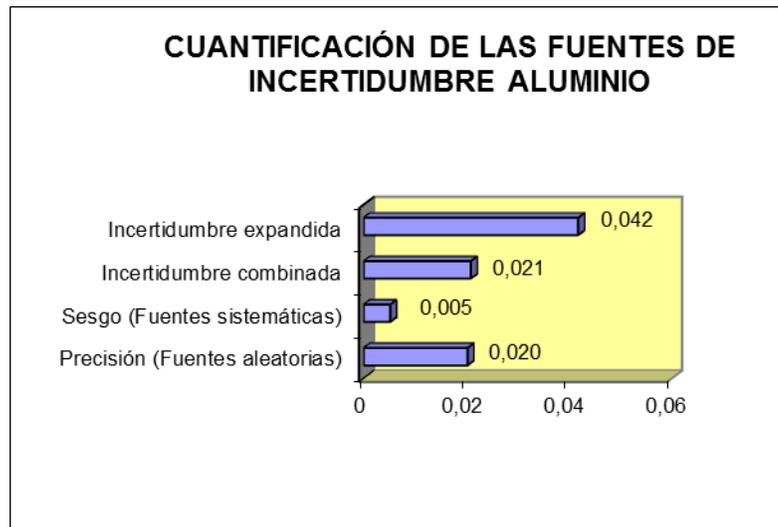


Figura D 2. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de bario en aguas

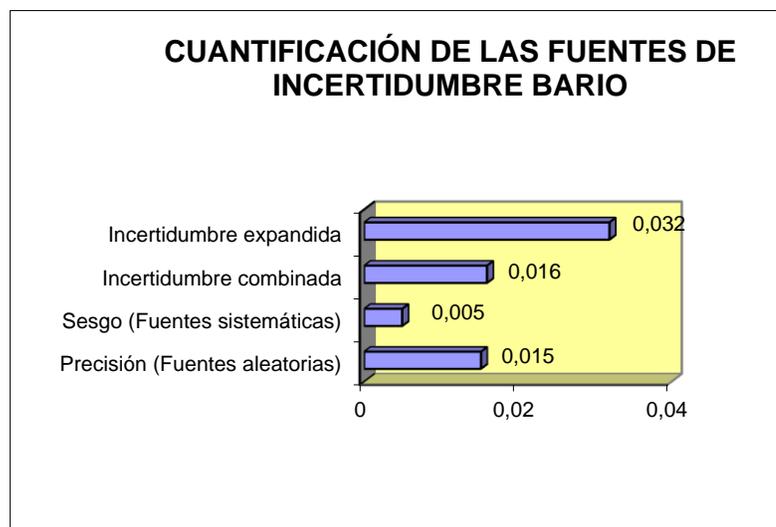


Figura D 3. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cadmio en aguas

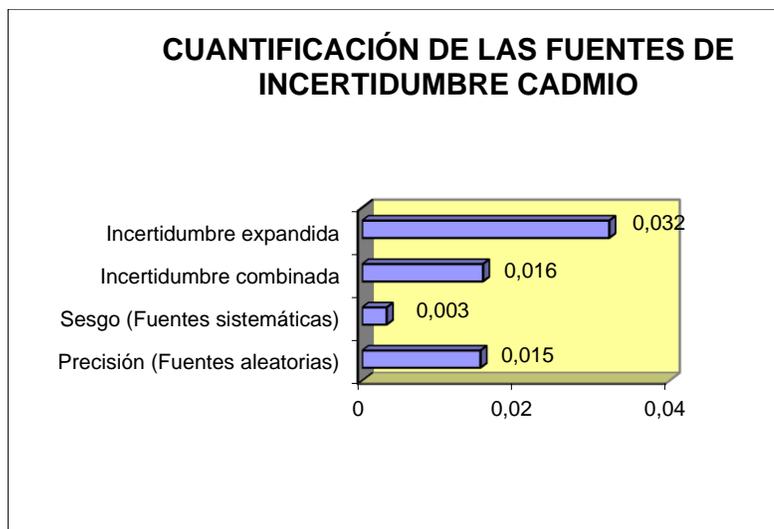


Figura D 4. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de calcio en aguas

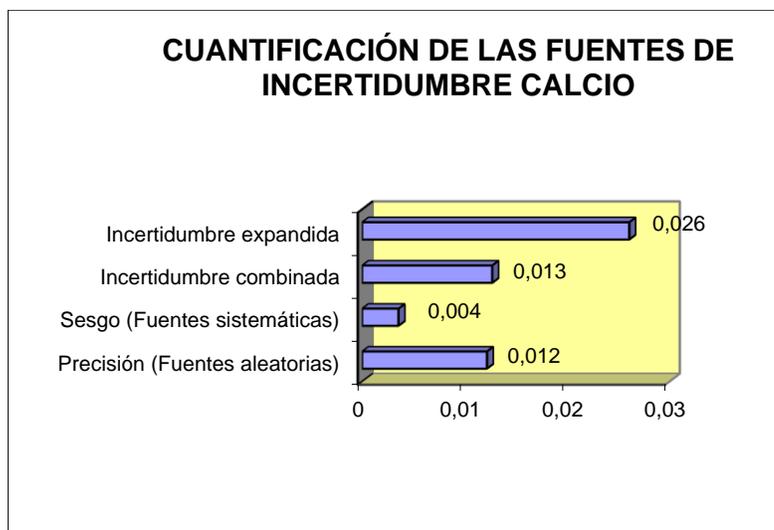


Figura D 5. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cobalto en aguas

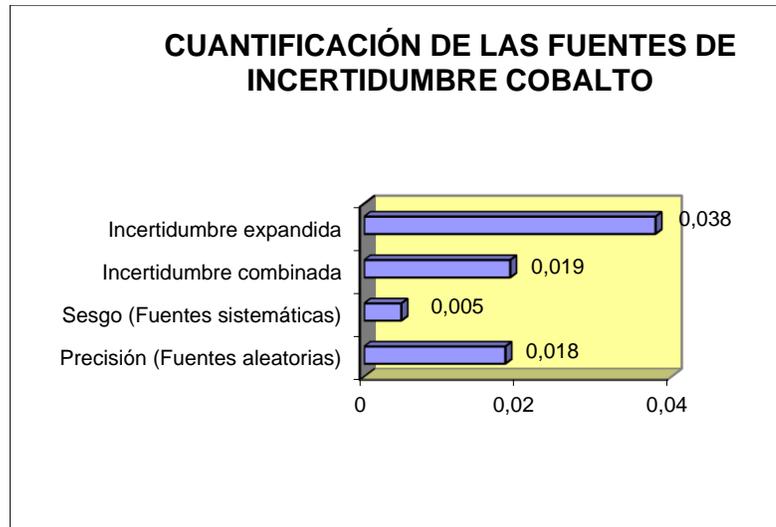


Figura D 6. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cobre en aguas

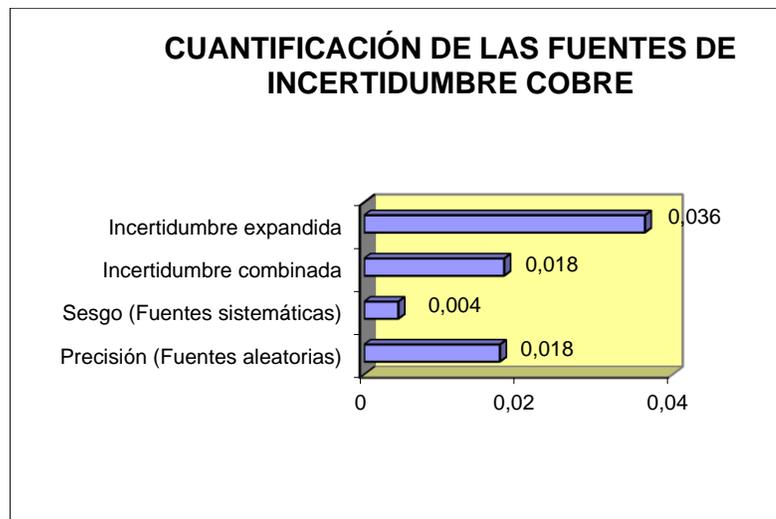


Figura D 7. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de estaño en aguas

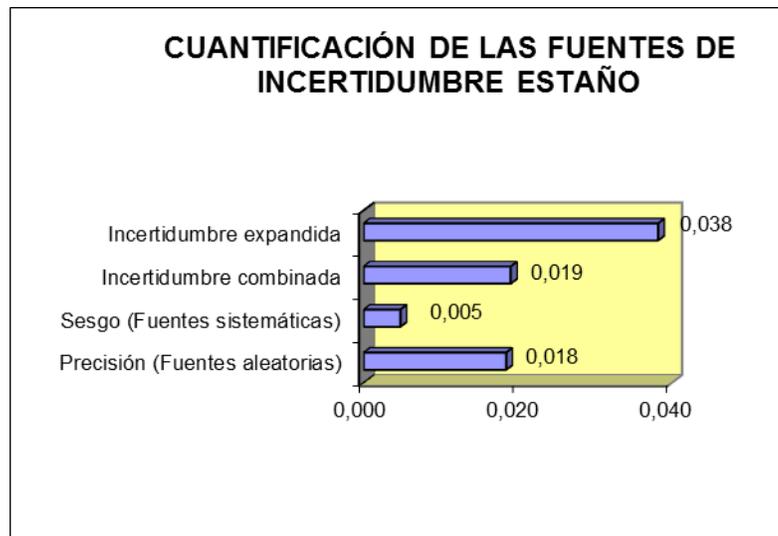


Figura D 8. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de hierro en aguas

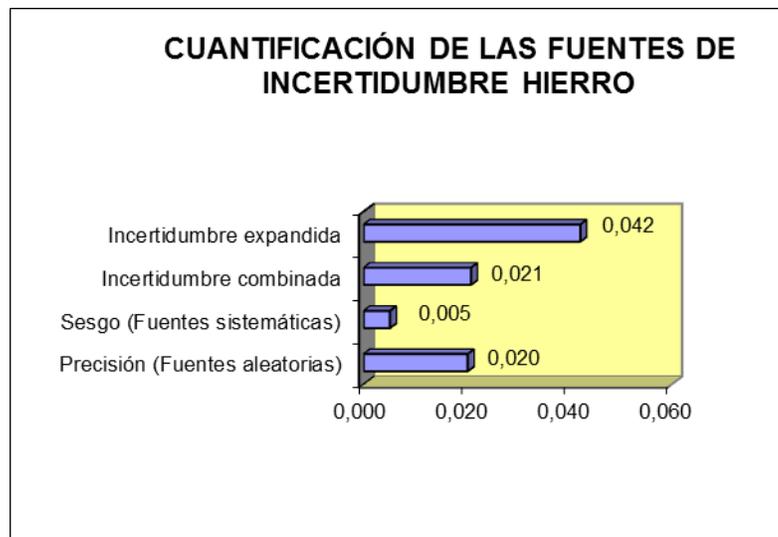


Figura D 9. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de magnesio en aguas

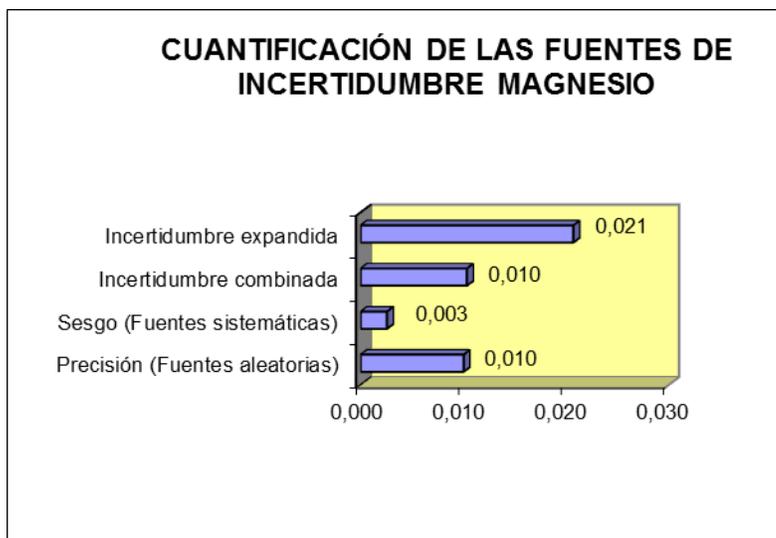


Figura D 10. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de manganeso en aguas

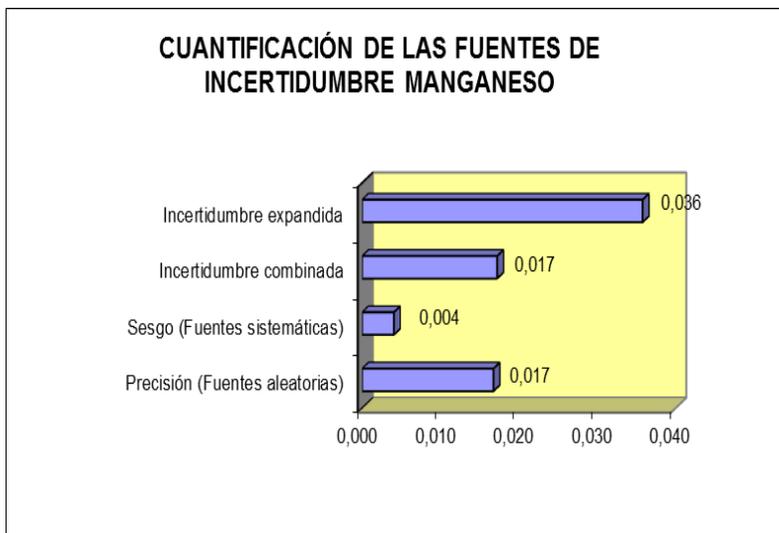


Figura D 11. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de níquel en aguas

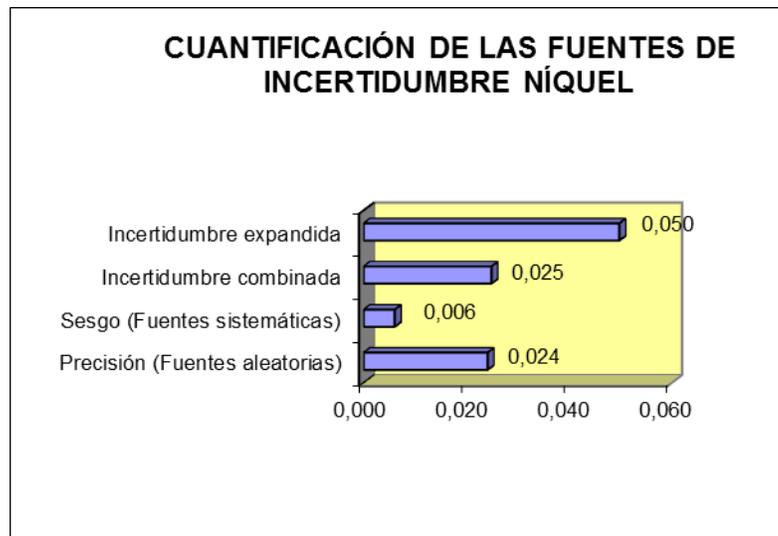


Figura D 12. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de plata en aguas

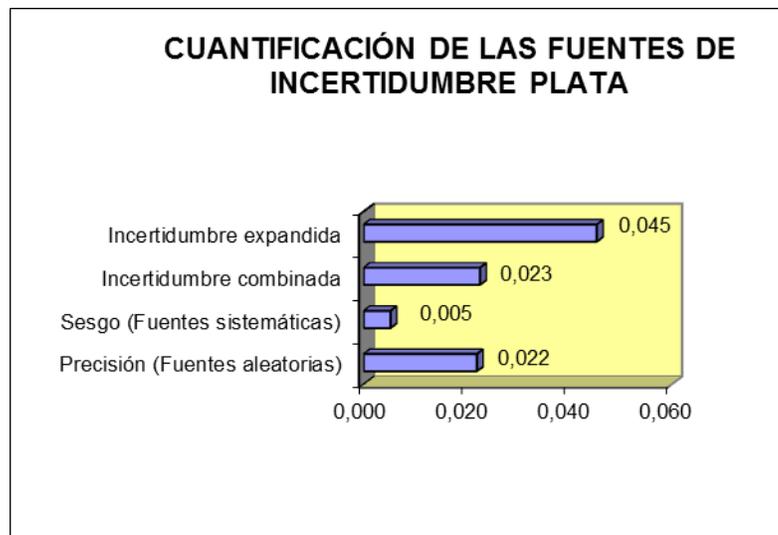


Figura D 13. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de plomo en aguas

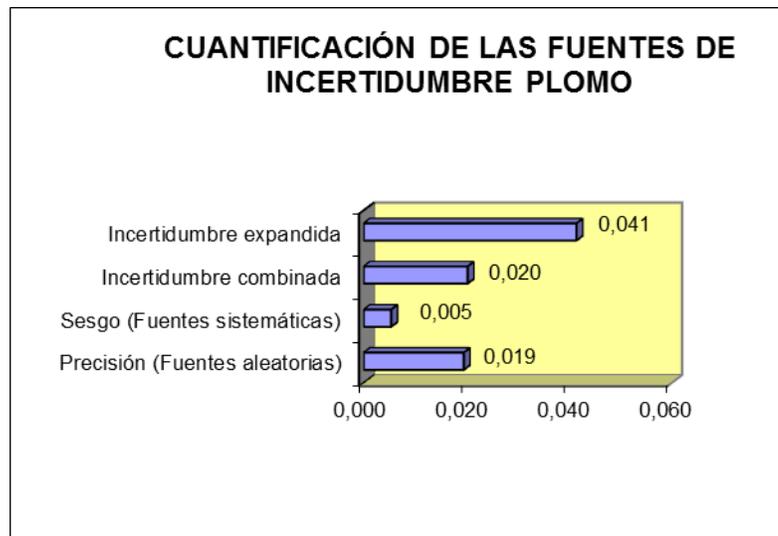


Figura D 14. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de potasio en aguas

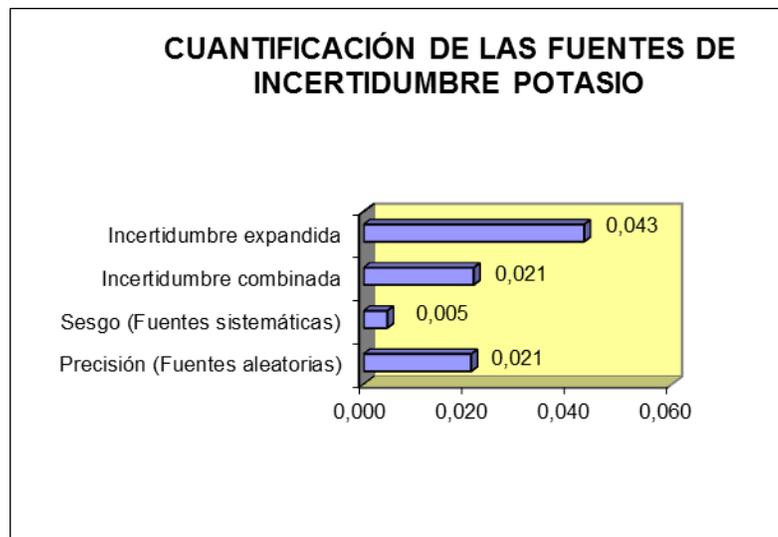


Figura D 15. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de sodio en aguas

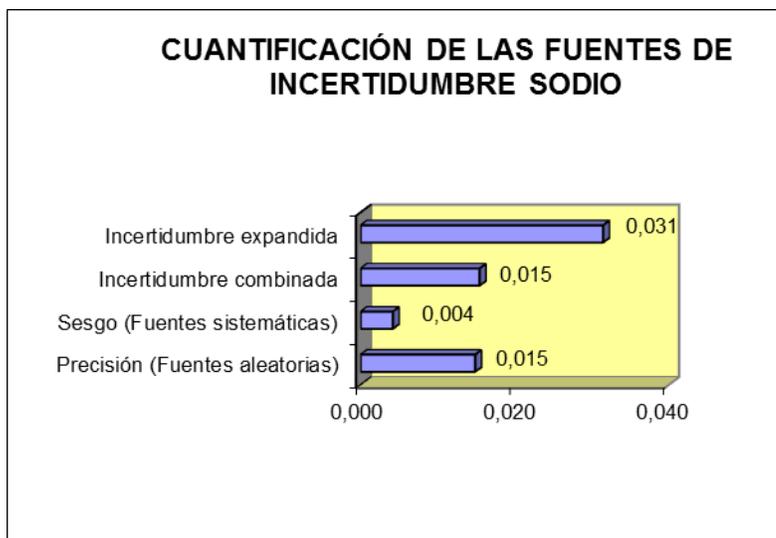
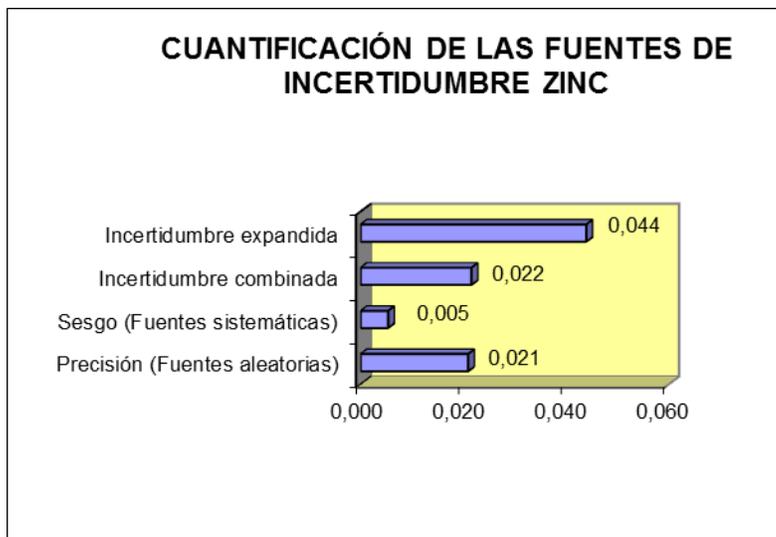


Figura D 16. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de zinc en aguas



ANEXO E: GRÁFICOS DE APOORTE DE INCERTIDUMBRE EN LA METODOLOGÍA GLOBAL EN LOS METALES VALIDADOS EN SUELOS

Figura E 1. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de aluminio en suelos

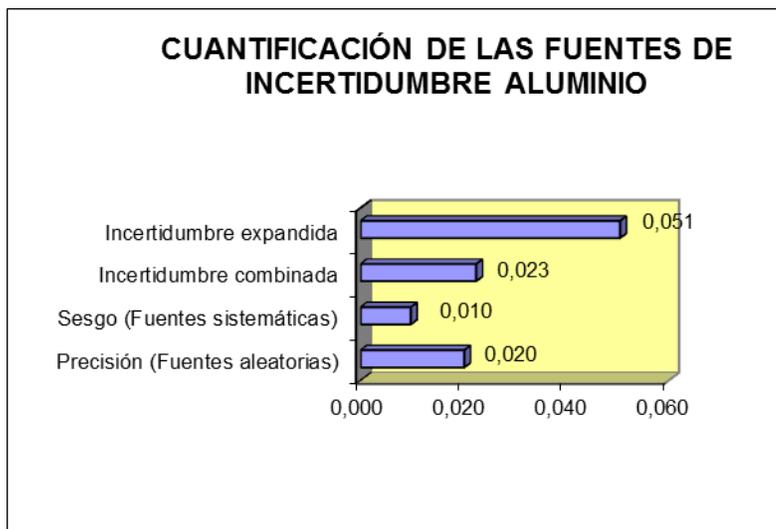


Figura E 2. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de bario en suelos

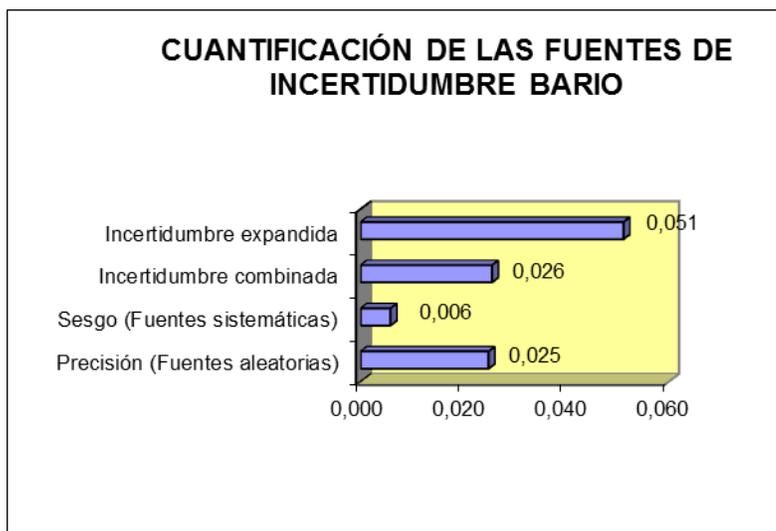


Figura E 3. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cadmio en suelos

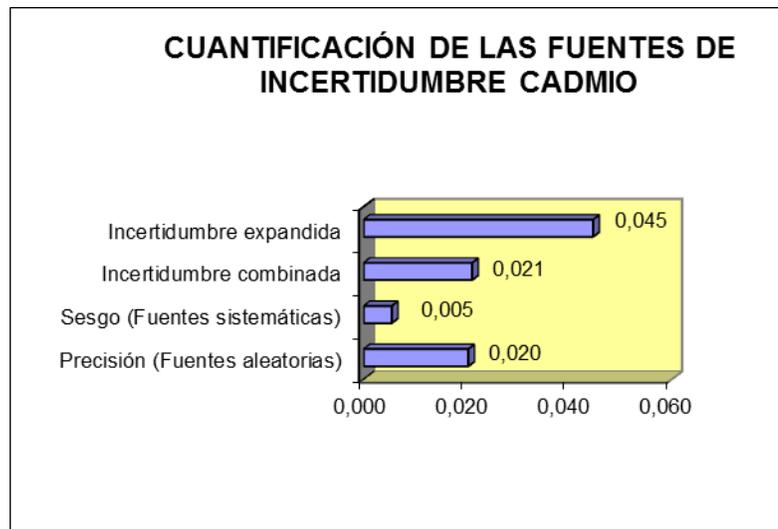


Figura E 4. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de calcio en suelos

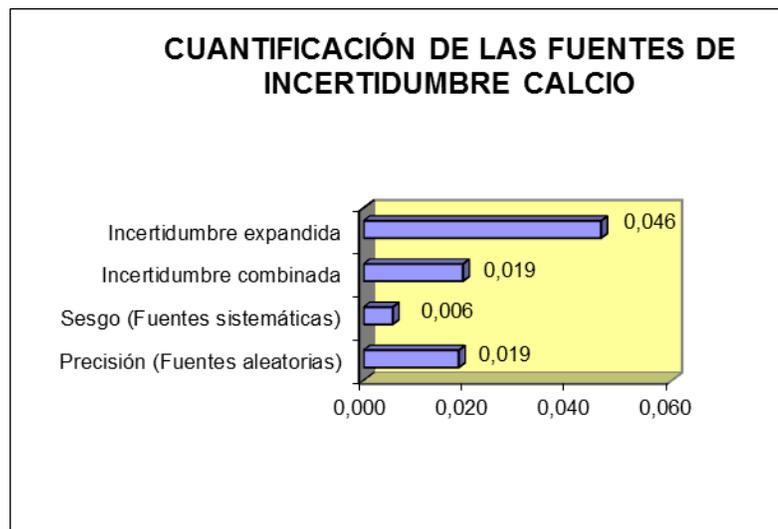


Figura E 5. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cobalto en suelos

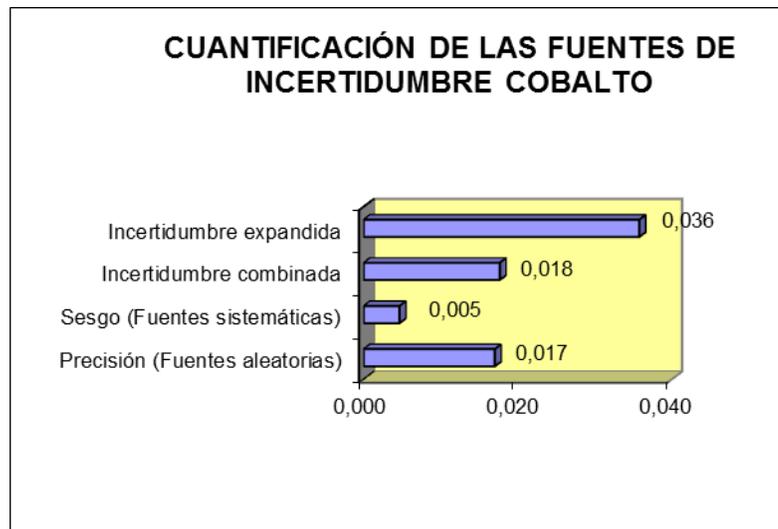


Figura E 6. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de cobre en suelos

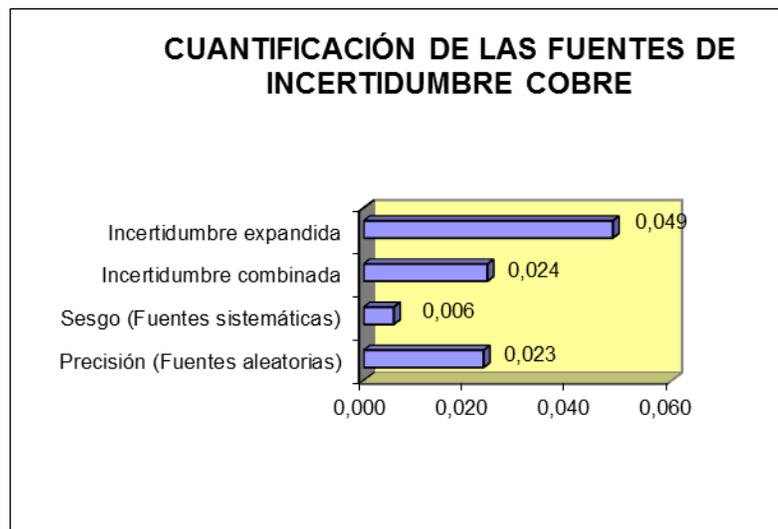


Figura E 7. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de estaño en suelos

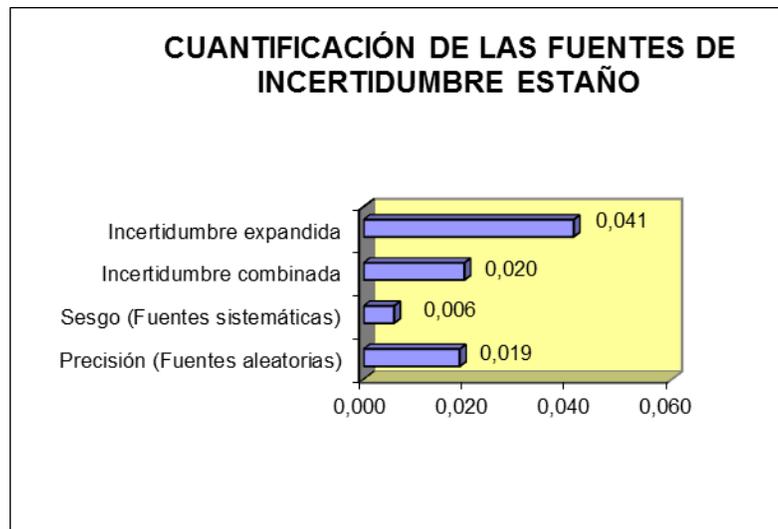


Figura E 8. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de hierro en suelos

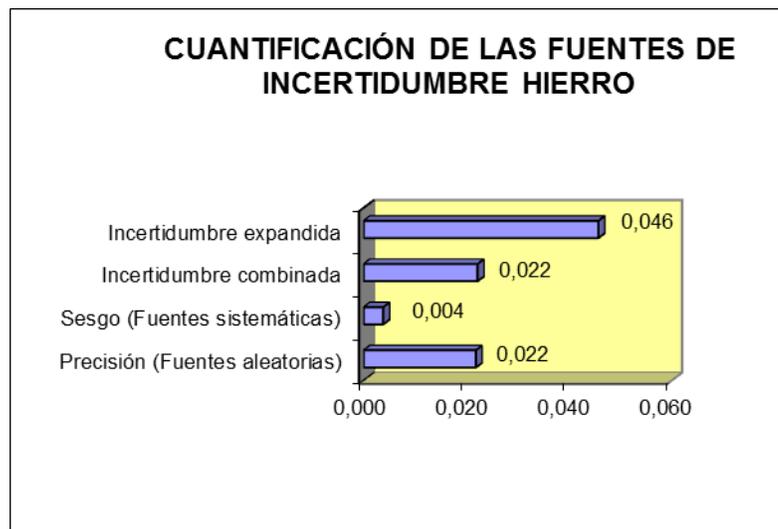


Figura E 9. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de magnesio en suelos

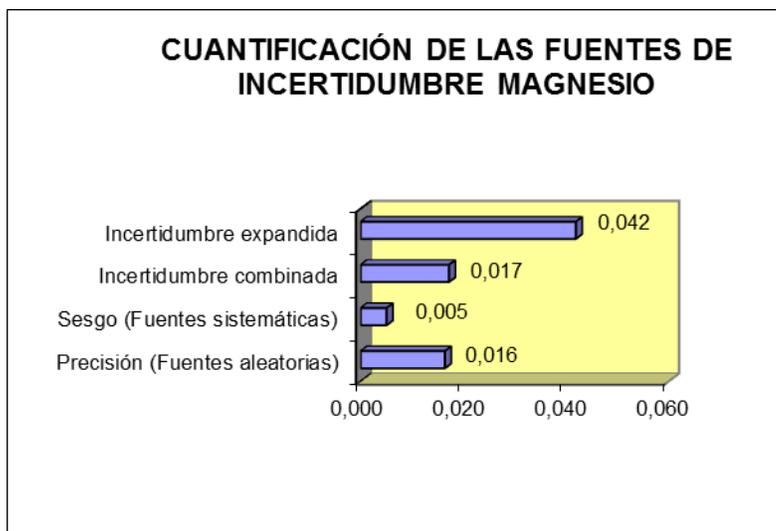


Figura E 10. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de manganeso en suelos

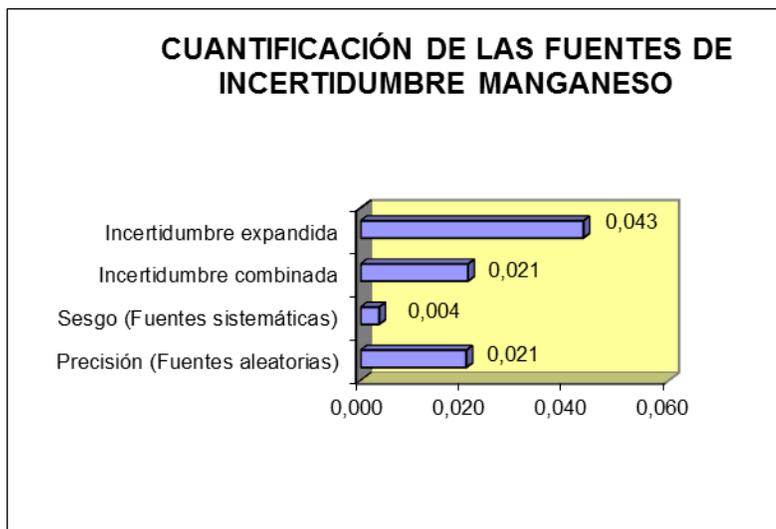


Figura E 11. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de níquel en suelos

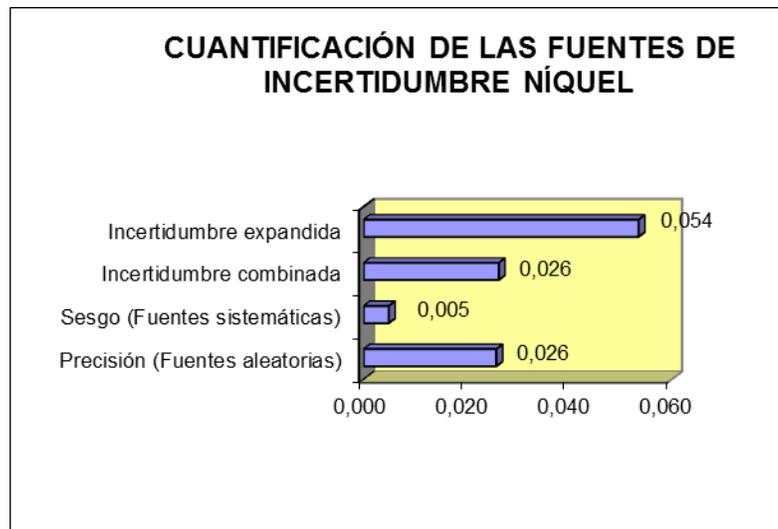


Figura E 12. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de plata en suelos

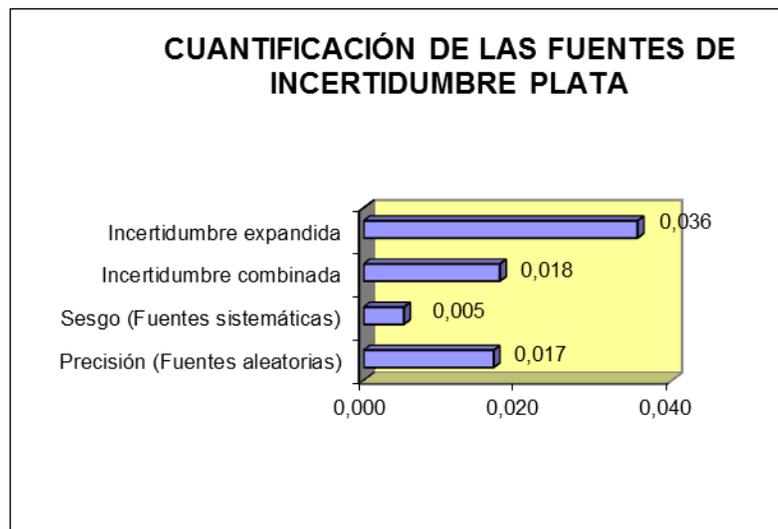


Figura E 13. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de plomo en suelos

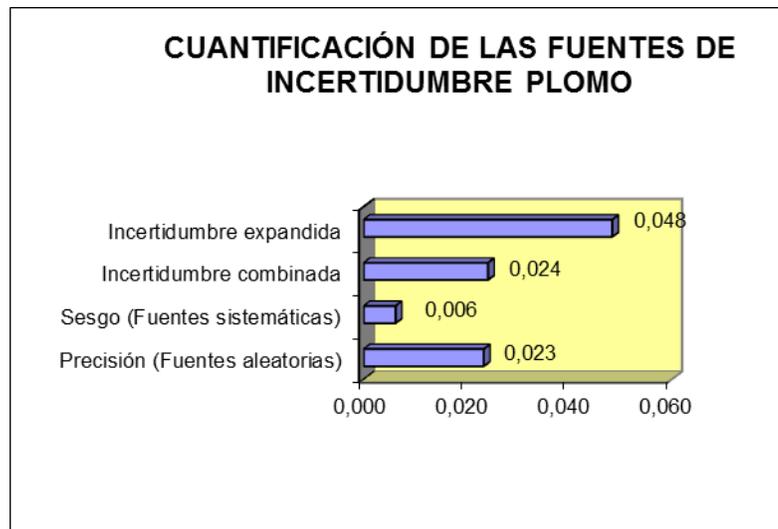


Figura E 14. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de potasio en suelos

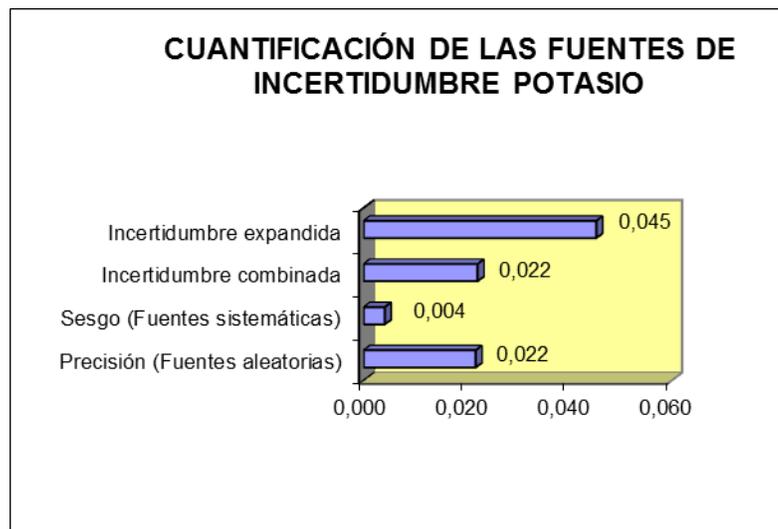


Figura E 15. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de sodio en suelos

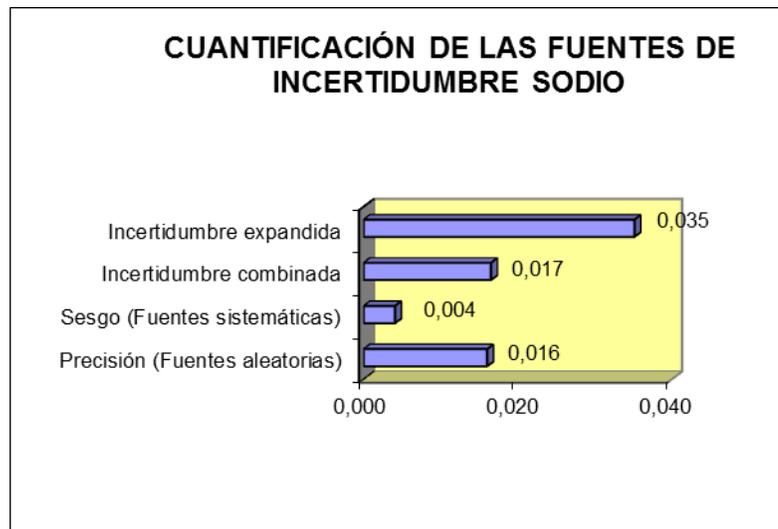
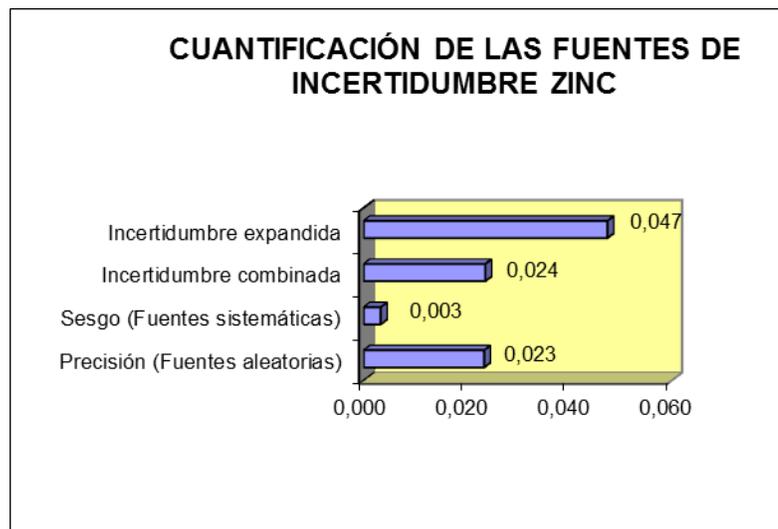


Figura E 16. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de zinc en suelos



ANEXO F: RESUMEN DE LA VALIDACIÓN

Tabla F1. Metodología utilizada en la determinación de metales en aguas y suelos

ANALISIS	MÉTODO	DIGESTIÓN		RANGO DE TRABAJO (ppm)	PATRÓN DE VERIFICACIÓN (ppm)	
	DETERMINACIÓN	AGUAS	SUELOS			
Al	SM 3111 D	SM 3030 E	EPA 3050 B	3.0 - 30	3,00	
Ba	SM 3111 D	SM 3030 E	EPA 3050 B	1.0 - 10.0	1,00	
Cd	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.1 - 1.0	0,10	
Ca	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.3 - 5.0	0,20	
Co	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.4 - 5.0	0,40	
Cu	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.2 - 5.0	0,20	
Sn	SM 3111 D	SM 3030 E	EPA 3050 B	10.0 - 50.0	10,00	
Fe	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.4 - 6.0	0,40	
Mg	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.05 - 1.40	0,05	
Mn	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.2 - 2.0	0,20	
Ni	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.4 - 5.0	0,40	
Ag	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.09 - 3.0	0,10	
Pb	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	1.0 - 10.0	1,00	
K	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.25 - 2.0	0,25	
Na	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.1 - 1.0	0,10	
Zn	SM 3111 B	SM 3030 E	EPA 3050 B	0.1 - 1.0	0,10	
ANALISIS	ESTANDAR DE CHEQUEO (ppm)	ABS. DEL ESTANDAR DE CHEQUEO		LONGITUD DE ONDA (nm)	FLOW SPOILER	LLAMA
Al	50,0	0,205		309,3	Si	OA
Ba	20,0	0,250		553,6	Si	OA
Cd	1,5	0,205		228,8	No	AA
Ca	4,0	0,205		422,7	No	AA
Co	7,0	0,205		240,7	No	AA
Cu	4,0	0,205		324,8	No	AA
Sn	150,0	0,205		286,3	Si	OA
Fe	5,0	0,205		248,3	No	AA
Mg	0,3	0,205		285,2	No	AA
Mn	2,5	0,205		279,5	No	AA
Ni	7,0	0,205		232,2	No	AA
Ag	2,5	0,205		328,1	No	AA
Pb	20,0	0,205		283,3	No	AA
K	2,0	0,205		766,5	No	AA
Na	0,5	0,210		589,0	No	AA
Zn	1,0	0,205		213,9	No	AA