



**ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO  
AMBIENTE**

**PROYECTO DE GRADO PARA LA  
OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA**

**DESARROLLO DE MÉTODOS QUÍMICOS POR  
ESPECTROFOTOMETRÍA Y TITULACIONES  
EN EL LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE**

**REALIZADO POR:**

**ALEXANDRA MAGALY LAMIÑA LUGUAÑA**

**Sangolquí – Ecuador**

**Junio, 2011**

Sangolquí, Junio del 2011

## **CERTIFICACIÓN**

Certificamos que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por la Srta. Alexandra Magaly Lamiña Luguaña, como requerimiento previo a la obtención del título de: INGENIERA GEÓGRAFA Y DEL MEDIO AMBIENTE.

El proyecto aquí descrito no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional.

---

Ing. Oliva Lucía Atiaga Franco

DIRECTORA

---

Ing. Paulina Valeria Guevara García

COORDIRECTORA

## **DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD**

Yo, Alexandra Magaly Lamiña Luguaña

DECLARO QUE:

El proyecto de grado titulado “**DESARROLLO DE MÉTODOS QUÍMICOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA Y TITULACIONES EN EL LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE**”, ha sido desarrollado con base a una investigación exhaustiva, respetando derechos intelectuales de terceros, conforme las citas que constan al pie de las páginas correspondientes, cuyas fuentes se incorporan en la bibliografía. Consecuentemente este trabajo es de mi autoría.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance científico del proyecto de grado en mención.

Sangolquí, junio de 2011

---

Alexandra Magaly Lamiña Luguaña

## **Agradecimiento**

Mis sinceros agradecimientos a las ingenieras Oliva Atiaga y Paulina Guevara por su valioso apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

## **Dedicatoria**

A mi familia.....

## **Resumen**

En el presente trabajo se desarrolló y validó los métodos analíticos empleados en el análisis titulométrico de alcalinidad, cloruros y dureza, así como los métodos espectrofotométricos para el análisis de fluoruros, nitrógeno amoniacal, cromo hexavalente, sulfuros, nitritos, y cianuros extensivos para aguas limpias y residuales.

La validación de los métodos analíticos se realizaron con el objetivo de cumplir con los requisitos de la norma ISO/IEC: 17025. Tomando como referencia, las Guías Eurachem: Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados y la Guía para la Determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos para la acreditación del Laboratorio de Medio Ambiente.

Para garantizar el proceso de validación, se determinaron los siguientes requisitos exigidos en la determinación de parámetros analíticos: rango de trabajo, linealidad del método, límite de detección, límite de cuantificación, precisión expresada en sus dos formas: repetibilidad y reproducibilidad, exactitud, incertidumbre y gráficos de control.

Se demostró mediante el diseño experimental, con la evaluación estadística de los resultados experimentales y teniendo como base los criterios de aceptación permitidos, que cada método analítico es específico, lineal y preciso en el intervalo de las concentraciones estudiadas.

De esta forma mediante los estudios realizados se establece que las características de desempeño analítico cumplen con los requisitos para la aplicación analítica propuesta, siendo confiables y repetibles para ser utilizados en la comprobación de las especificaciones de calidad.

## Summary

In this work was developed and validated analytical methods used in the titration of alkalinity, hardness and chlorides and in the spectrophotometric analysis of fluorides, ammonia nitrogen, nitride, hexavalent chromium, sulfides, nitrites and cyanide in water and waste water.

The validation of analytical methods has the objective to comply with the requirements specified in ISO / IEC: 17025. Using by reference Eurachem Guides: The Fitness for Purpose of Analytical Methods a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics Guide and Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Guide for the accreditation of Environment Laboratory.

For assure the validation process, this work includes the necessary requirements in the determination of the analytic parameters, such us: working range, method linearity, detection limit, quantification limit, precision which was expressed in its 2 forms: repeatability and reproducibility, exactness, uncertainty and control graphics.

It was demonstrated by through experimental design, with the statistical evaluation of the experimental data and having like base the allowed approaches of acceptance that each analytic method is specific, lineal and precise in the interval of studied concentrations.

For that reasons, states that the characteristics of analytic performing fulfill the requirements for the application analytic proposal, consequently, they are reliable and repeatable and may be used in the checking of the quality specifications.

## **Prólogo**

En los últimos años las mediciones que se realizan en el campo de la química de aguas han mostrado un rápido crecimiento atribuido principalmente a problemas relacionados con la contaminación ambiental, el tratamiento de aguas residuales y en general a un mayor compromiso por el mejoramiento en la calidad, siendo este último un factor clave en la competitividad de los mismos.

Como resultado de esta demanda organizaciones internacionales como EURACHEM, CITAC, IUPAC e ISO se han interesado en publicar normas y métodos a fin de realizar mediciones confiables.

Por ellos es importante que los laboratorios cuenten con procedimientos validados y acreditados por organizaciones reconocidas. Dentro de este marco, el objetivo del presente trabajo es validar una metodología analítica para la determinación de parámetros químicos por espectrofotometría y titulación en aguas limpias y residuales, con el fin de acreditar al laboratorio ante el Organismo Ecuatoriano de Acreditación.

Todos los métodos de análisis desarrollados en el presente documento son métodos oficiales, sin embargo, según la Norma ISO/IEC 17025, si un laboratorio desea aplicar un método, debe validarlo bajo sus propias condiciones de trabajo. Debido a que el correcto funcionamiento de estos métodos en el presente trabajo, no garantizará el mismo éxito en otro.





## ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO .....	1
INDICE DE TABLAS .....	4
INDICE DE FIGURAS .....	6
CAPÍTULO I.....	7
INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. OBJETIVOS.....	8
1.1.1. OBJETIVO GENERAL .....	8
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	8
1.1.3. METAS .....	8
CAPÍTULO II.....	9
MARCO TEÓRICO .....	9
2.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS .....	9
2.1.1. Condiciones y alcances en la validación .....	9
2.1.2. Parámetros estadísticos de validación .....	11
2.1.2.1. Rango de trabajo y linealidad .....	11
2.1.2.2. Límites de detección.....	15
2.1.2.3. Límites de cuantificación.....	16
2.1.2.4. Precisión (reproducibilidad y repetibilidad) .....	17
2.1.2.5. Incertidumbre en la medición .....	20
2.1.2.6. Exactitud.....	26
2.1.2.7. Gráficos de control .....	27
2.2. PARÁMETROS QUÍMICOS .....	31
2.2.1. ALCALINIDAD .....	31
2.2.1.1. Consideraciones generales.....	31
2.2.1.2. Desarrollo del método.....	32
2.2.1.3. Aplicabilidad ambiental.....	33
2.2.2. DUREZA .....	33
2.2.2.1. Consideraciones generales.....	33
2.2.2.2. Desarrollo del método.....	35
2.2.2.3. Aplicabilidad ambiental.....	36
2.2.3. CLORUROS .....	37
2.2.3.1. Consideraciones generales.....	37
2.2.3.2. Desarrollo del método.....	37
2.2.3.3. Aplicabilidad ambiental.....	39
2.2.4. FLUORUROS .....	40
2.2.4.1. Consideraciones generales.....	40
2.2.4.2. Desarrollo del método.....	40
2.2.4.3. Aplicabilidad ambiental.....	41
2.2.5. NITRÓGENO AMONIAICAL.....	42
2.2.5.1. Consideraciones generales.....	42
2.2.5.2. Desarrollo del método.....	43
2.2.5.3. Aplicabilidad ambiental.....	44
2.2.6. CROMO HEXAVALENTE.....	44
2.2.6.1. Consideraciones generales.....	44
2.2.6.2. Desarrollo del método.....	46
2.2.6.3. Aplicabilidad ambiental.....	47
2.2.7. SULFUROS .....	47

2.2.7.1.	Consideraciones generales.....	47
2.2.7.2.	Desarrollo del método.....	48
2.2.7.3.	Aplicabilidad ambiental.....	49
2.2.8.	NITRITOS .....	50
2.2.8.1.	Consideraciones generales.....	50
2.2.8.2.	Desarrollo del método.....	50
2.2.8.3.	Aplicabilidad ambiental.....	52
2.2.9.	CIANUROS .....	53
2.2.9.1.	Consideraciones generales.....	53
2.2.9.2.	Desarrollo del método.....	53
2.2.9.3.	Aplicabilidad ambiental.....	54
CAPÍTULO III .....		56
DATOS EXPERIMENTALES.....		56
3.1	ALCALINIDAD .....	56
3.2	DUREZA.....	57
3.3	CLORUROS.....	57
3.4	FLUORUROS .....	58
3.5	NITRÓGENO AMONIACAL .....	59
3.6	CROMO HEXAVALENTE.....	60
3.7	SULFUROS .....	61
3.8	NITRITOS.....	62
3.9	CIANUROS .....	63
CAPÍTULO IV .....		64
CÁLCULOS DE VALIDACIÓN.....		64
4.1	ALCALINIDAD .....	64
4.1.1	Rango de Trabajo.....	64
4.1.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	64
4.1.3	Linealidad del procedimiento.....	66
4.1.4	Límites de detección y de cuantificación .....	68
4.1.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	69
4.1.6	Determinación de la Incertidumbre del método .....	71
4.1.7	Cálculo del porcentaje de recuperación.....	77
4.1.8	Cálculo de la Exactitud.....	77
4.1.9	Elaboración de los Gráficos de Control .....	78
4.2	DUREZA.....	79
4.2.1	Rango de Trabajo.....	79
4.2.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	79
4.2.3	Linealidad del procedimiento.....	80
4.2.4	Límites de detección y de cuantificación .....	81
4.2.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	81
4.2.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	81
4.2.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	85
4.3	CLORUROS.....	85
4.3.1	Rango de Trabajo .....	85
4.3.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	85
4.3.3	Linealidad del procedimiento.....	87
4.3.4	Límites de detección y de cuantificación .....	87
4.3.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	88
4.3.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	88
4.3.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	92
4.4	FLUORUROS .....	93
4.4.1	Rango de Trabajo .....	93
4.4.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	93

4.4.3	Linealidad del procedimiento.....	95
4.4.4	Límites de detección y de cuantificación .....	95
4.4.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	95
4.4.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	96
4.4.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	99
4.5	<b>NITRÓGENO AMONIACAL</b> .....	100
4.5.1	Rango de Trabajo .....	100
4.5.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	100
4.5.3	Linealidad del procedimiento.....	101
4.5.4	Límites de detección y de cuantificación .....	101
4.5.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	102
4.5.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	102
4.5.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	105
4.6	<b>CROMO HEXAVALENTE</b> .....	106
4.6.1	Rango de Trabajo .....	106
4.6.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	106
4.6.3	Linealidad del procedimiento.....	107
4.6.4	Límites de detección y de cuantificación .....	108
4.6.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	108
4.6.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	108
4.6.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	112
4.7	<b>SULFUROS</b> .....	112
4.7.1	Rango de Trabajo .....	112
4.7.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	112
4.7.3	Linealidad del procedimiento.....	114
4.7.4	Límites de detección y de cuantificación .....	114
4.7.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	114
4.7.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	115
4.7.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	121
4.8	<b>NITRITOS</b> .....	121
4.8.1	Rango de Trabajo .....	121
4.8.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	121
4.8.3	Linealidad del procedimiento.....	122
4.8.4	Límites de detección y de cuantificación .....	123
4.8.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	123
4.8.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	123
4.8.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	129
4.9	<b>CIANUROS</b> .....	129
4.9.1	Rango de Trabajo .....	129
4.9.2	Tratamiento de los datos experimentales .....	129
4.9.3	Linealidad del procedimiento.....	130
4.9.4	Límites de detección y de cuantificación .....	131
4.9.5	Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad) .....	131
4.9.6	Determinación de la Incertidumbre del Método.....	131
4.9.7	Porcentaje de recuperación y la exactitud .....	137
	<b>CAPÍTULO V</b> .....	138
	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	138
5.1	<b>ALCALINIDAD</b> .....	138
5.2	<b>DUREZA</b> .....	139
5.3	<b>CLORUROS</b> .....	140
5.4	<b>FLUORUROS</b> .....	140
5.5	<b>NITRÓGENO AMONIACAL</b> .....	141
5.6	<b>CROMO HEXAVALENTE</b> .....	142

5.7	SULFUROS .....	143
5.8	NITRITOS.....	143
5.9	CIANUROS .....	144
	CAPÍTULO VI.....	146
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	146
6.1	CONCLUSIONES.....	146
6.2	RECOMENDACIONES .....	147
	GLOSARIO.....	149
	ANEXOS.....	154
	ANEXO 1: TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL SECUNDARIA.....	154
	ANEXO 2: HOJAS DE VALIDACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTO ANALITICOS .....	156
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	166

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Análisis para las observaciones diarias.....	18
Tabla 2.2.	Ejemplo de análisis simple de la varianza ANOVA .....	18
Tabla 2.3	Cationes que causan dureza con sus aniones asociados .....	34
Tabla 2.4.	Formas de Nitrógeno.....	42
Tabla 2.5.	Estados de valencia del cromo .....	45
Tabla 3.1.	Volúmenes de HCl 0,02N gastados para soluciones de diferente concentración .....	56
Tabla 3.2.	Volúmenes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02N gastados para soluciones de diferente concentración .....	56
Tabla 3.3.	Volúmenes de solución EDTA gastados para soluciones de diferente concentración .....	57
Tabla 3.4.	Volúmenes de solución AgNO <sub>3</sub> gastados para soluciones de diferente concentración .....	57
Tabla 3.5.	Valores de absorbancia para soluciones de Fluoruros de diferente concentración .....	58
Tabla 3.6.	Valores de absorbancia para soluciones de NH <sub>3</sub> -N de diferente concentración .....	59
Tabla 3.7.	Valores de absorbancia para soluciones de Cr <sup>6+</sup> de diferente concentración .....	60
Tabla 3.8.	Valores de absorbancia para soluciones de S <sup>2-</sup> de diferente concentración .....	61
Tabla 3.9.	Valores de absorbancia para soluciones de NO <sub>2</sub> -N de diferente concentración .....	62
Tabla 3.10.	Valores de absorbancia para soluciones de CN <sup>-</sup> de diferente concentración .....	63
Tabla 4.1.	Concentraciones diarias de Alcalinidad (mg/L de CaCO <sub>3</sub> ).....	65
Tabla 4.2.	Promedio de concentraciones de Alcalinidad (mg/L de CaCO <sub>3</sub> ).....	66
Tabla 4.3.	Valores para determinar la curva de ajuste. Método Alcalinidad. ....	66
Tabla 4.5.	Resultados de la regresión lineal. Método Alcalinidad. ....	68
Tabla 4.6.	Análisis para una concentración teórica de 100mg/L, Alcalinidad .....	69
Tabla 4.7.	Análisis ANOVA para una concentración teórica de 100 <sub>mg/L</sub> . Alcalinidad .....	69
Tabla 4.8.	Resultados ANOVA para una concentración teórica de 100mg/L. Alcalinidad.....	70
Tabla 4.9.	Valores de Precisión ( <i>S<sub>r</sub></i> , <i>S<sub>R</sub></i> , % <i>CV<sub>R</sub></i> , % <i>CV<sub>r</sub></i> ). Método Alcalinidad.....	71
Tabla 4.10.	Valores de exactitud del equipo y su deriva. Alcalinidad .....	72
Tabla 4.11.	Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	75
Tabla 4.12.	Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Alcalinidad .....	75
Tabla 4.13.	Incertidumbre estándar para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad.....	76
Tabla 4.14.	Incertidumbre absoluta para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad.....	76
Tabla 4.15.	Incertidumbre relativa para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad .....	77
Tabla 4.16.	Valores de porcentaje de recuperación % <i>R</i> . Alcalinidad .....	77
Tabla 4.17.	Valores de %Error exactitud. Alcalinidad.....	78
Tabla 4.18.	Valores para la construcción de los gráficos de control. ....	78
Tabla 4.19.	Concentraciones diarias de Dureza (mg/L de CaCO <sub>3</sub> ) .....	80
Tabla 4.20.	Resultados de la regresión lineal. Dureza.....	81

Tabla 4.21. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ) para Dureza.....	81
Tabla 4.22. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Dureza.....	82
Tabla 4.23. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	83
Tabla 4.24. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Dureza .....	84
Tabla 4.25. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Método dureza .....	84
Tabla 4.26. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Dureza .....	84
Tabla 4.27. Porcentaje de recuperación y exactitud. Método dureza .....	85
Tabla 4.28. Concentraciones diarias de Cloruros (mg/L de Cl).....	87
Tabla 4.29. Resultados de la regresión lineal. Cloruros .....	87
Tabla 4.30. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ). Método Cloruros .....	88
Tabla 4.31. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Cloruros .....	88
Tabla 4.32. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	91
Tabla 4.33. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Cloruros.....	91
Tabla 4.34. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Cloruros .....	92
Tabla 4.35. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Cloruros .....	92
Tabla 4.36. Porcentaje de recuperación y exactitud. Método cloruros.....	92
Tabla 4.37. Valores de concentración de Fluoruros para diferentes valores de absorbancia.....	93
Tabla 4.38. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de fluoruros ..	94
Tabla 4.39. Resultados de la regresión lineal. Fluoruros .....	95
Tabla 4.40. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ) . Método Fluoruros.....	95
Tabla 4.41. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Fluoruros.....	96
Tabla 4.42. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	98
Tabla 4.43. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Fluoruros .....	98
Tabla 4.44. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Fluoruros.....	99
Tabla 4.45. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Fluoruros ....	99
Tabla 4.46. Valores de porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de Fluoruros.....	99
Tabla 4.47. Valores de concentración de $\text{NH}_3\text{-N}$ para diferentes valores de absorbancia .....	100
Tabla 4.48. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de $\text{NH}_3\text{-N}$ ....	101
Tabla 4.49. Resultados de la regresión lineal. $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	101
Tabla 4.50. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ). Método $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	102
Tabla 4.51. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	102
Tabla 4.52. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	104
Tabla 4.53. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	105
Tabla 4.54. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	105
Tabla 4.55. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. $\text{NH}_3\text{-N}$ ....	105
Tabla 4.56. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de $\text{NH}_3\text{-N}$ .....	106
Tabla 4.57. Valores de concentración de $\text{Cr}^{6+}$ para diferentes valores de absorbancia.....	106
Tabla 4.58. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de $\text{Cr}^{6+}$ .....	107
Tabla 4.59. Resultados de la regresión lineal. $\text{Cr}^{6+}$ .....	107
Tabla 4.60. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ). Método $\text{Cr}^{6+}$ .....	108
Tabla 4.61. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de $\text{Cr}^{6+}$ .....	109
Tabla 4.62. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	111
Tabla 4.63. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. $\text{Cr}^{6+}$ .....	111
Tabla 4.64. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. $\text{Cr}^{6+}$ .....	111
Tabla 4.65. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. $\text{Cr}^{6+}$ .....	112
Tabla 4.66. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de $\text{Cr}^{6+}$ .....	112
Tabla 4.67. Valores de concentración de sulfuros para diferentes valores de absorbancia .....	113
Tabla 4.68. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de $\text{S}^{2-}$ .....	113
Tabla 4.69. Resultados de la regresión lineal. Sulfuros ( $\mu\text{g/L}$ ).....	114
Tabla 4.70. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , $\%CV_R$ , $\%CV_r$ ). Método Sulfuros .....	114
Tabla 4.71. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Sulfuros .....	115
Tabla 4.72. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	119
Tabla 4.73. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. $\text{S}^{2-}$ .....	120
Tabla 4.74. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. $\text{S}^{2-}$ .....	120
Tabla 4.75. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. $\text{S}^{2-}$ .....	120
Tabla 4.76. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de $\text{S}^{2-}$ .....	121
Tabla 4.77. Valores de concentración de $\text{NO}_2\text{-N}$ para diferentes valores de absorbancia.....	121

Tabla 4.78. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de NO <sub>2</sub> -N....	122
Tabla 4.79. Resultados de la regresión lineal. Nitritos .....	123
Tabla 4.80. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , % $CV_R$ , % $CV_r$ ). Método Nitritos .....	123
Tabla 4.81. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Nitritos .....	124
Tabla 4.82. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	128
Tabla 4.83. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. NO <sub>2</sub> N.....	128
Tabla 4.84. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. NO <sub>2</sub> N.....	128
Tabla 4.85. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. NO <sub>2</sub> N .....	129
Tabla 4.86. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones. NO <sub>2</sub> N .....	129
Tabla 4.87. Valores de concentración de CN <sup>-</sup> para diferentes valores de absorbancia .....	130
Tabla 4.88. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de CN <sup>-</sup> .....	130
Tabla 4.89. Resultados de la regresión lineal. CN <sup>-</sup> .....	131
Tabla 4.90. Valores de Precisión ( $S_r$ , $S_R$ , % $CV_R$ , % $CV_r$ ). Método Cianuros .....	131
Tabla 4.91. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Cianuros .....	132
Tabla 4.92. Valores de incertidumbre del material volumétrico.....	136
Tabla 4.93. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. CN <sup>-</sup> .....	136
Tabla 4.94. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. CN <sup>-</sup> .....	136
Tabla 4.95. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. CN <sup>-</sup> .....	137
Tabla 4.96. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de Cianuros .....	137

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Elección, desarrollo y evaluación de métodos. Guía EURACHEM .....	10
Figura 2.2. Distribución normal .....	21
Figura 2.3. Distribución rectangular uniforme .....	22
Figura 2.4. Distribución triangular.....	22
Figura 2.5. Distribución Normal y gráfico de control .....	30
Figura 2.6. Patrones no aleatorios en los gráficos de control.....	29
Figura 2.7. Esquema general de validación de un método analítico.....	30
Figura 2.8. Configuración EDTA .....	35
Figura 2.9. Reacción del Cr <sup>6+</sup> con la Difenilcarbácida .....	46
Figura 4.1. Grafico de control para un estándar de 100mg/L, parámetro Alcalinidad. ....	79
Figura 4.2. Absorbancia vs concentración para Fluoruros. Lectura 1. Día 1.....	93

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

La validación de métodos químicos es uno de los procedimientos analíticos mundialmente reconocidos como parte fundamental del sistema completo de garantía de calidad en la química analítica.

La validación de métodos emplea un conjunto de ensayos que comprueban todas las hipótesis en las que se basa el método analítico pretendido, estableciendo y documentando sus características de rendimiento y demostrando así, si dicho método es adecuado para un propósito analítico particular.

El presente trabajo tiene la finalidad de validar una metodología analítica para la determinación química de analitos, como son: alcalinidad, dureza, cloruros, fluoruros, nitrógeno amoniacal, sulfuros, nitritos, cromo hexavalente y cianuros, en aguas limpias y residuales. Con el propósito de garantizar la aptitud del método analítico y asegurando que se utilicen correctamente los métodos estándares validados, cumpliendo con los estándares de calidad establecidos en la Norma Internacional ISO/IEC 17025.



## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y validar una metodología analítica para la determinación de parámetros químicos en aguas limpias y residuales con el propósito de cumplir con los estándares de competencia técnica y confiabilidad de los resultados requeridos por la Norma ISO/IEC 17025.

### 1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar los métodos de ensayo para el análisis de los parámetros químicos en aguas limpias y residuales.
- Validar la metodología analítica seleccionada en el análisis de los parámetros químicos.
- Elaborar gráficos de control.

### 1.1.3. METAS

- Desarrollar los métodos de ensayo para los siguientes parámetros químicos en aguas limpias y residuales:
  - Alcalinidad
  - Cloruros  $\text{Cl}^-$
  - Dureza
  - Fluoruros
  - Nitrógeno Amoniacal  $\text{NH}_3$
  - Cromo Hexavalente  $\text{Cr}^{6+}$
  - Nitritos  $\text{NO}_2^-$
  - Sulfuros
  - Cianuro  $\text{CN}^-$
- Documentar los procedimientos analíticos realizados con los formatos citados en el Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente, los cuales establecen:
  - Hoja de validación para cada parámetro químico
  - Procedimiento técnico interno para cada parámetro químico

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS**

La validación de un método analítico es un procedimiento técnico estadístico que permite comprobar la aptitud de un método de ensayo particular, garantizando la confiabilidad de los resultados en el laboratorio. Es decir la validación evalúa el desempeño del método y prueba el sistema de calidad y la competencia técnica del laboratorio, para producir datos válidos, fiables y repetibles.

##### **2.1.1. Condiciones y alcances en la validación**

Con el objetivo de demostrar la validez de un método analítico es preciso reconocer con qué tipo de método de ensayo se va a trabajar para determinar los diferentes parámetros estadísticos. Dentro del cual encontramos los siguientes casos con sus respectivas medidas de validación:

Caso 1. Métodos Normalizados.- Para demostrar que un método normalizado es adecuado para la aplicación es preciso determinar mediante estudios de laboratorio sus características de funcionamiento (parámetros), que pueden incluir: Veracidad / Trazabilidad, Selectividad / Especificidad, Linealidad / Función respuesta, Límite de detección, Límite de cuantificación, Robustez, Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad), Exactitud, Incertidumbre, Intervalo de trabajo y Gráficos de control.

Caso 2. Modificación de un método normalizado.- Se recomiendan los siguientes parámetros: Rango de trabajo y linealidad, Límites de detección y cuantificación,

Precisión (repetibilidad y reproducibilidad), Incertidumbre y Exactitud. Pueden incluir ciertos parámetros del caso 1, si a juicio profesional es de esperarse un posible efecto debido a una modificación del método de ensayo.

Caso 3. Método Interno.- Ya que no existen indicaciones concretas para validar un procedimiento interno, se deben elegir los parámetros de validación del caso 1 y 2 a criterio profesional y de acuerdo a la necesidad del método.

Para que el proceso de validación sea confiable ante cualquier Organismo Internacional, Regional y Nacional, los diseños deben ajustarse a guías o documentos técnicos emitidos por Instituciones, Comités o publicaciones reconocidas. Las guías de EURACHEM y de IUPAC consideran varios aspectos que en general pueden presentarse en un laboratorio de ensayo, figura 2.1.

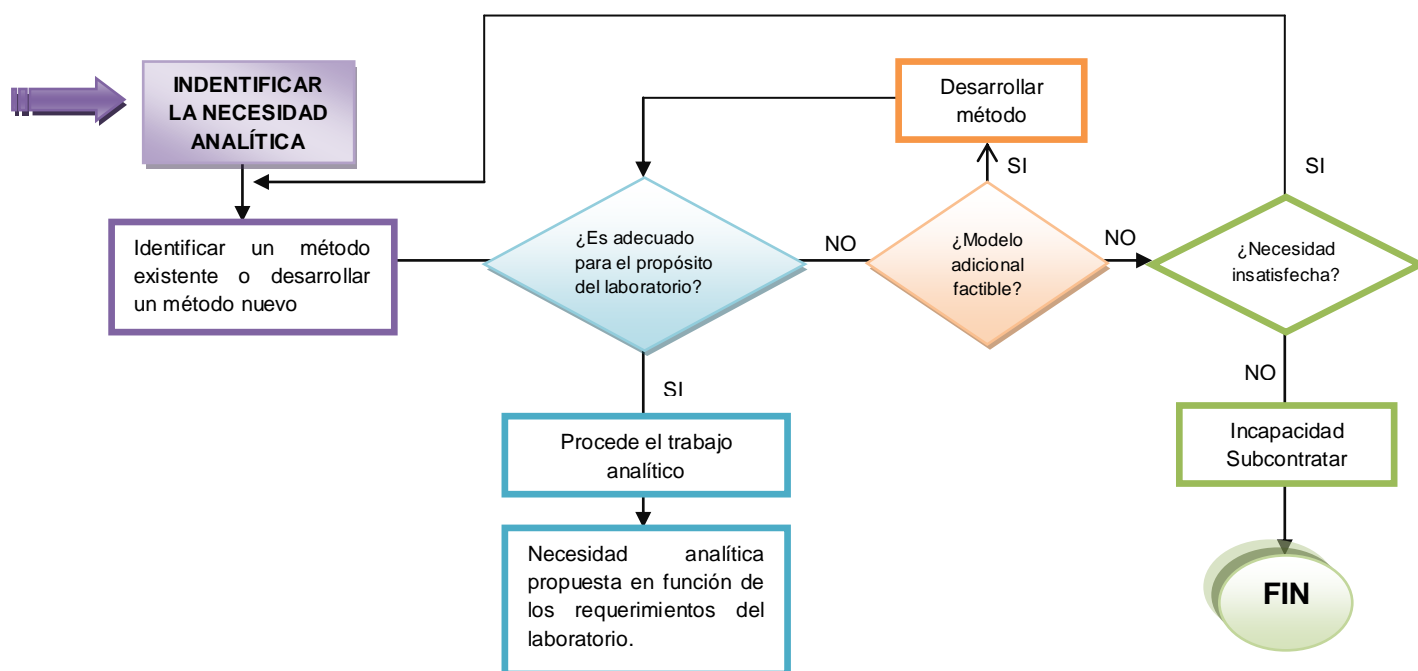


Figura 2.1. Elección, desarrollo y evaluación de métodos. Guía EURACHEM

## 2.1.2. Parámetros estadísticos de validación

### 2.1.2.1. Rango de trabajo y linealidad

La determinación del rango de trabajo y la linealidad son también importantes a la hora de planificar la comprobación de los métodos de ensayo.

Se debe determinar un rango de trabajo dentro del cual exista una respuesta lineal proporcional a la lectura del analito y podrá coincidir entre el Límite de Cuantificación y el valor asignado al mayor patrón utilizado. Sin embargo su determinación se basa en función al establecido de acuerdo a cada método analítico correspondiente.

La linealidad en los análisis se conoce también como la proporcionalidad de los resultados de la concentración del analito. En general, para comprobar la linealidad se requiere de al menos 5 estándares en el método analítico.

“Los cálculos de la regresión suelen ser insuficientes para demostrar la linealidad del gráfico de calibración, y en general de cualquier tipo de ajuste.

La relación entre la respuesta del instrumento y la concentración no tiene que ser necesariamente lineal para que el método analítico sea efectivo, pero la curva de calibración debe ser repetible de un día a otro”.<sup>1</sup>

- **Regresión por mínimos cuadrados**

El método estadístico para encontrar la mejor recta de ajuste a una serie de datos experimentales es llamado regresión o ajuste de mínimos cuadrados. Con este método se determina los coeficientes “*b*” y “*m*” (constantes) del modelo lineal de la ecuación, empleada para la validación de los métodos analíticos:

$$y = mx + b \quad (1)$$

Igualmente si no es conocida de antemano la concentración cero del analito, es necesaria realizar la regresión.

---

<sup>1</sup> Crubellati, Ricardo & Di Risio, Cecilia, *Aspectos Prácticos de Validación e Incertidumbre en Medidas Químicas*, Tomo 1, 1ª. Edición, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Buenos Aires 2009.

El término “**b**” indica la magnitud de la concentración medida del blanco o el sesgo constante, mientras que “**m**” es la pendiente de la recta de calibrado e indica la sensibilidad, “**x**” son las concentraciones medidas, “**y**” son las concentraciones teóricas.

Para el modelo de la ecuación (1) los coeficientes pueden ser calculados de la siguiente manera:

$$m = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad m, \text{ es la pendiente} \quad (2)$$

$$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n} \quad b, \text{ coordenada de origen} \quad (3)$$

**n**, representa al número de concentraciones teóricas dentro del rango de trabajo.

La calidad del ajuste se evalúa prediciendo el valor de la concentración medida, con los valores de “**y**” corregidos, para los distintos estándares a través del modelo utilizado (ecuación 1).

$$\hat{y} = b + mx \quad \hat{y}, \text{ coordenada “y” corregida} \quad (4)$$

Las diferencias entre las “**y**” observadas (concentraciones teóricas) y las corregidas “**y**” se denominan residuos. A partir de estos valores se calcula:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad S_y, \text{ desviación estándar residual} \quad (5)$$

También se la conoce como “**S<sub>y/x</sub>**” desviación estándar de “**y**” respecto a “**x**” (J.C.&J.N. Miller, 1993) y tiene unidades correspondientes a la “**y**” observada.

Es importante conocer las limitaciones del método de mínimos cuadrados. En las ecuaciones anteriores fueron realizadas algunas suposiciones. Estas

no siempre se cumplen en un problema de química analítica, por lo que debemos estar atentos. Las suposiciones que se realizan son:

- a. La incertidumbre en la concentración teórica es despreciable frente a la desviación estándar de la concentración medida. Para ello la primera debe ser preparada con una precisión superior a la de la medición de ésta última.
- b. Todas las medidas son estadísticamente independientes unas de otras. Cualquier tendencia de las concentraciones a través del tiempo (derivadas de la línea de base o contaminaciones secuenciales) invalida el calibrado.
- c. Todas las medidas tienen igual desviación estándar, la cual no depende del valor de la concentración teórica, por lo tanto las concentraciones altas tendrán igual desviación estándar que las pequeñas. Esta suposición es particularmente discutible si se trabaja en un amplio intervalo de concentraciones.  
Si no se cumple, es necesario utilizar un método de calibración ponderado por las desviaciones estándar de las medidas.
- d. Las medidas están normalmente distribuidas. En general, el error en una medida analítica es una suma de errores independientes provenientes de distintas partes del instrumento. Aunque el error de cada fuente individual no sea normalmente distribuido, la suma de esas contribuciones, producirá una distribución normal.

La suposición “c” es la más débil, porque en general a bajas concentraciones, la precisión de las medidas empeora. Una buena aproximación puede realizarse restringiendo el intervalo en el cual se realiza la curva de calibración, de manera que la precisión sea constante. Si no se desea disminuir el rango lineal, se debe hacer una regresión ponderada.

La ecuación (1) se usa para calcular la concentración de una muestra incógnita:

$$\hat{x} = \frac{y-b}{m} \quad \hat{x} \text{ , coordenada “x” corregida} \quad (6)$$

La desviación estándar (error estándar) de la pendiente  $S_m$ :

$$S_m = \frac{S_y}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

La desviación estándar (error estándar) de la ordenada al origen es:

$$S_b = S_m \sqrt{\frac{\sum x^2}{n}} \quad S_b, \text{ de la coordenada de origen "b"} \quad (8)$$

La curva de calibrado se utiliza para predecir la concentración del analito en muestras incógnita. La desviación estándar de los resultados analíticos " $S_x$ " predichos por la curva de calibración es:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x - \hat{x})^2}{n-2}} \quad S_{xy}, \text{ desviación estándar "x" respecto a "y"} \quad (9)$$

Una parte importante de la tarea de validación del método analítico es determinar el intervalo de concentraciones para el cual el modelo lineal es válido. Una manera de verificar la validez del modelo lineal es mediante el cálculo del coeficiente de correlación " $r$ ":

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}} \quad (10)$$

Comprobando su linealidad con un coeficiente de determinación ( $R^2 \geq 0,995$ )<sup>2</sup>, es decir se obtendrá un coeficiente de correlación ( $r \geq 0,997$ ).

El coeficiente de correlación se encuentra en un rango [1;-1] en el caso de que las variables estén perfectamente correlacionadas, pero no debe mal interpretarse puesto que un coeficiente de correlación de 1, no necesariamente significa que la linealidad sea buena, sino que el numerador y el denominador de la expresión anterior se cancelan mutuamente.

<sup>2</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros. Publicación office American Public health Association, 20<sup>th</sup> Ed, U.S.A. 1998 pág. 1-7.

### 2.1.2.2. Límites de detección

El límite de detección (LD) se define normalmente como la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada e identificada con un grado de fiabilidad por un método analítico determinado.

La IUPAC lo señala como la concentración de analito que puede diferenciarse estadísticamente de un blanco analítico y aconseja que el límite de detección deba estimarse de forma rigurosa, tal como se describe en el documento IUPAC 1995<sup>3</sup>, resaltando que su cálculo debe contemplar la totalidad del proceso analítico de validación.

Para determinar el límite de detección “ $y_{LD}$ ”, IUPAC define que:

$$y_{LD} = \bar{y}_B + k \cdot \sigma \quad (11)$$

Donde “ $\bar{y}_B$ ” son el promedio de los blancos, “ $k$ ” es un valor que se elige de acuerdo al nivel de confianza que se desee, generalmente es 3 y “ $\sigma$ ” la desviación típica.

Si no se conoce la desviación “ $\sigma$ ” y debe estimarse a partir de la recta de calibración, puede reemplazarse por su correspondiente estimación “ $Sb$ ”. De la misma forma los valores de “ $k$ ”, basados en distribuciones normales deben ser reemplazados por los correspondientes valores “ $t$ ” de una distribución t-Student con “ $n$ ” grados de libertad.

La concentración del límite de detección es una función de “ $y_{LD}$ ”, donde “ $b=0$ ” y por lo tanto:

$$x_{LD} = \frac{y}{m} = \frac{y_{LD} - \bar{y}_B}{m} \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación (11) en la (12), tomando en cuenta la condición anterior se obtiene que:

$$x_{LD} = \frac{k \cdot \sigma}{m} = \frac{t_{\alpha, n-2} \cdot Sb}{m} \quad (13)$$

<sup>3</sup> IUPAC. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, Pág. 67, 1995.



Donde “ $t$ ” es el valor de la distribución t-Student para un nivel de confianza al 95% (para una cola con 2 grados de libertad;  $t_{0,975}=4,30$ ), “ $Sb$ ” es la desviación estándar de la coordenada de origen y “ $m$ ” es el valor de la pendiente correspondiente a la recta de calibración.

“Se puede cuantificar el límite de detección a partir de la recta de calibrado del método analítico utilizado, siempre que se haya construido en un intervalo de concentraciones restringido y próximo al LD esperado. Es decir este parámetro nos informará acerca de la mínima presencia detectable del analito en todo el procedimiento del ensayo, a un nivel de confianza del 95%”.<sup>4</sup>

### 2.1.2.3. Límites de cuantificación

El límite de cuantificación, es exactamente la menor concentración del analito que puede ser determinada con un aceptable nivel de repetibilidad y exactitud, bajo condiciones experimentales establecidas.

Al igual que el procedimiento anterior para el cálculo del límite de detección LD, el límite de cuantificación guarda la misma relación de cálculo establecido conforme la IUPAC generalmente con un “ $k=10$ ”.

Entonces aplicando las mismas condiciones de cálculo de las ecuaciones (11) y (12), para determinar el límite de cuantificación “ $x_{LC}$ ”, se tiene:

$$x_{LC} = \frac{k \cdot \sigma}{m} = \frac{t_{\alpha, n-2} \cdot Sy}{m} \quad (14)$$

Donde “ $t$ ” es el valor de la distribución t-Student para un nivel de confianza al 95% (para una cola con 2 grados de libertad;  $t_{0,975}=4,30$ ), “ $Sy$ ” es su correspondiente estimación la desviación estándar residual para el LC y “ $m$ ” es el valor de la pendiente de la recta de calibración.

<sup>4</sup> *Procedimiento General de Validación de Métodos Analíticos*, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército, Pág. 22. Sangolquí Ecuador 2009.

El Límite de cuantificación y el límite de detección no deben ser usados para la toma de decisiones en el proceso de validación, ya que ambos representan niveles en los cuales la cuantificación es imposible. Su significado práctico está asociado a que, simplemente, a partir del valor del límite cuantificación el método va cuantificando los valores de analito.

#### **2.1.2.4. Precisión (reproducibilidad y repetibilidad)**

“El estudio de la precisión se puede realizar mediante cálculos, a través del análisis simple de varianza ANOVA, de las desviaciones estándar de repetibilidad ( $s_r$ ) y de la reproducibilidad ( $s_R$ ), con cada uno de los niveles de ensayo definidos”.<sup>5</sup>

El análisis de varianza ANOVA, es una prueba de significación que nos permite comparar dos medias o dos varianzas y determinar si ellas difieren estadísticamente o no. Este análisis nos permite separar y calcular la variación debido a los errores aleatorios de la medición causada por cualquier factor (constante o variable), ayudando a expandir la aplicación de las pruebas de significación.

ANOVA determina dos fuentes de variación independientes: entre grupos y dentro de los grupos.

Los datos de las observaciones diarias de cada método analítico se ordenan según la siguiente tabla 2.1, adicionalmente se realiza un cálculo de los promedios, varianzas y desviaciones cuadradas de cada día de observación, así:

---

<sup>5</sup> *Procedimiento General de Validación de Métodos Analíticos*, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército, Pág. 23. Sangolquí Ecuador 2009.

Tabla 2.1 Análisis para las observaciones diarias

Observaciones	Día/Analista			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>j</i>
<i>1</i>	$x_{11}$	$x_{21}$	$x_{31}$	$x_{j1}$
<i>2</i>	$x_{12}$	$x_{22}$	$x_{32}$	$x_{j2}$
<i>3</i>	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{33}$	$x_{j3}$
<i>i</i>	$x_{1n}$	$x_{2n}$	$x_{3n}$	$x_{jn}$
<b>PROMEDIOS</b>	$\bar{x} = \frac{\sum_{ij} x_{ij}}{n} \quad (15)$			
<b>DESVIACIÓN CUADRADA PROMEDIOS</b>	$\sum (x - \bar{x})^2 \quad (16)$			
<b>VARIANZAS</b>	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2}{n-1} \quad (17)$			
<b>DESVIACIÓN CUADRADA DATOS POR DÍA</b>	$\sum (x - \bar{x})^2 \quad (18)$			

Una vez ordenados los datos con sus respectivos cálculos, procedemos al análisis estadístico ANOVA, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.2. Ejemplo de análisis simple de la varianza ANOVA

ANÁLISIS SIMPLE DE LA VARIANZA			
ORIGEN DE LA VARIANZA	GRADOS DE LIBERTAD ( $\nu$ )	SUMAS DE DIFERENCIAS CUADRÁTICAS (SDC)	DIFERENCIAS CUADRÁTICAS MEDIAS (DCM = SDC/ $\nu$ )
ENTRE GRUPOS ( <i>BETWEEN</i> )	$\nu_1 = n-1$	$SDC_B = \sum_{i=1}^n n(x - \bar{x})^2$	$DCM_B = \frac{SDC_B}{\nu_1}$
DENTRO DEL GRUPO ( <i>WITHIN</i> )	$\nu_2 = n^2 - n$	$SDC_W = \sum_{i=1}^n (\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2)$	$DCM_W = \frac{SDC_W}{\nu_2}$

Obteniendo como resultado los grados de libertad entre grupos **B**, grados de libertad dentro de los grupos **W**, las sumas de las diferencias cuadráticas entre grupos **SDC<sub>B</sub>**, dentro de los grupos **SDC<sub>W</sub>** y las diferencias cuadráticas medias entre grupos **DCM<sub>B</sub>** y dentro de los grupos **DCM<sub>W</sub>**.

De acuerdo a la Norma ISO 5725 (UNE 82009), la desviación estándar de repetibilidad ( $s_r$ ) es igual a la raíz de la varianza dentro de los grupos:

$$s_r = \sqrt{DCM_w} \quad (19)$$

La desviación estándar de reproducibilidad ( $s_R$ ) es:

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \quad (20)$$

$$s_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_w}{n} \quad (21)$$

Siendo  $n$  el denominador igual al número de observaciones que se realizan cada día. Si, por efectos aleatorios,  $s_L^2 < 0$ , debe asumirse  $s_L^2 = 0$ .

Las  $s_r$  y  $s_R$  del método estarán comprendidos entre el valor menor y el valor mayor de todas las desviaciones típicas calculadas. Los valores de  $s_r$  (repetibilidad) deben ser menores que los valores de  $s_R$  (reproducibilidad), caso contrario se evidenciaría la presencia de errores sistemáticos en el método de análisis.<sup>6</sup>

“Si el intervalo de trabajo del método es muy amplio, es razonable esperar que las  $s_r$  y  $s_R$  sean significativamente diferentes para cada punto de la función de respuesta del método, lo que nos obligaría a tomar decisiones relativas a la definición de su uso por tramos”.<sup>7</sup>

### Validez del ANOVA

- ✓ Los datos de cada grupo y sus promedios están normalmente distribuidos.
- ✓ La varianza de cada grupo es similar.
- ✓ La precisión dentro de los grupos es independiente del promedio.

<sup>6</sup> EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*.

<sup>7</sup> *Procedimiento General de Validación de Métodos Analíticos*, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército, Pág. 23. Sangolquí Ecuador 2009.

### Expresando la precisión: Coeficientes de variación (CV)

Los coeficientes de variación comparan la dispersión de los resultados que tienen diferente magnitud o unidades, esta relación de la desviación estándar con respecto a la media puede ser de más utilidad que el cálculo del valor absoluto.

El coeficiente de variación  $CV$  de la repetibilidad “ $cvr$ ” y de la reproducibilidad “ $CVR$ ”, se calcula como:

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (22)$$

Donde  $S$  es la desviación típica de la repetibilidad o la reproducibilidad de la serie de mediciones y  $\bar{X}$  la media aritmética.

“Existen diferentes criterios de aceptación en cuanto a la precisión, sin embargo se puede generalizar que en el caso de la repetibilidad se aceptarán valores igual o menores al 3%, y la reproducibilidad puede ser 2 ó 3 veces la repetibilidad”.<sup>8</sup>

#### 2.1.2.5. Incertidumbre en la medición

En el campo de las mediciones y ensayos químicos, la incertidumbre es un parámetro que refleja la calidad del sistema metrológico completo, incluyendo los métodos, equipos, patrones, analistas y condiciones ambientales.

Según la Guía ISO 3534-1 la incertidumbre es “una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero”.

La incertidumbre proporciona entonces una idea de la calidad del resultado, ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado como “valor verdadero”.

<sup>8</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, abril 2011, Pág. 6.

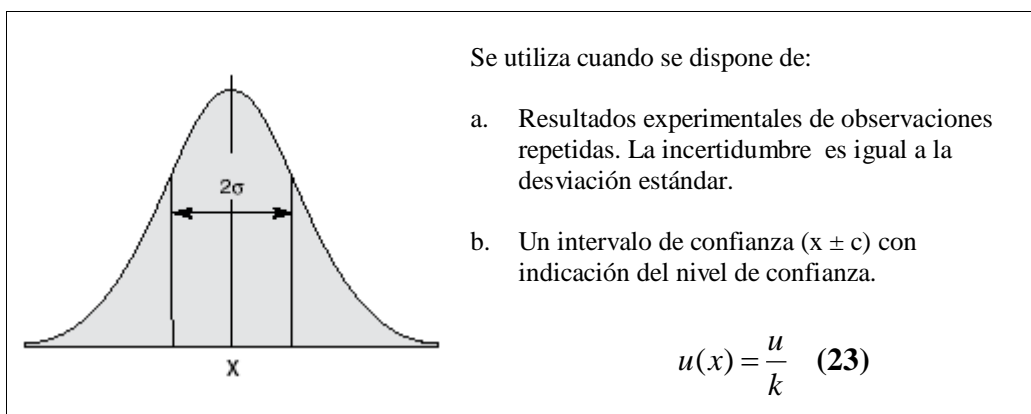
<http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>

Previo al cálculo de la incertidumbre del método analítico, se deben considerar los siguientes puntos, para el tratamiento correcto de las fuentes de incertidumbre.

**Incertidumbre Tipo A:** Corresponden a los calculados por métodos estadísticos, como por ejemplo: la media, desviación estándar, etc.

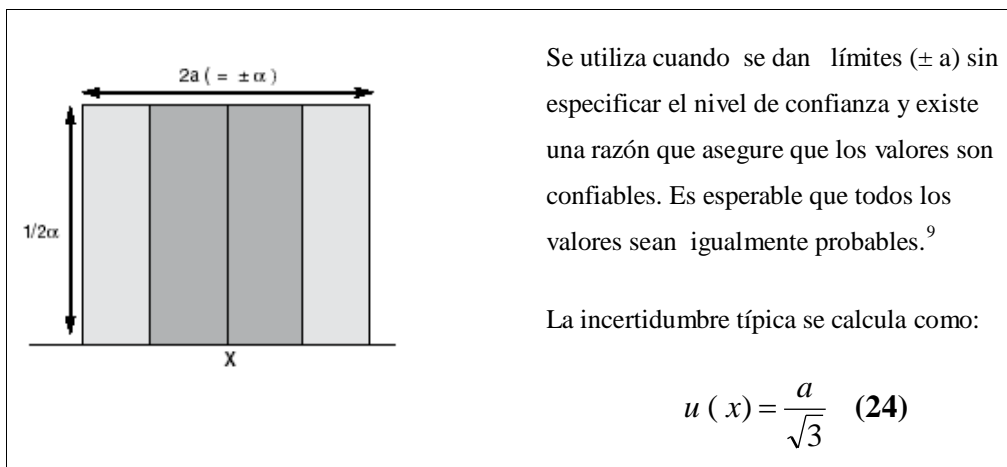
**Incertidumbre Tipo B:** Corresponden a los calculados por medio de certificados o registros provenientes del fabricante y no pueden ser modificadas por el analista, como por ejemplo: especificaciones del fabricante del instrumento, incertidumbres de los patrones de referencia, certificados de calibración, experiencias previas acerca del comportamiento de los instrumentos, datos de mediciones anteriores, etc. Esta información disponible posee una distribución conocida, que independientemente del tipo de evaluación utilizada, poseen una incertidumbre estándar,  $u(x)$ . Para los cuales existen diferentes distribuciones para su cálculo:

Figura 2.2. Distribución normal



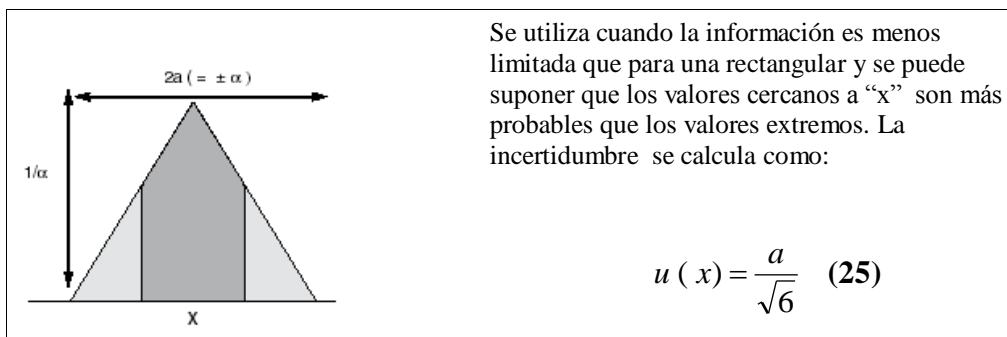
De manera general, los certificados de calibración presentan una incertidumbre expandida que se debe convertir a incertidumbre estándar. Donde “ $u$ ” es la incertidumbre declarada y “ $k$ ” es el factor de cobertura.

Figura 2.3. Distribución rectangular uniforme



Como contribución a la incertidumbre se considera la semiamplitud del intervalo ( $a = (a_+ - a_-)/2$ ). Cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad (densidad de probabilidad constante).

Figura 2.4. Distribución triangular



### Ejemplos de aplicación de las distribuciones:

#### Certificado de calibración

La estimación " $x_i$ " se toma de una especificación del fabricante, de un certificado de calibración, de un manual de instrucciones, etc.

En él se establecen las correcciones y las incertidumbres asociadas a ellas, para un valor de " $k$ " determinado ( $k=2$ , al 95%), en las condiciones de calibración.

<sup>9</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.

Cuando se realizan correcciones, es decir, cuando se corrijan los valores de  $x_i$  en función de los valores de corrección indicados en el certificado de calibración, la desviación típica asociada se calculará como el intervalo de incertidumbre expandida ( $U_{cal}$ ) dado, dividido por el factor de cobertura ( $k_{cal}$ ) asociado.

$$u_c = \frac{I_{cal}}{k_{cal}} \quad (26)$$

### Deriva

Inicialmente, cuando todavía se desconoce ésta, se puede sustituir por la exactitud del instrumento de medida que viene dada por el fabricante, en algunos casos como deriva en un período de tiempo, y se interpreta como la máxima variación de sus características de medida, a lo largo de un tiempo, por todas las causas no especificadas de otra forma. Por su carácter de límite la desviación estándar asociada se calculará:

$$ue_D = \frac{Ex}{\sqrt{3}} \quad (27)$$

### Exactitud del método

$$Ex = \frac{(\bar{x} - y) + t_{n-1} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}}{\bar{x}} \quad (28)$$

Donde:

$t_{n-1}$  = Valor de distribución estándar, nivel de confianza de 95% para  $t=0,05$

$\sigma = S_r$  = desviación estándar dentro de los grupos

$\bar{x}$  = concentración medida

$y$  = concentración teórica

$\eta$  = número de repeticiones para cada muestra



**Incertidumbre Combinada:** La incertidumbre *combinada* toma en cuenta las incertidumbres de tipo A (errores aleatorios) y las incertidumbres de tipo B (errores sistemáticos).

Una vez establecidas las fuentes de incertidumbres de medición y sus respectivas fuentes de probabilidad en los métodos analíticos, se deben determinar los modelos matemáticos básicos para el cálculo de las incertidumbres, según lo indican las Normas EPA-Apartado 8.2.6.

***Regla 1:***

Para modelos matemáticos referidos a adiciones o sustracciones como:  $y = p+q+r+\dots$  la incertidumbre combinada estándar es igual:

$$u_c(y) = y\sqrt{(u(p))^2 + (u(q))^2 + (u(r))^2 + \dots} \quad (29)$$

***Regla 2:***

Para modelos matemáticos referidos a multiplicaciones y divisiones como:  $y = p*q*r$  o  $y = p/p*q*$ ..... la incertidumbre combinada estándar es igual:

$$u_c(y) = y\sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (30)$$

Donde  $u(p)/p$  son incertidumbres, en los parámetros expresados como desviaciones estándares.

**Incertidumbre estándar del método analítico,  $\mu_{e(x)}$**

La Incertidumbre estándar de una medición, se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, es igual a la raíz cuadrada de una serie de términos (ecuación 31), siendo éstos valores de varianzas o covarianzas, ponderadas en función de la variación del resultado de una medida con la variación de dichas magnitudes.

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se establecieron como fuentes de

incertidumbre: la desviación estándar de la reproducibilidad ( $s_R = \mu_{SR}$ ), la incertidumbre de preparación corregidas de las muestras ( $\mu_C$ ), la deriva de la exactitud del equipo ( $\mu_{eD}$ ) y la incertidumbre de resolución o apreciación del equipo de medición ( $\mu_R$  o  $\mu_A$ ), definiéndose la siguiente expresión conforme Regla 1, ecuación (29):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_A)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2} \quad (31)$$

### **Incertidumbre total expandida absoluta**

La magnitud expandida es la que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando.

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$ , se considera un “ $k=2$ ”, la incertidumbre estándar “ $\mu_e$ ”, y el valor absoluto entre la diferencia de la concentración teórica y la concentración medida, obteniéndose:

$$\mu_{expABS}(x) = k \times \mu_e \quad (32)$$

Se recomienda tomar para “ $k$ ” igual a 2, lo que proporciona un intervalo de confianza al 95%.

### **Incertidumbre total expandida relativa**

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida relativa  $\% \mu_{expREL}$ , se considera la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  sobre la concentración teórica, obteniéndose:

$$\% \mu_{expREL}(x) = \frac{\mu_{expABS}(x) \times 100}{CONC_{referencia}} \quad (33)$$

### 2.1.2.6. Exactitud

La validación busca cuantificar la exactitud de los resultados teniendo en cuenta tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios que puedan afectarlos.

“La exactitud del método puede establecerse por la comparación de los resultados, obtenidos en el diseño experimental, con los valores teóricos de los mismos, observando el grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor esperado”.<sup>10</sup>

“Verificar la exactitud de un método implica calcular su sesgo. Un método analítico puede tener dos tipos de sesgo: un sesgo proporcional (varía en términos de recuperación) y un sesgo constante”.<sup>11</sup>

La IUPAC define a la recuperación como “la proporción de la cantidad de analito, presente o añadida a una muestra”. Para objetivos del presente trabajo se definió un porcentaje de recuperación que hace referencia entre el analito encontrado con un determinado método analítico frente al valor teórica.

Por otro lado el sesgo constante o error de exactitud es una medida del error sistemático, posee dos componentes: uno se deriva del método y otro del uso en el laboratorio, tal como se lo explica en los tipos y fuentes de incertidumbre.

Para el cálculo del porcentaje de recuperación %*R*, empleamos la siguiente ecuación:

$$\%R = \left( 1 - \frac{CONC_{referencia} - CONC_{medida}}{CONC_{referencia}} \right) \times 100 \quad (34)$$

<sup>10</sup> *Procedimiento General de Validación de Métodos Analíticos*, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente – Escuela Politécnica del Ejército, Pág. 24. Sangolquí Ecuador 2009.

<sup>11</sup> Sanchez, Moroto Alicia, *Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina*, Tesis Doctoral. Terragona 2002, pág. 130-133. [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121/tesis\\_Alicia\\_Maroto.PDF](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121/tesis_Alicia_Maroto.PDF)

“Los porcentajes de recuperación obtenidos deben encontrarse dentro del  $100\% \pm 4S$ , donde “*S*” es la mayor desviación estándar obtenida en la precisión del método”.<sup>12</sup>

Los porcentajes de recuperación que no estén dentro de este rango pueden ser aceptados basados en la necesidad del método.

A su vez, el error o sesgo de exactitud se define como el porcentaje entre la diferencia entre el promedio general y el valor conocido (valor estándar verdadero), como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\%Error_{exactitud} = \frac{|CONC_{referencia} - CONC_{medida}|}{CONC_{referencia}} \times 100 \quad (35)$$

#### 2.1.2.7. Gráficos de control

Los Gráficos de Control son técnicas de diagnóstico y supervisión estadística del método analítico.

Un gráfico de control es una gráfica lineal en la que se han determinado estadísticamente un límite superior (límite de control superior) y un límite inferior (límite de control inferior) a ambos lados de la media o línea central, la media refleja el producto del proceso<sup>13</sup>.

Los límites de control brindan un indicativo estadístico, para el control de la variabilidad o estabilidad de un proceso, estos se derivan de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general se utilizan límites de control de 2 sigmas de observación ó de 3 sigmas como límite de acción (Figura 2.5.)

<sup>12</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, 16 abril 2011, Pág. 4.  
<http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>

<sup>13</sup> Arias María Cristina. *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en aguas por espectrometría de absorción atómica*, Edición, 2008.



Figura 2.5. Distribución Normal y gráfico de control

Observándose las siguientes características:

$$\text{Límites de Acción} = \bar{X} \pm 3\sigma \quad (36)$$

$$\text{Límites de Control} = \bar{X} \pm 2\sigma \quad (37)$$

- Entre el valor de la media más sigma y el valor de la media menos sigma está comprendido el 68,26% de los individuos de un población.
- Entre el valor de la media más dos sigma y el valor de la media menos dos sigma está comprendido el 95,44% de los individuos de un población (ecuación 37).
- Entre el valor de la media más tres sigma y el valor de la media menos tres sigma está comprendido el 99,74% de los individuos de un población (ecuación 36).

Cuando las observaciones sucesivas tienen una distribución normal, la mayor parte de los puntos se sitúa muy cerca del promedio (dentro de los límites de control), algunos pocos se alejan algo más (dentro de los límites de acción) y prácticamente no hay ninguno en las zonas más alejadas (fuera de los límites de acción).

Resulta difícil definir como en un gráfico de control, el conjunto de puntos sigue un patrón aleatorio de distribución normal, pero sí es posible visualizar cuando no se cumple esta situación (figura 2.6).

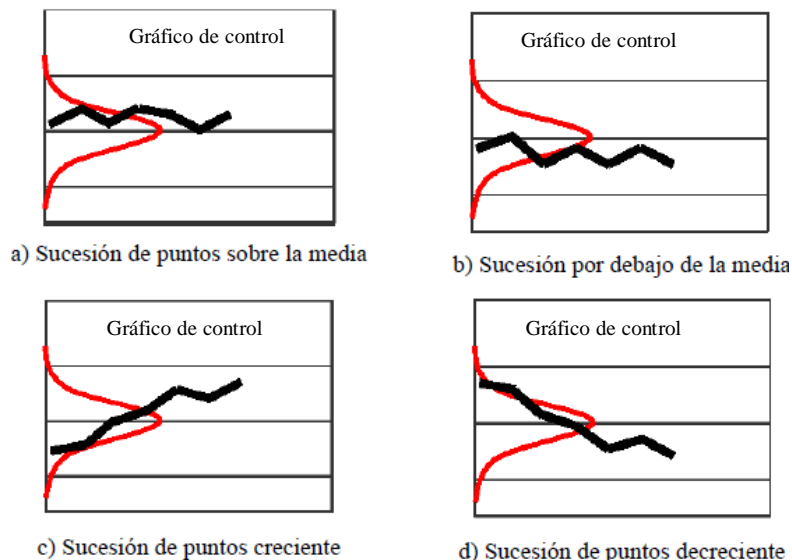


Figura 2.6. Patrones no aleatorios en los gráficos de control<sup>14</sup>

Por lo tanto, el objetivo de los gráficos de control es monitorear y verificar dicha situación para controlar su buen funcionamiento, y detectar cualquier anomalía respecto al patrón de referencia, puesto que ningún proceso se encuentra por sí controlado en ese estado. En este proceso se tendrá las siguientes variaciones:

- Causas aleatorias de variación. Son desconocidas y con poca significación, debidas al azar y presentes en todo proceso. Son de difícil identificación y eliminación
- Causas específicas (imputables o asignables). Normalmente no deben estar presentes en el proceso. Provocan variaciones significativas, estas sí pueden ser descubiertas y eliminadas, para estabilizar el proceso.

Para ilustrar la metodología de validación descrita en los numerales anteriores, se muestra el esquema general de evaluación de un procedimiento analítico para un método normalizado con modificaciones (figura 2.7), el cual toma a consideración los principales parámetros estadísticos y criterios de aceptación descritos en el presente trabajo.

<sup>14</sup> Ortega, Pesantes, Fabio. *Desarrollo de procedimientos de análisis químicos en aguas limpias y residuales para la validación en el laboratorio de medio ambiente*, Edición enero 2009. Pág. 20.

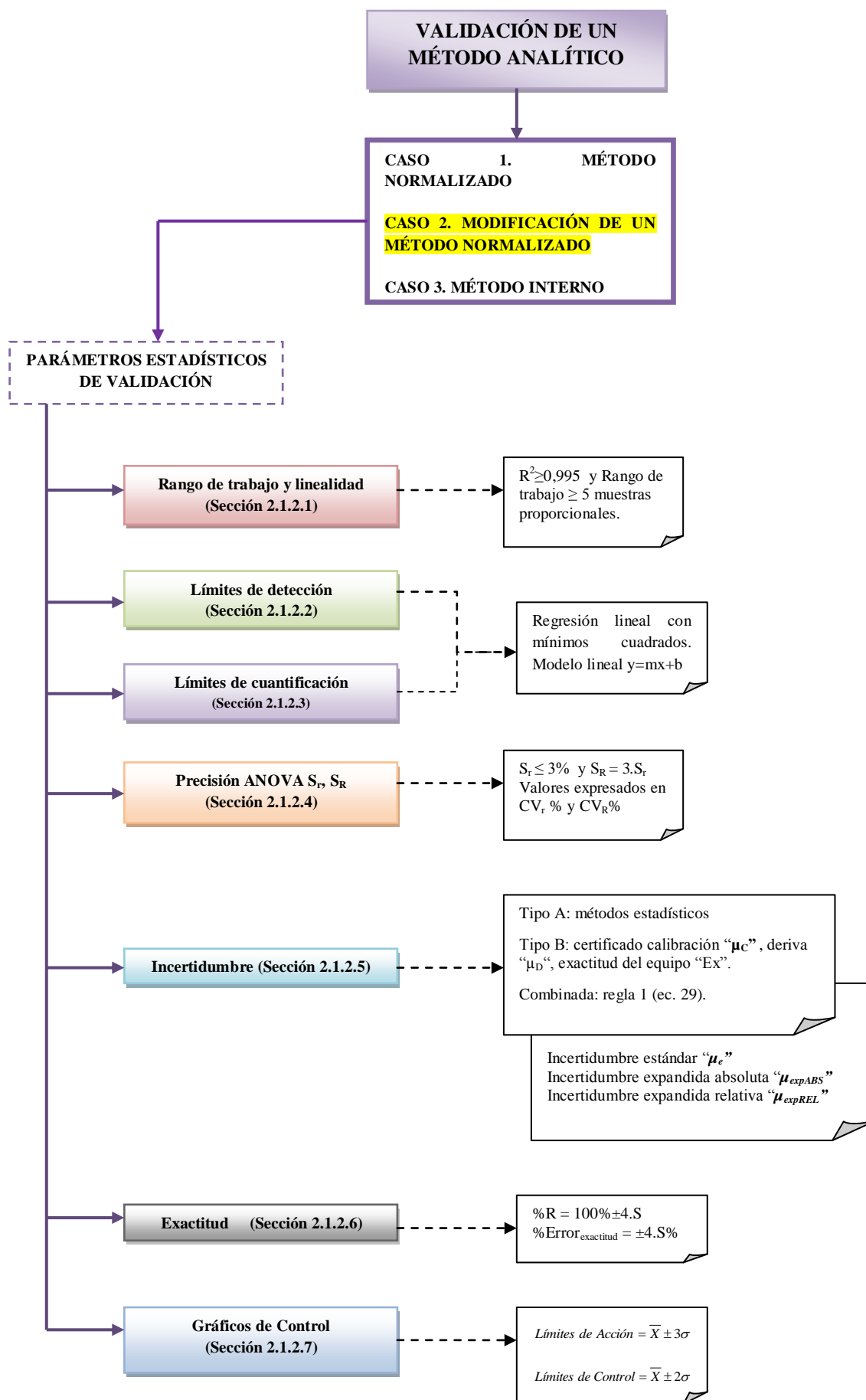


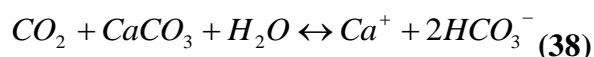
Figura 2.7. Esquema general de validación de un método analítico

## 2.2. PARÁMETROS QUÍMICOS

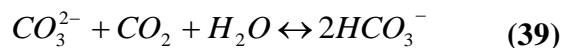
### 2.2.1. ALCALINIDAD

#### 2.2.1.1. Consideraciones generales

La alcalinidad del agua es debida al contenido de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de calcio, magnesio, sodio y potasio; y en algunos casos también se debe en pequeño grado a boratos, silicatos y fosfatos. El bicarbonato es el componente que más contribuye a la alcalinidad puesto que se forman en cantidades considerables por la acción del dióxido de carbono sobre la materia básica del suelo.



En ciertas condiciones las aguas naturales pueden ser alcalinas debido a cantidades apreciables de hidróxido y carbonatos. Esto sucede particularmente en aguas superficiales con algas en crecimiento. Las algas toman el dióxido de carbono que se encuentra en forma libre y combinada de tal forma que la alcalinidad alcanza un pH entre 9 y 10.



La alcalinidad del agua es la medida de su capacidad para neutralizar ácidos y representa la suma de las bases que pueden ser valoradas, proporciona un índice de la resistencia del agua a bajar su pH cuando se le añade ácido.

La alcalinidad de las agua naturales se debe principalmente a las sales de ácidos débiles, aunque las bases débiles o fuertes también puede contribuir.

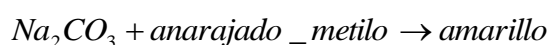
No deben confundirse los términos de alcalinidad y pH. El pH es una medida de la intensidad (indica el número de  $H^{+}$ ) y la alcalinidad es una indicación o medida de la capacidad de aceptar protones  $H^{+}$  para alcanzar un estado determinado.



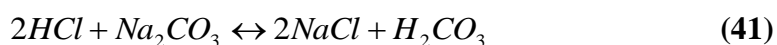
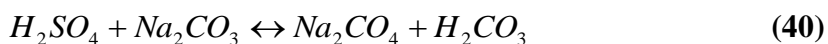
### 2.2.1.2. Desarrollo del método

La alcalinidad de un agua se determina con una solución titulante de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  (0.02N) o con ácido clorhídrico  $HCl$  (0.02N) y se expresa como mg/L de  $CaCO_3$  (carbonato de calcio).

**Procedimiento de titulación.-** Para la determinación de la alcalinidad se empleó una solución estándar de carbonato de sodio  $Na_2CO_3$  0.05N con una solución indicadora de anaranjado de metilo. Al añadir la solución indicadora carbonato de sodio se torna de un color amarillo debido a que se encuentra en una solución básica.



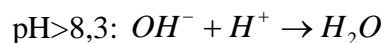
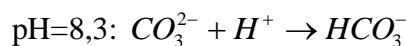
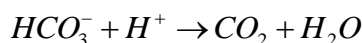
La alcalinidad actúa como mecanismo de amortiguación del pH, al añadir la solución titulante ácida de  $H_2SO_4$  (0.02N) o de  $HCl$  (0.02N) a la solución estándar de carbonato de sodio  $Na_2CO_3$ , se neutraliza así:



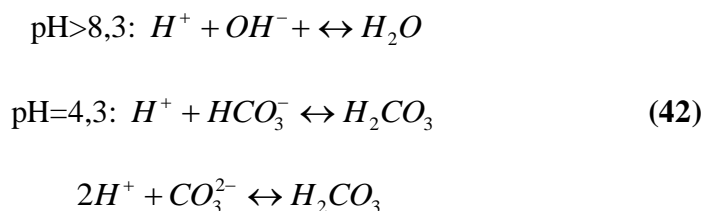
La función del indicador anaranjado de metilo es de señalar el punto en que la solución se torna ácida (pH 4.3), medio en el cual el indicador se torna de color anaranjado en el primer viraje, anunciando el fin de la titulación.

### Reacciones de valoración:

A un  $pH < 4.3$  el  $CO_2$  es la especie dominante (alcalinidad total). A valores de  $pH = 8.3$ , el  $HCO_3^-$  predomina (alcalinidad de carbonatos), mientras que el  $CO_3^{2-}$  comienza a aumentar su concentración significativamente a valores de  $pH > 8.3$  (alcalinidad cáustica).



En la determinación de alcalinidad total (ecuación 42) el  $H^+$  agregado es la cantidad estequiométrica que se requiere para las siguientes reacciones:



“La titulación se hace en dos fases: alcalinidad de fenolftaleína (titulamos la muestra hasta un pH de 8,3) y alcalinidad de anaranjado de metilo (titulamos la muestra hasta un pH menor a 4,3)”.<sup>15</sup>

### 2.2.1.3. Aplicabilidad ambiental

**Capacidad de amortiguación.-** la medida de la alcalinidad es un medio de evaluar la capacidad de amortiguación de las aguas residuales y los lodos. La capacidad amortiguadora del sistema de alcalinidad, está limitada o se anula cuando el ácido o la base añadidos sobrepasan las concentraciones correspondientes al bicarbonato.

El bicarbonato y el hidróxido ( $OH^-$ ) son importantes cuando hay gran actividad fotosintética de algas o cuando hay descargas industriales en un cuerpo de agua, interacción de  $CO_2$  y  $H_2O$ .

## 2.2.2. DUREZA

### 2.2.2.1. Consideraciones generales

De acuerdo con los criterios actuales, la dureza se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio.

La dureza es causada por cationes metálicos polivalentes, los principales cationes son los iones bivalentes de calcio, magnesio, estroncio, hierro ferroso e ion manganeso y sus principales aniones relacionados a ellos, como se indica en la siguiente tabla:

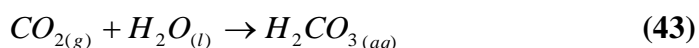
<sup>15</sup> Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty, Gene F. Parkin. *Química para Ingeniería Ambiental*, Pág. 509

Tabla 2.3 Cationes que causan dureza con sus aniones asociados

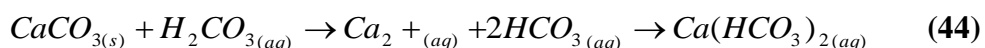
Cationes	Aniones
$Ca^{2+}$	$HCO_3^-$
$Mg^{2+}$	$SO_4^{2-}$
$Sr^{2+}$	$Cl^-$
$Fe^{2+}$	$NO_3^{2-}$
$Mn^{2+}$	$SiO_3^{2-}$

La dureza de las aguas varía según su fuente. En general, las aguas superficiales son más blandas que las aguas subterráneas, debido a su contacto con el suelo y las formaciones rocosas.

La forma de dureza más común es la causada por la presencia de bicarbonato de calcio  $Ca(HCO_3)_2$ . Cuando el agua de lluvia cae, disuelve el  $CO_2$  del aire y forma ácido carbónico  $H_2CO_3$ , por lo que se acidifica ligeramente (pH del  $CO_2$ ):



El carbonato de calcio  $CaCO_3$  no es muy soluble en agua, sin embargo, cuando el ácido diluido pasa por la piedra caliza reacciona formando bicarbonato de calcio que sí es soluble en agua, reacciona así:



Por lo tanto, el agua de lluvia toma iones calcio  $Ca^{2+}$  y bicarbonato  $HCO_3$  y se endurece, si ésta se calienta las dos reacciones anteriores se revierten y se forma carbonato de calcio, agua y dióxido de carbono (elimina dureza temporal):



La combinación de iones de calcio  $Ca^{2+}$  y magnesio  $Mg^{2+}$  con iones cloruro  $Cl^-$ , sulfato  $SO_4^{2-}$  y nitrato  $NO_3^{2-}$  se conoce como dureza permanente y no pueden ser removida por calentamiento ( $CaSO_4$ ).

En lo que se refiere a las aguas para consumo humano, la legislación ecuatoriana describe un límite máximo permisible de 500mg/L expresados como  $\text{CaCO}_3$ .<sup>16</sup>

### 2.2.2.2. Desarrollo del método

El método titulométrico EDTA requiere como agente titulante de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o sus sales de sodio  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{Na}$  (sales de sodio),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  (ácido).

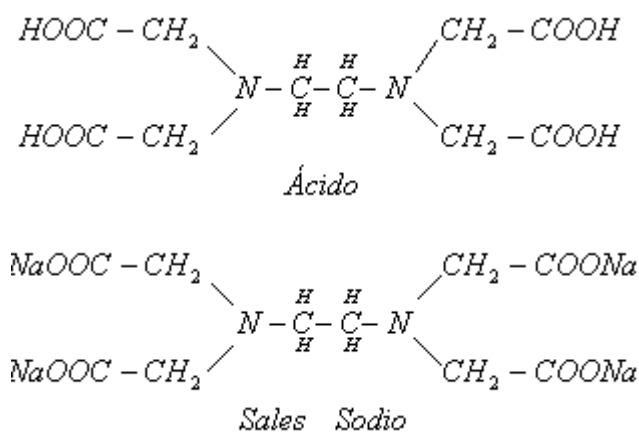


Figura 2.8. Configuración EDTA

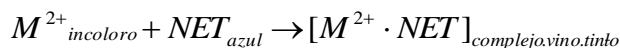
Estos compuestos EDTA, son agentes quelantes y forman complejos iónicos muy estables con  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y otros iones bivalentes que causan dureza.

Para determinar la dureza se debe usar un indicador que muestre el momento en el que el EDTA se encuentre en exceso, o en que todos los iones que causan dureza hayan formado complejos con éste.

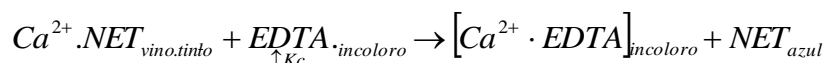
**Procedimiento de titulación.**- Para la determinación de la dureza se empleó un agente titulante de solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.01M, una solución estándar de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  0.02N, una solución buffer y un indicador en polvo de negro de ericromo T.

<sup>16</sup> *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1. Pág. 295.

Se adiciona una solución buffer al estándar de carbonato de calcio para dar un pH de 10, seguidamente se añade una pequeña cantidad de negro de ericromo T-NET (ácido débil de color azul), este indicador se combina con unos pocos iones ( $M^{2+}$ ) de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  y forma un complejo iónico débil de color vino tinto.



Para finalizar, al añadir el titulante (EDTA), sus sales de sodio rompen el complejo vino tinto para formar un complejo más estable; primero con los iones libres que producen dureza ( $Ca^{2+}_{incoloros}$  – más estables) y luego con los iones que se encuentran formando complejo con el indicador NET ( $M^{2+} \cdot NET$ ), esto hace que se libere el indicador negro de ericromo T, y el color vino tinto cambia a un color azul, en el primer viraje se anuncia el fin de la titulación ( $K_c \text{ NET} < K_c \text{ EDTA}$ ):



### 2.2.2.3. Aplicabilidad ambiental

La dureza es una consideración importante para evaluar el agua como adecuada para usos domésticos e industriales. Los datos son empleados como base para recomendar la necesidad de los procesos de ablandamiento. Las cantidades relativas de dureza por calcio y magnesio, por carbonatos y no carbonatos presentes en el agua son factores para la definición del tipo más económico de proceso de ablandamiento a usar, y se convierten en consideraciones importantes para su diseño.

**Importancia en la salud pública.**- las aguas duras son tan satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas. Sin embargo, no son satisfactorias para fines de limpieza por sus efectos adversos sobre los jabones.

Grandes cantidades de dureza son indeseables por razones antes expuestas y debe ser removida antes de que el agua tenga uso apropiado para las industrias de bebidas, lavanderías, acabados metálicos, teñido y textiles.

### 2.2.3. CLORUROS

#### 2.2.3.1. Consideraciones generales

El ion cloruro es uno de los aniones inorgánicos principales presentes en el agua natural y residual, este ion ingresa al agua en forma natural mediante el lavado que hacen las aguas lluvias sobre el suelo. No obstante la concentración de cloruros suele estar directamente relacionada con la litología predominante y/o con el tiempo de permanencia en el agua del acuífero. Los niveles de  $\text{Cl}^-$  de los mares y los océanos son muy altos porque contienen los residuos resultantes de la evaporación parcial de las aguas naturales que fluyen hacia ellos.

Por otra parte las excretas humanas y en general las de todos los organismos superiores (la orina principalmente) posee una concentración de cloruros igual a la dieta ingerida.

En relación con el sabor salado producido por el ion  $\text{Cl}^-$  presente en el agua, se sabe que éste varía y que depende de los demás componentes presentes en el agua. Así, por ejemplo, muestras con 250mg/L de  $\text{Cl}^-$  pueden tener un sabor salado detectable si el catión es el Na, de otra forma este sabor típico salado puede estar ausente en muestras de agua con hasta 1000mg/L  $\text{Cl}^-$ , cuando éste se halla asociado preferentemente con iones calcio y magnesio.

Los efluentes de aguas residuales, las aguas de riego, desechos industriales agregan una considerable cantidad de cloruros a las corrientes que los reciben, la legislación ecuatoriana describe un límite máximo permisible de 250mg/L  $\text{Cl}^-$ .<sup>17</sup>

#### 2.2.3.2. Desarrollo del método

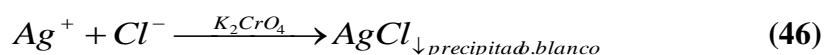
**Método de Mohr (argentométrico).**- Este método es aplicable para la determinación de cloruros en aguas potables o superficiales, siempre que no tengan excesivo color o turbidez.

---

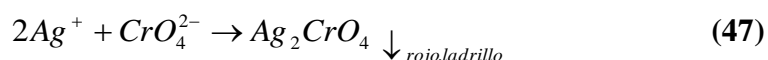
<sup>17</sup> *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1. Pág. 295.

**Procedimiento de titulación.**- Se basa en el método de Mohr. Sobre una muestra estándar de cloruro de sodio NaCl, con un pH>10, se añade 2 a 3 gotas de la solución indicadora K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> y se procede a titular con la solución de AgNO<sub>3</sub> 0.0141N [1ml≈0,5mg de ion Cl<sup>-</sup>].

Los iones plata Ag<sup>+</sup> se ven atraídos por los iones Cl<sup>-</sup>, de manera que estos forman la sal de cloruro de plata AgCl. Los Cl<sup>-</sup> que precipitan con el ión Ag<sup>+</sup> formando un compuesto muy insoluble de color blanco:



Al formarse el AgCl, los iones de plata Ag<sup>+</sup> siguen atrayendo a los iones cloruro Cl<sup>-</sup>, pero al momento en que ya no hay iones cloruro en la solución, es decir, ya todos formaron AgCl, dichos iones de Ag<sup>+</sup>, atraen al ion cromato CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> del indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> formando el Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, y logrando un precipitado de color rojo ladrillo (fin de la titulación), aquello se debe a que el AgCl es menos soluble que el Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (ecuación 47):



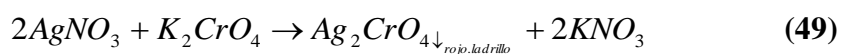
Esto se toma como evidencia de que todo el cloruro se ha precipitado. Puesto que se necesita un exceso de Ag<sup>+</sup> para producir una cantidad visible de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, se debe determinar el error indicativo o blanco para restarlo de todas las titulaciones. El blanco varía con la capacidad del analista para detectar un cambio notable de color, el margen usual es de 0.2 a 0.4ml de titulante.

Como la relación estequiométrica en el AgCl es 1:1, se puede decir que los moles de Ag<sup>+</sup> consumidos son equivalentes a los moles de Cl<sup>-</sup> en solución.

Reacción de valoración:



Reacción indicadora, AgNO<sub>3</sub> en exceso:



### **2.2.3.3. Aplicabilidad ambiental**

En muchas áreas el nivel de cloruros en aguas naturales es una consideración importante en la selección de abastecimientos para uso humano, industrial y agrícola.

En los sitios donde se tienen que usar aguas salobres para uso doméstico, la cantidad de los cloruros presentes es un factor importante para determinar el tipo de aparatos que se van a usar para la desalinización.

La determinación de cloruros se usa para controlar el bombeo de aguas subterráneas en los sitios donde la invasión del agua de mar es un problema.

Detectar la concentración de cloruros ofrece una gran ventaja para regular la concentración en las zonas donde es necesario controlar la descarga de aguas de alta salinidad y de desechos industriales que contiene cloruros en altas concentraciones, para proteger las aguas receptoras.

El cloruro de sodio tiene una considerable historia como trazador. Una de sus principales aplicaciones ha sido en la búsqueda de contaminación en los pozos. Es admirablemente eficaz para estos fines por las siguientes razones:

- Su presencia no es visualmente detectable.
- Es un constituyente normal del agua y no tiene efectos tóxicos
- El ion cloruro no es adsorbido por las formaciones del suelo.
- No es alterado ni cambiado en los procesos biológicos.
- El ion cloruro se puede medir fácilmente.

Un alto contenido de cloruros puede dañar la conducción y corroer estructuras metálicas.



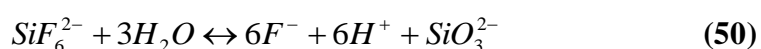
## 2.2.4. FLUORUROS

### 2.2.4.1. Consideraciones generales

El flúor es uno de los elementos más activos que se conocen y no se utiliza en forma elemental en la práctica. Forma compuestos simples y muchos iones complejos, estos pueden existir en el agua debido al uso de compuestos fluorados por la industria. En muchas comunidades la fluoración de aguas potables se utiliza para la prevención de caries dental. Sin embargo en muchas regiones los niveles de fluoruro exceden los límites máximos permisibles y su presencia natural se convierte en un problema de salud pública.

Las principales formas en las que los fluoruros se añaden a los abastecimientos de agua son: NaF, CaF<sub>2</sub>, HF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (silicofluoruro de sodio), H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (ácido hidrofluosílico), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (silicofluoruro de amonio).

Particularmente los silicofluoruros poseen una hidrólisis completa (ecuación 50). Sobre esta base se puede determinar el F<sup>-</sup> por cualquier método al cual, el ion sea sensible.



En lo que se refiere a las aguas para consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran de tratamiento convencional, la legislación ecuatoriana describe un límite máximo permisible de 1,5mg/L de Fluoruro total.<sup>18</sup>

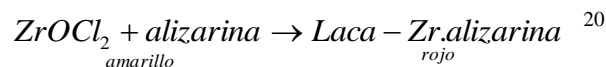
### 2.2.4.2. Desarrollo del método

**Método espectrofotométrico.-** Tomando como base el procedimiento colorimétrico de rojo de alizarina y zirconio, se trabajó en el método SPANDS para cubrir la determinación de fluoruros en un intervalo 0.00 a 2mg/L<sup>19</sup> de F<sup>-</sup> medido a una longitud de onda de 580nm.

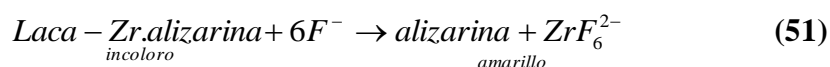
<sup>18</sup> *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1. Pág. 296.

<sup>19</sup> Manual HACH DR5000, Método 190 Fluoruros

Cuando el cloruro de zirconilo se trata con alizarina (un pigmento orgánico amarillo), se forma una laca de color rojo:



Esta laca es tratada con un fluoruro soluble en solución ácida (**NaF**), se destruye la laca de color rojo debido a la formación del ion complejo fluorozirconato  $\text{ZrF}_6^{2-}$  produciéndose un color amarillento de la alizarina. Este cambio de color es una prueba positiva para el ion  $\text{F}^-$ .



La acción del reactivo decolorante es directamente proporcional a la concentración del ion  $\text{F}^-$ . Las comparaciones se pueden hacer de forma visual. Siendo por lo tanto la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros.

El complejo **Laca-Zr.alizarina** se forma a partir del reactivo de zirconilo en medio ácido (cloruro de zirconilo octahidratado con  $\text{HCl}_{\text{conc.}}$ ) y su mezcla con volúmenes iguales de la disolución SPANDS (2 Parasulfofenilazo 1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio).

#### 2.2.4.3. Aplicabilidad ambiental

La determinación de los fluoruros en los abastecimientos de agua destinada para el uso humano es extremadamente importante debido a su influencia en la salud pública. En situaciones en las que es necesario añadir fluoruros es esencial conocer la cantidad de fluoruro natural existente, con el fin de suplir la cantidad adecuada que proporcione un nivel óptimo para controlar la caries dental. Cada vez que se agrega un suplemento es necesario examinar el agua tratada, para garantizar que se han suministrado las cantidades adecuadas de químicos. La práctica normal es recolectar muestras tanto del sistema de distribución como de la planta de tratamiento.

<sup>20</sup> Laboratorio de Química: Análisis cualitativo de aniones, Prueba para fluoruro. Universidad Central de Venezuela. <http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/martinezma/archivos/Aniones.pdf> pág. 13

El contenido de fluoruro del agua determina la necesidad de adaptación del abastecimiento. Para proteger contra la lesión esquelética por fluorosis, la norma permisible para el fluoruro es de 4mg/L (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos).

## 2.2.5. NITRÓGENO AMONIACAL

### 2.2.5.1. Consideraciones generales

El nitrógeno presente en el medio acuático puede existir en cuatro formas diferentes: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos. En aguas residuales están presentes las dos primeras. La descomposición por bacterias transforma fácilmente el nitrógeno orgánico en amoniacal. En disolución acuosa hay un equilibrio entre el amoníaco y el ión amonio:



Tabla 2.4. Formas de Nitrógeno

CICLO DEL NITROGENO	
DE	A
N2 atmosférico	N orgánico
N orgánico	N amoniacal
N amoniacal	Nitrito (Nitrosomonas)
Nitrito	Nitrato (Nitrobacter)
Nitrato	N2

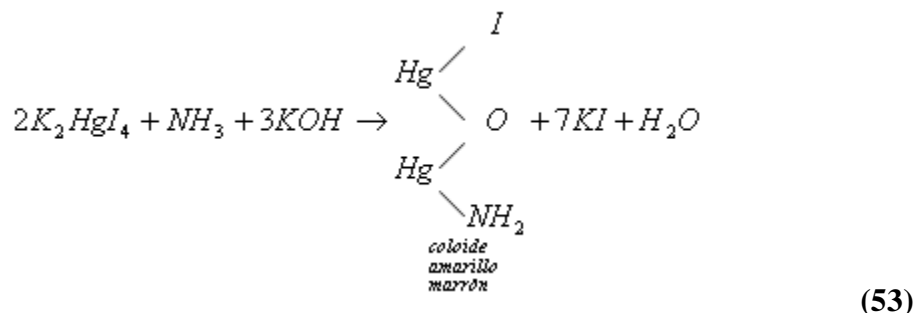
En el agua el nitrógeno amoniacal puede aparecer en forma molecular o como ion amonio, dependiendo del pH. Su presencia en el agua indica una degradación parcial de la materia orgánica. En general, la presencia de amoníaco libre o ion amonio es considerado como una prueba química de contaminación reciente y peligrosa.

En lo que se refiere a las aguas para consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran de tratamiento convencional, la legislación ecuatoriana describe un límite máximo permisible de 1,0mg/L de N-Amoniacal.<sup>21</sup>

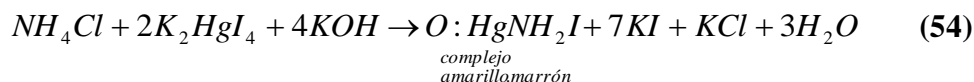
<sup>21</sup> *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1. Pág. 296.

### 2.2.5.2. Desarrollo del método

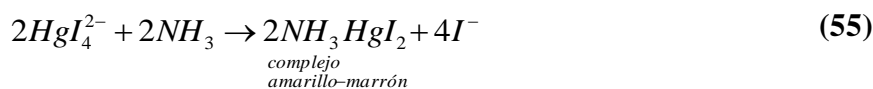
**Método espectrofotométrico.**- Basado en el método colorimétrico NESSLER (ecuación 53). Se utiliza una solución fuertemente alcalina de yoduro mercuríco de potasio  $K_2HgI_4$ , un estabilizante mineral y un agente dispersante de alcohol polivinílico. La reacción forma un complejo colorimétrico con el ion amonio, el cual es medido a 425nm en un rango lineal de 0 a 2,5<sup>22</sup> mg/L de  $NH_3-N$ .



El  $K_2 \cdot HgI_4$ , se combina con el  $NH_3$  de una solución alcalina de cloruro de amonio  $NH_4Cl$  para formar una dispersión coloidal amarillo marrón; la intensidad del color es directamente proporcional a la cantidad de  $NH_3$  presente. La reacción se puede representar por:



Como podemos observar el reactivo de Nessler en presencia de iones amonio se descompone y forma yoduro de dimercuriamonio, al cual se debe propiamente la reacción colorimétrica.



Conjuntamente el estabilizante mineral va disminuyendo la dureza en las muestras y el agente dispersante de alcohol polivinílico contribuye a la formación de la coloración del reactivo Nessler con los iones amonio.

El color amarillo marrón obtenido con el reactivo Nessler es proporcional a la concentración de amonio y se puede comparar visualmente con facilidad.

<sup>22</sup> Manual HACH DR5000, Método 380 Nitrógeno Amoniacal

### **2.2.5.3. Aplicabilidad ambiental**

El control del nitrógeno ha llegado a ser una consideración importante en el diseño y ejecución de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Es bien sabido que el amoníaco no ionizado es tóxico, pero que el ion amonio no lo es.

**Procedimientos de desinfección.** La aplicación de cloro al agua hasta el punto en que hay cloro libre residual disponible se llama cloración hasta el punto de quiebre, y es una de las formas de cloración más eficientes, que aseguran la calidad microbiológica del agua. La cantidad de nitrógeno amoniacal presente en el agua determina en gran medida el cloro necesario para obtener dichos residuales de cloro libres.

**Oxidación en ríos y estuarios.** La conversión autótrofa de amoníaco a nitratos y nitritos requiere oxígeno. Es así como la descarga de nitrógeno amoniacal y su subsecuente oxidación puede reducir seriamente los niveles de oxígeno disuelto en ríos y estuarios. La desinfección de los efluentes con cloro ha minimizado este problema. Los análisis de nitrógeno son importantes para la evaluación y la ejecución de los procesos de tratamiento diseñados para reducir la descarga del amonio.

El amoníaco libre a concentraciones mayores de 0,2mg/L, causa mortalidad en varias especies de peces. Según la EPA se ha determinado que la toxicidad del amoníaco no es un problema en aguas receptoras que tengan un pH por debajo de 8 y una concentración de nitrógeno amoniacal menor que 1mg/L

## **2.2.6. CROMO HEXAVALENTE**

### **2.2.6.1. Consideraciones generales**

La distribución del cromo en la naturaleza, muestra que no existe el cromo elemental y el único mineral de cierta importancia es la espinela, cromita ferrosa ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), ampliamente distribuido en la corteza terrestre, este mineral es procesado metalúrgicamente para obtener un concentrado y a partir del cual se obtiene los derivados del cromo.

El cromo puede presentarse en los estados de oxidación  $Cr^{+2}$  (cromoso),  $Cr^{+3}$  (crómico) y  $Cr^{+6}$  (cromato y dicromato). El estado divalente es básico, el estado trivalente es anfótero (carga +); considerado como un bioelemento y el estado hexavalente es ácido. En la tabla 2.5 se muestra los estados de valencia del cromo y sus características correspondientes:

Tabla 2.5. Estados de valencia del cromo

Estados de oxidación	+6	+3	+2
Iones en solución ácida	$Cr_2O_7^{2-}$ Dicromato	$Cr^{+3}$ Cromito	$Cr^{+2}$ Cromoso
Color característico	Anaranjado	Violeta	Azul
Iones en solución básica	$CrO_4^{2-}$ Cromato	$CrO_2^-$ Cromito	$Cr(OH)_2$ Hidróxido Cromoso
Color característico	Amarillo		
Carácter del óxido	$CrO_3$ Ácido	$Cr_2O_3$ Anfótero	$CrO$ Básico

**El cromo hexavalente ( $Cr^{+6}$ )**, es el de mayor aplicación industrial por sus propiedades ácidas y oxidantes y su capacidad para formar sales muy coloreadas e insolubles.

Los dos estados de oxidación más frecuentes en el ambiente,  $Cr^{+6}$  y  $Cr^{+3}$ , son fácilmente ínter convertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aeróbicas o anaeróbicas y de la temperatura.

Los límites de tolerancia del  $Cr^{6+}$  para las descargas dentro de las aguas subterráneas es de 0.1 mg/l mientras que en aguas potables es de 0.05 mg/l (EPA, 1990). Para el Ecuador el nivel permisible en las aguas potables se ha sido restringido a 0,05mg/l<sup>23</sup>.

<sup>23</sup>Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS), Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1.Pág. 295.

### 2.2.6.2. Desarrollo del método

**Método espectrofotométrico.-** Tomando como referencia al método colorimétrico Difenilcarbácida, este procedimiento mide únicamente el cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en agua natural o residual previamente tratada sus posibles interfeerencias..

El cromo hexavalente se determina mediante una fórmula de reactivo en polvo denominada ChromaVer3. Este reactivo contiene un tampón ácido que reacciona con difenilcarbácida ( $\text{H}_4\text{L}$ ) para formar un complejo rojo violeta

En primer lugar el  $\text{Cr}^{6+}$  oxida la difenilcarbázida a difenilcarbazona ( $\text{H}_2\text{L}$ ) reduciéndose a su vez a  $\text{Cr}^{3+}$ , los mismos que se combinan con la forma enol de la carbazona (figura 2.5) formando el complejo coloreado intenso, proporcional a la cantidad de cromo hexavalente. El complejo de color es medido a 540nm en un rango lineal de 0,0 a 0,7<sup>24</sup> mg/L  $\text{Cr}^{6+}$ .

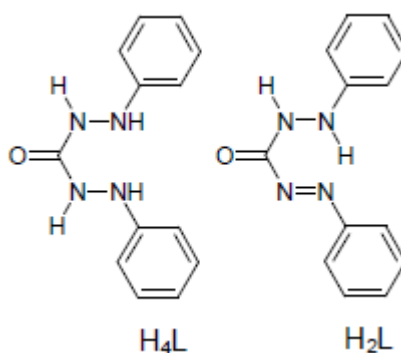
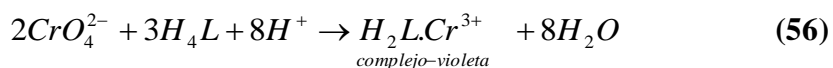


Figura 2.9. Reacción del  $\text{Cr}^{6+}$  con la Difenilcarbácida

La reacción de la difenilcarbázida con el  $\text{Cr}^{6+}$  es selectiva y ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



<sup>24</sup> Manual HACH DR5000, Método 90 Cromo hexavalente

### **2.2.6.3. Aplicabilidad ambiental**

El cromo hexavalente se encuentra en las listas nacionales e internacionales de materiales de alta toxicidad a los que se aplican rigurosos procedimientos de control.

La mayoría del cromo en aguas residuales y especialmente el  $\text{Cr}^{6+}$ , es el resultado de las emisiones de industrias (galvanizado, el terminado de metales, manufactura de equipos eléctricos y electrónicos, la industria de la pintura, la curtiduría, etc) (Dinesh y Singh, 2005).

En animales el  $\text{Cr}^{6+}$  puede causar problemas respiratorios, un bajo acervo puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores. En los peces el  $\text{Cr}^{6+}$ , pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido.

## **2.2.7. SULFUROS**

### **2.2.7.1. Consideraciones generales**

Los sulfuros se encuentran en: aguas subterráneas, aguas termales, las emanaciones gaseosas volcánicas y especialmente en los manantiales calientes. También se genera por la descomposición bacteriana anaerobio-reductora de los sulfatos.

Entre los sulfuros más importantes, por ser componentes de minerales están: el sulfuro de plomo y sulfuro de zinc. El  $\text{S}_2\text{Fe}$  se encuentra formando el mineral llamado pirita.

El sulfuro de hidrógeno  $\text{H}_2\text{S}$ , es un gas incoloro, tóxico con olor fétido, producto de actividades industriales y es más venenoso que el  $\text{CO}$ , se oxida biológicamente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  atacando a los metales y produciendo corrosiones en estructuras de cemento.



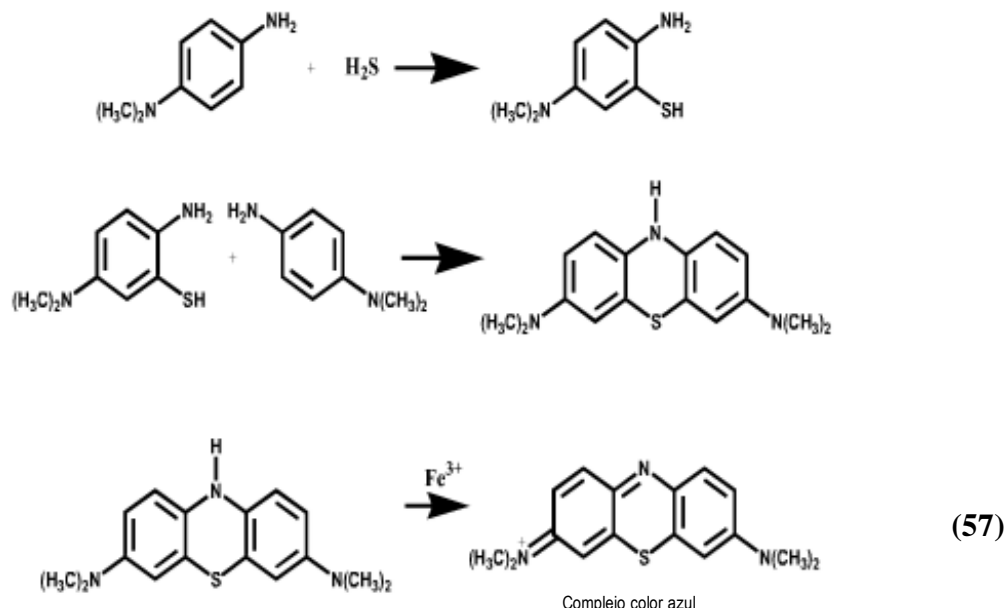
Los límites de tolerancia para no detecta olor del H<sub>2</sub>S en el agua es de 0,025 y 0,25µg/L. <sup>25</sup> Para el Ecuador el nivel permisible en las aguas potables se ha sido restringido a 500µg/L. <sup>26</sup>

### 2.2.7.2. Desarrollo del método

**El método del azul de metileno.-** Se aplica para aguas que contengan hasta 20 mg/L de sulfuros. Para concentraciones mayores, deberán hacerse las diluciones correspondientes.

El método se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la N,N-dimetil - p-fenilendiamina para formar azul de metileno. La intensidad del color azul es proporcional a la concentración de sulfuro.

En este método hay involucrada, por una parte, una reacción de reducción del Fe(III) y, por otra, una reacción de dos moléculas del reactivo a través de un grupo azufre (que proviene del analito), para formar el colorante azul de metileno. La reacción es la siguiente:



<sup>25</sup> APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15<sup>o</sup>Ed. 1990. Method 4500-S<sup>2-</sup> Sulfide.

<sup>26</sup>Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS), Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1.Pág. 295.

El hidrógeno sulfurado y los sulfuros metálicos solubles en medio ácido reaccionan con el oxalato de N,N-dimetil -p-finelendiamina para formar azul de metileno. La intensidad del color azul es proporcional a la concentración de sulfuro. El complejo de color es medido a 665nm en un rango lineal de 0 a 800 µg/L.

### **2.2.7.3. Aplicabilidad ambiental**

El sulfuro en las muestras de agua puede provenir de las siguientes fuentes: Drenaje de ácido de las minas: a partir de desechos de minas abandonadas de carbón o de diferentes sulfuros metálicos. La formación de ácido ocurre cuando un grupo de bacterias oxidantes de sulfuros y de hierro transforman la pirita y otros sulfuros en ácido sulfúrico.

Aguas negras: En algunas regiones donde el agua está estancada, todo el oxígeno ha sido utilizado y, en su lugar, se encuentra sulfuro de hidrógeno. Como por ejemplo: agua del fondo de lagos y embalses estratificados

Aguas residuales: el sulfuro se produce por reducción bacteriana de sulfatos.

Otras fuentes: industria papelera, petroquímica y curtidos.

La presencia de sulfuros en aguas superficiales, y en general, en aguas bien oxigenadas es muy escasa.

En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población. Los efluentes no tratados de las curtiembres ocasionan salinidad en las aguas subterráneas debido a la alta concentración de cloruros, presenta riesgo de formación de gas sulfhídrico, el que en baja concentración genera olor desagradable y en alta concentración puede ser muy tóxico.

## 2.2.8. NITRITOS

### 2.2.8.1. Consideraciones generales

El nitrito se halla en un estado de oxidación intermedio entre el amoníaco y el nitrato, puede estar presente en el agua como resultado de la descomposición biológica de materiales proteicos.

En aguas superficiales crudas, las huellas de nitritos indican contaminación (origen fecal). También se puede producir el nitrito en las plantas de tratamiento o en los sistemas de distribución de agua, como resultado de la acción de bacterias sobre el nitrógeno amoniacal.

El nitrógeno de nitritos rara vez aparece en concentraciones mayores a 1 mg/L aún en efluentes de plantas de tratamiento de aguas potables. Su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente más baja de 0,1 mg/L debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos, es importante el monitoreo y control de descargas del mismo al ambiente.<sup>27</sup>

### 2.2.8.2. Desarrollo del método

**Método Colorimétrico de Greiss.-** Este método colorimétrico tiene por objetivo generar una sal de diazonio en medio ácido (pH = 1.9 a 2.5); a través de una reacción de acoplamiento con una amina aromática o un fenol que produce un compuesto “azo” de color rosa con una intensa absorción en el espectro visible<sup>28</sup> y puede medirse espectrofotométricamente a 507nm en un rango lineal de 0 a 0,300 mg/L.<sup>29</sup>

La formación de un azocompuesto ( $\text{Ar-N=N-Ar}$ ), se desarrolla en varias etapas:

---

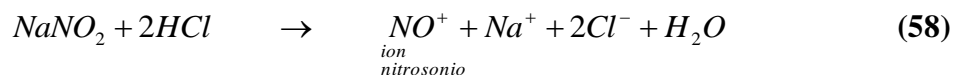
<sup>27</sup> APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15ª Ed. 1990. Method 4500-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> A Nitride.

<sup>28</sup> [http://tesis.ula.ve/postgrado/tde\\_busca/archivo.php?codArchivo=109](http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/archivo.php?codArchivo=109). MSc. Maribel Valero. Tesis doctoral: *Acoplamiento de los sistemas en flujo utilizando la espectroscopía de absorción molecular como forma de detección*, pág. 57.

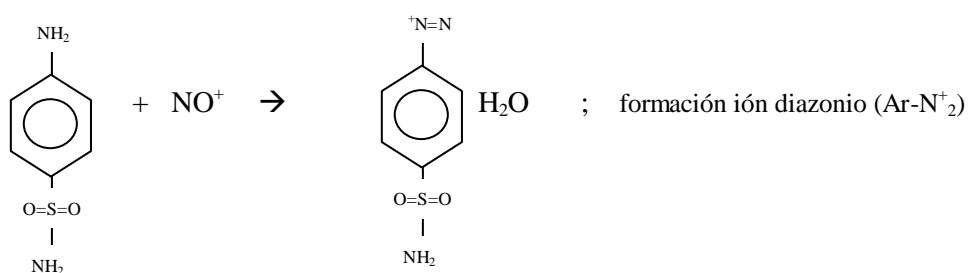
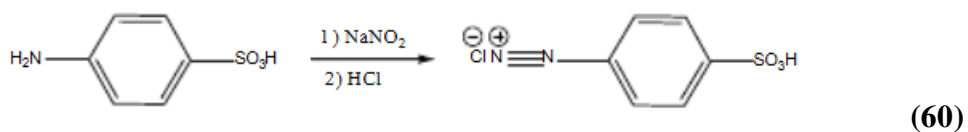
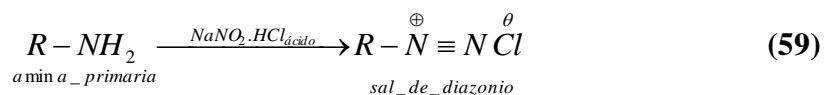
<sup>29</sup> Manual HACH DR5000, Método 371 Nitritos

- 1.- Formación del ión nitrosonio (nitrosación)
- 2.- Formación de una sal de diazonio
- 3.- Formación del azocompuesto (reacción de copulación)

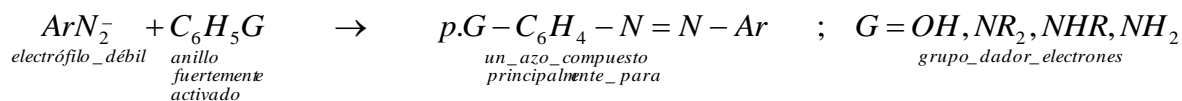
El ión nitrosonio se genera por la reacción del nitrito de sodio ( $\text{NaNO}_2$ ) en presencia de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ).



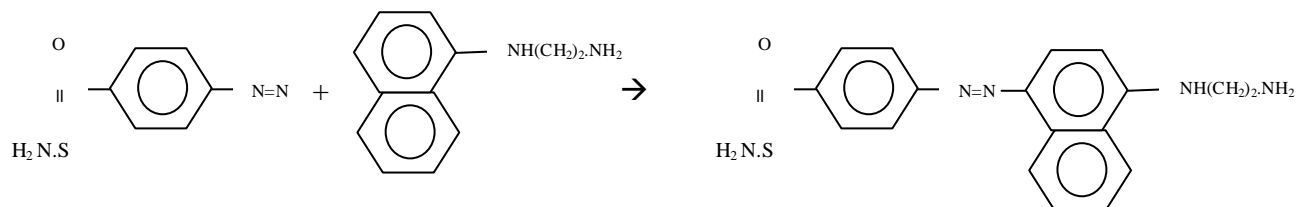
Luego la etapa de nitrosación: el  $\text{NO}^+$  desplaza al  $\text{H}^+$  en el sitio de mayor disponibilidad de electrones (Nitrógeno de la Amina Aromática Primaria) para producir la sal de diazonio.



La etapa de formación del azocompuesto, consiste en una sustitución aromática en la que el ión diazonio reacciona (copulación) con el anillo aromático que posee una fuerte tendencia a liberar electrones ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ). Por lo general, la sustitución se realiza en la posición para- con respecto al grupo activante.



(61)



Formación del azocompuesto color rosa (Ar-N=N-Ar)

(63)

### 2.2.8.3. Aplicabilidad ambiental

Los nitritos son compuestos no deseados en la composición de las aguas potables de consumo público, su determinación cualitativa o cuantitativa de nitritos nos permite detectar posibles variaciones de calidad, ya que la presencia de nitritos se considera un buen indicador de contaminación.

Los nitritos existentes en el agua pueden tener un efecto perjudicial sobre la salud de quien la consuma; sobre todo si se trata de niños, porque el nitrito es un agente etiológico potencial de metahemoglobinemia. El ácido nitroso, que se forma de nitritos en solución ácida, puede reaccionar con aminas secundarias para formar nitrosaminas, muchas de las cuales son conocidas por ser potentes agentes carcinogénicos.

La reglamentación ecuatoriana establece como valor orientado para consumo humano y uso doméstico; y como nivel máximo tolerable hasta 1mg/l expresado como  $\text{NO}_2\text{N}$ .<sup>30</sup> Cantidades superiores a ésta hacen suponer que el agua es rica en materia orgánica en vía de oxidación.

<sup>30</sup> *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 1. Pág. 295.

## 2.2.9. CIANUROS

### 2.2.9.1. Consideraciones generales

El término cianuro incluye a todos los grupos CN que se puedan determinar como ión  $\text{CN}^-$ . Los cianuros se clasifican en simples y complejos.

Los Compuestos Simples de Cianuro se definen como las sales del ácido cianhídrico ( $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_3\text{CN}$  y  $\text{NaCN}$ ). En las soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como  $\text{CN}^-$  y HCN molecular, predominando en la mayoría de las aguas naturales el HCN.

Los Compuestos Complejos de Cianuro son los que forman complejos con metales alcalinos como los Cianuros de hierro, Ferrocianuros, etc.

Es bien conocida la gran toxicidad para la vida acuática del HCN molecular, que se forma con las soluciones de CN por reacción hidrolítica de  $\text{CN}^{2-5}$  con el agua, un cambio de pH en el medio puede liberar este Ácido Cianhídrico, es por ello que es de suma importancia determinar cómo ion Cianuro ( $\text{CN}^-$ ) la presencia de todos los compuestos cianurados en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

### 2.2.9.2. Desarrollo del método

**Método colorimétrico.**- se lo emplea para medir concentraciones de cianuro hasta un límite inferior a  $20\mu\text{g/L}$ , este método detecta cianuros inorgánicos que están presentes tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

Los cianuros, como ácido cianhídrico (HCN), son liberados por el descenso de la muestra con un ácido fuerte, el ácido cianhídrico se adsorbe en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH). El ion cianuro en la disolución adsorbente se determina entonces por espectrofotometría a  $612\text{nm}$  en un rango lineal de 0 a  $0,200\text{ mg/L}$ .<sup>31</sup> El reactivo piridina-pirazolona utilizado para este análisis provoca un color azul intenso con el cianuro libre.

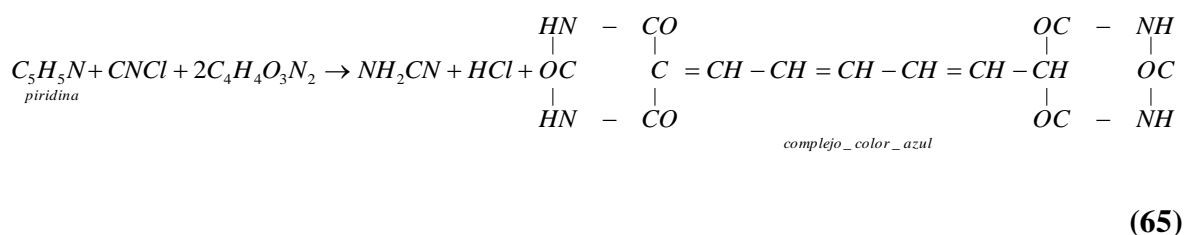
Los iones cianuro  $\text{CN}^-$  reaccionan con el cloro activo presente en la cloramina-T formando cianuro de cloro:

---

<sup>31</sup> Manual HACH DR5000, Método 160 Cianuros



Cuando se añade el reactivo piridina en medio acuoso, el cianuro se acumula en el anillo de ésta separándolo. El producto resultante es un glutacondialdehído intermedio, el cual al combinarse con 2 moléculas de ácido barbitúrico ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ ) se formara un tinte de polimetino de color rosa que en presencia de  $\text{CN}^-$  se tornara azul (ecuación 65).<sup>32</sup>



### 2.2.9.3. Aplicabilidad ambiental

Las sales de cianuro ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ) tienen aspecto de un sólido blanco sin olor, sumamente tóxico. Si se combinan con agua se produce el  $\text{HCN}$  cianuro de hidrógeno, que es un gas altamente tóxico y con olor a almendras amargas.

Una de las propiedades químicas del cianuro, es la clave para entender tanto su toxicidad como su utilidad en la minería y es la capacidad de combinación con metales: Fe, Ag, Au, Ni, Zn, Cd, Hg, etc.

En todas las células (de bacterias, hongos, plantas, animales, hombre) una función vital es la respiración. Una de las moléculas indispensables para esta función es la Citocromo-C oxidasa, que posee en el centro de su estructura un átomo de hierro (Fe). Cuando el cianuro entra en las células captura el Fe y la enzima deja de ser funcional. La consecuencia es que la célula deja de respirar y muere. Por esta razón el cianuro es un veneno para todos los seres vivos, y en dosis muy pequeñas.

La moderna minería debe mucho de su éxito a la utilización de cianuro, un compuesto químico muy eficiente para extraer el oro del mineral, relativamente

<sup>32</sup> <http://www.cepis.org.pe/bvsacd/scan/026578/Tomo%202/026578-02b.pdf>. Determinación cianuros por espectrofotometría. Pág. 5

económico, pero su vez extremadamente tóxico.

En los desechos de las minas, permanecen una variedad de constituyentes que incluyen: cianuro residual y productos de su descomposición, principalmente cianatos y tiocianatos, metales pesados y sulfuros.

Los cianuros de hierro desde el punto de vista ambiental requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia, los ferricianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídrico cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta.

La toxicidad aguda producida por una única exposición es (EPA, OMS 1995):

Dosis letal: 150-300 mg/L de NaCN o 90-100 mg/L de HCN.

La reglamentación ecuatoriana establece como aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección, un nivel máximo permisible de 0,01 mg/l expresado como CN<sup>-</sup> Total.<sup>33</sup>

---

<sup>33</sup> Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS), Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Tabla 2. Pág. 295.



## CAPÍTULO III

### DATOS EXPERIMENTALES

#### 3.1 ALCALINIDAD

Tabla 3.1. Volúmenes de HCl 0,02N gastados para soluciones de diferente concentración

Concentración Teórica (mg/L)	Volúmenes (ml) de Solución de Ácido Clorhídrico 0,02N gastado en la titulación								
	DIA 1			DIA 2			DIA 3		
	Número de Mediciones			Número de Mediciones			Número de Mediciones		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
50	1,3	1,25	1,25	1,25	1,25	1,3	1,25	1,25	1,2
75	1,9	1,95	1,9	1,95	1,9	2	1,9	1,9	1,95
100	2,55	2,55	2,55	2,5	2,55	2,6	2,5	2,55	2,5
125	3,1	3,05	3,05	3,1	3,1	3,1	3	3,15	3,1
200	4,85	4,9	4,9	4,9	4,85	4,9	4,9	4,9	4,9
250	6,1	6,15	6,1	6,1	6,05	6,15	6,05	6,05	6,1
500	12,1	12,2	12,2	12,2	12,1	12,2	12,15	12,2	12,2
1000	24,2	24,2	24,4	24,4	24,2	24,4	24,3	24,35	24,4

Tabla 3.2. Volúmenes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N gastados para soluciones de diferente concentración

Concentración Teórica (mg/L)	Volúmenes (ml) de Solución de Ácido Sulfúrico 0,02N gastado en la titulación								
	DIA 1			DIA 2			DIA 3		
	Número de Mediciones			Número de Mediciones			Número de Mediciones		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
50	1,3	1,25	1,25	1,3	1,25	1,25	1,25	1,25	1,3
75	1,9	1,9	1,9	1,95	1,9	1,95	1,95	1,9	1,95
125	3,15	3,15	3,2	3,2	3,1	3,05	3,1	3,2	3,1
200	4,95	5	4,9	5	5	4,9	4,9	4,95	4,95
250	6,2	6,2	6,2	6,15	6,15	6,15	6,1	6,2	6,2
500	12,3	12,4	12,35	12,3	12,3	12,35	12,2	12,25	12,25
1000	24,6	24,7	24,7	24,6	24,6	24,6	24,5	24,5	24,7

### 3.2 DUREZA

Tabla 3.3. Volúmenes de solución EDTA gastados para soluciones de diferente concentración

Concentración Teórica (mg/L)	Volúmenes (ml) de Solución de EDTA 0,1M gastado en la titulación								
	DIA 1			DIA 2			DIA 3		
	Número de Mediciones								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,5
30	0,8	0,75	0,75	0,75	0,8	0,75	0,75	0,75	0,75
50	1,3	1,25	1,3	1,25	1,25	1,25	1,3	1,3	1,25
100	2,5	2,5	2,5	2,45	2,5	2,45	2,45	2,5	2,5
300	7,4	7,4	7,45	7,4	7,4	7,4	7,4	7,45	7,35
500	12,45	12,4	12,35	12,35	12,35	12,35	12,35	12,35	12,4
600	14,75	14,8	14,75	14,7	14,7	14,8	14,7	14,7	14,7

### 3.3 CLORUROS

Tabla 3.4. Volúmenes de solución AgNO<sub>3</sub> gastados para soluciones de diferente concentración

Concentración Teórica (mg/L)	Volúmenes (ml) de Solución de AgNO <sub>3</sub> gastado en la titulación								
	DIA 1			DIA 2			DIA 3		
	Número de Mediciones								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
5	0,4	0,4	0,4	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
10	0,7	0,7	0,7	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
25	1,45	1,45	1,5	1,5	1,45	1,5	1,45	1,45	1,5
50	2,7	2,75	2,75	2,75	2,7	2,75	2,7	2,8	2,8
100	5,25	5,3	5,25	5,35	5,25	5,25	5,2	5,25	5,3
150	7,75	7,75	7,8	7,75	7,8	7,8	7,85	7,8	7,9
200	10,3	10,3	10,35	10,3	10,3	10,35	10,35	10,3	10,45
300	15,35	15,35	15,35	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,5
400	20,55	20,6	20,55	20,55	20,6	20,55	20,55	20,55	20,55

### 3.4 FLUORUROS

Tabla 3.5. Valores de absorbancia para soluciones de Fluoruros de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
<b>DIA 1</b>	0	0,000	0,001	0,001
	0,02	-0,012	-0,008	-0,019
	0,05	-0,025	-0,020	-0,031
	0,1	-0,046	-0,039	-0,051
	0,2	-0,088	-0,080	-0,092
	0,5	-0,212	-0,201	-0,216
	1	-0,434	-0,395	-0,421
	1,5	-0,613	-0,573	-0,614
	2	-0,831	-0,807	-0,789
<b>DIA 2</b>	0	0,002	0,001	0,001
	0,02	-0,011	-0,018	-0,019
	0,05	-0,024	-0,030	-0,031
	0,1	-0,044	-0,050	-0,051
	0,2	-0,087	-0,092	-0,094
	0,5	-0,209	-0,214	-0,218
	1	-0,427	-0,423	-0,445
	1,5	-0,609	-0,629	-0,625
	2	-0,819	-0,788	-0,816
<b>DIA 3</b>	0	0,002	0,001	0,001
	0,02	-0,020	-0,019	-0,025
	0,05	-0,031	-0,031	-0,037
	0,1	-0,051	-0,051	-0,057
	0,2	-0,092	-0,093	-0,100
	0,5	-0,213	-0,215	-0,224
	1	-0,421	-0,422	-0,449
	1,5	-0,607	-0,647	-0,652
	2	-0,796	-0,788	-0,805

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000

### 3.5 NITRÓGENO AMONICAL

Tabla 3.6. Valores de absorbancia para soluciones de  $\text{NH}_3\text{-N}$  de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
DIA 1	0	0,018	0,024	0,017
	0,05	0,041	0,049	0,041
	0,1	0,068	0,075	0,069
	0,2	0,119	0,127	0,123
	0,5	0,291	0,300	0,300
	1	0,568	0,586	0,588
	2	1,076	1,122	1,077
	2,5	1,366	1,416	1,389
DIA 2	0	0,001	0,007	0,016
	0,05	0,019	0,030	0,041
	0,1	0,051	0,065	0,071
	0,2	0,116	0,129	0,127
	0,5	0,317	0,323	0,316
	1	0,633	0,615	0,612
	2	1,299	1,251	1,266
	2,5	1,589	1,610	1,461
DIA 3	0	0,010	0,010	0,013
	0,05	0,032	0,034	0,035
	0,1	0,061	0,062	0,064
	0,2	0,115	0,117	0,124
	0,5	0,291	0,308	0,299
	1	0,583	0,592	0,598
	2	1,183	1,182	1,165
	2,5	1,470	1,433	1,406

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000

### 3.6 CROMO HEXAVALENTE

Tabla 3.7. Valores de absorbancia para soluciones de  $\text{Cr}^{6+}$  de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
<b>DIA 1</b>	<b>0</b>	0,010	0,009	0,006
	<b>0,05</b>	0,107	0,103	0,101
	<b>0,1</b>	0,186	0,181	0,181
	<b>0,2</b>	0,386	0,386	0,384
	<b>0,5</b>	0,956	0,950	0,946
	<b>0,6</b>	1,130	1,134	1,137
	<b>0,7</b>	1,286	1,303	1,302
<b>DIA 2</b>	<b>0</b>	0,009	0,006	0,005
	<b>0,05</b>	0,101	0,101	0,100
	<b>0,1</b>	0,180	0,185	0,181
	<b>0,2</b>	0,387	0,382	0,384
	<b>0,5</b>	0,936	0,938	0,945
	<b>0,6</b>	1,146	1,117	1,118
	<b>0,7</b>	1,321	1,310	1,318
<b>DIA 3</b>	<b>0</b>	0,007	0,010	0,010
	<b>0,05</b>	0,102	0,110	0,113
	<b>0,1</b>	0,183	0,193	0,201
	<b>0,2</b>	0,383	0,388	0,395
	<b>0,5</b>	0,939	0,947	0,961
	<b>0,6</b>	1,116	1,135	1,151
	<b>0,7</b>	1,301	1,285	1,307

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000

### 3.7 SULFUROS

Tabla 3.8. Valores de absorbancia para soluciones de  $S^{2-}$  de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
<b>DIA 1</b>	<b>0</b>	-0,002	0,003	-0,002
	<b>5</b>	0,008	0,013	0,009
	<b>10</b>	0,017	0,021	0,019
	<b>25</b>	0,046	0,052	0,049
	<b>50</b>	0,098	0,101	0,097
	<b>100</b>	0,192	0,203	0,190
	<b>250</b>	0,481	0,474	0,481
	<b>500</b>	0,954	0,948	0,957
	<b>800</b>	1,528	1,521	1,537
<b>DIA 2</b>	<b>0</b>	0,002	0,002	0,003
	<b>5</b>	0,010	0,009	0,009
	<b>10</b>	0,018	0,018	0,019
	<b>25</b>	0,047	0,043	0,053
	<b>50</b>	0,094	0,091	0,093
	<b>100</b>	0,197	0,185	0,186
	<b>250</b>	0,481	0,480	0,470
	<b>500</b>	0,968	0,949	0,948
	<b>800</b>	1,522	1,524	1,513
<b>DIA 3</b>	<b>0</b>	0,003	0,002	0,002
	<b>5</b>	0,012	0,010	0,009
	<b>10</b>	0,020	0,018	0,017
	<b>25</b>	0,047	0,047	0,049
	<b>50</b>	0,097	0,092	0,099
	<b>100</b>	0,193	0,185	0,196
	<b>250</b>	0,490	0,471	0,471
	<b>500</b>	0,976	0,943	0,947
	<b>800</b>	1,542	1,512	1,528

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000

### 3.8 NITRITOS

Tabla 3.9. Valores de absorbancia para soluciones de NO<sub>2</sub>-N de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
<b>DIA 1</b>	<b>0</b>	0,011	0,016	0,015
	<b>0,01</b>	0,049	0,050	0,060
	<b>0,02</b>	0,114	0,116	0,121
	<b>0,05</b>	0,276	0,281	0,281
	<b>0,1</b>	0,550	0,555	0,551
	<b>0,2</b>	1,089	1,104	1,087
	<b>0,3</b>	1,612	1,642	1,598
<b>DIA 2</b>	<b>0</b>	0,007	0,011	0,012
	<b>0,01</b>	0,062	0,056	0,060
	<b>0,02</b>	0,124	0,117	0,119
	<b>0,05</b>	0,298	0,286	0,291
	<b>0,1</b>	0,589	0,567	0,576
	<b>0,2</b>	1,165	1,124	1,138
	<b>0,3</b>	1,719	1,688	1,714
<b>DIA 3</b>	<b>0</b>	0,013	0,012	0,005
	<b>0,01</b>	0,056	0,059	0,038
	<b>0,02</b>	0,124	0,118	0,108
	<b>0,05</b>	0,305	0,280	0,281
	<b>0,1</b>	0,606	0,550	0,569
	<b>0,2</b>	1,197	1,088	1,137
	<b>0,3</b>	1,800	1,605	1,716

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000

### 3.9 CIANUROS

Tabla 3.10. Valores de absorbancia para soluciones de CN<sup>-</sup> de diferente concentración

	Concentración Teórica (mg/L)	Valores de Absorbancia		
		Número de lecturas		
		1	2	3
<b>DIA 1</b>	<b>0</b>	0,026	0,025	0,025
	<b>0,02</b>	0,064	0,061	0,059
	<b>0,05</b>	0,123	0,128	0,122
	<b>0,1</b>	0,229	0,241	0,230
	<b>0,15</b>	0,331	0,357	0,351
	<b>0,2</b>	0,430	0,478	0,469
<b>DIA 2</b>	<b>0</b>	0,026	0,026	0,025
	<b>0,02</b>	0,064	0,060	0,062
	<b>0,05</b>	0,137	0,137	0,136
	<b>0,1</b>	0,265	0,285	0,285
	<b>0,15</b>	0,408	0,443	0,440
	<b>0,2</b>	0,558	0,598	0,596
<b>DIA 3</b>	<b>0</b>	0,025	0,025	0,026
	<b>0,02</b>	0,058	0,063	0,065
	<b>0,05</b>	0,130	0,137	0,141
	<b>0,1</b>	0,265	0,285	0,286
	<b>0,15</b>	0,408	0,454	0,450
	<b>0,2</b>	0,562	0,599	0,601

Valores medidos en el equipo: Espectrofotómetro HACH DR5000



## CAPÍTULO IV

### CÁLCULOS DE VALIDACIÓN

#### 4.1 ALCALINIDAD

Para la validación del método de determinación de alcalinidad, se trabajó con dos soluciones titulantes de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N, estableciendo dos procedimientos de validación.

Por motivos de ilustración, a continuación se desarrollan los cálculos referidos a la titulación con HCl como solución titulante.

##### 4.1.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado, establece un rango de medición de 50-1000ppm, expresados como mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

##### 4.1.2 Tratamiento de los datos experimentales

Cálculo de la normalidad de las soluciones titulantes

$$N = \frac{m \times V_{sol}}{V_{titulante} \times P_{eq-Na_2CO_3}} \quad (66)$$

Donde:

N= normalidad de las soluciones titulantes en 1Lt de solución

m = Masa (gr) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pesados en un matraz de 1 Litro = 2,52gr

V<sub>sol</sub> = Volumen (ml) de la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tomados para la titulación = 15ml

V<sub>titulante</sub> = Volumen (ml) de ácidos gastados = 37,10ml de HCl / 37,46ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

P<sub>eq-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = Peso equivalente de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 53eq-gr

Reemplazando la ecuación (66), con los datos anteriores se obtiene, el valor de la Normalidad para la solución titulante de HCl:

$$N = \frac{15ml \times 2,52gr}{37,10ml \times 53eq} = 0,0192_{eq-gr/L}$$

Cálculo de la Alcalinidad expresada como (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)

$$CaCO_{3mg/L} = \frac{N \times V_{titulante} \times P_{eq-CaCO_3}}{V_{mstra}} \times 1000$$

(67)

Donde:

N= Normalidad calculada del ácido titulante de HCL o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

V<sub>titulante</sub> = Volumen de ácido gastado = datos experimentales (tablas 3.1)

V<sub>mstra</sub> = Volumen de la muestra empleada para la titulación = 25ml

P<sub>eq-CaCO<sub>3</sub></sub> = Peso equivalente de CaCO<sub>3</sub> = 50eq-gr

Reemplazando en la ecuación (67), con el volumen gastado de HCl para una concentración teórica de 100mg/L (tabla 3.1), se tiene:

$$CaCO_{3mg/L} = \frac{0,0192eq-gr/L \times 2,55ml \times 50eq}{25ml} \times 1000 = 97,92mg/L$$

Tabla 4.1. Concentraciones diarias de Alcalinidad (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)

Concentración Teórica (mg/L)	DIA 1			DIA 2			DIA 3		
	Número de lecturas			Número de lecturas			Número de lecturas		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
50	49,92	48,00	48,00	48,00	48,00	49,92	48,00	48,00	46,08
75	72,96	74,88	72,96	74,88	72,96	76,80	72,96	72,96	74,88
100	97,92	97,92	97,92	96,00	97,92	99,84	96,00	97,92	96,00
125	119,04	117,12	117,12	119,04	119,04	119,04	115,20	120,96	119,04
200	186,24	188,16	188,16	188,16	186,24	188,16	188,16	188,16	188,16
250	234,24	236,16	234,24	234,24	232,32	236,16	232,32	232,32	234,24
500	464,64	468,48	468,48	468,48	464,64	468,48	466,56	468,48	468,48
1000	929,28	929,28	936,96	936,96	929,28	936,96	933,12	935,04	936,96

Con los datos de la tabla 4.1 calculamos los promedios de todas las mediciones en los 3 días de observación (ecuación 15). Para un patrón de 100mg/L, se tiene:

$$\bar{x} = \frac{97,92 + 97,92 + 97,92 + 96,00 + 97,62 + 99,84 + 96,00 + 97,92 + 96,00}{9} = 97,49 \text{ mg/L}$$

Tabla 4.2. Promedio de concentraciones de Alcalinidad (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)

Concentración teórica (mg/L)	Promedio de Alcalinidad (x) mg/L de CaCO <sub>3</sub>
50	48,21
75	74,03
100	97,49
125	118,40
200	187,73
250	234,03
500	467,41
1000	933,76

#### 4.1.3 Linealidad del procedimiento

##### Determinación de la curva de ajuste

Para aplicar las ecuaciones de cálculo de la curva de ajuste, procedemos a construir la tabla 4.3. Donde, la columna “y” son las concentraciones teóricas y los valores de la columna “x” son el promedio de alcalinidad en mg/L CaCO<sub>3</sub> (tabla 4.2)

Una vez ordenados los datos, realizamos los respectivos cálculos como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores para determinar la curva de ajuste. Método Alcalinidad.

n	(y) Concentración teórica en mg/L	(x) Concentración medida en mg/L	x <sup>2</sup>	x*y	y <sup>2</sup>
1	50	48,21	2324,53	2410,67	2500
2	75	74,03	5479,95	5552,00	5625
3	100	97,49	9504,95	9749,33	10000
4	125	118,40	14018,56	14800,00	15625
5	200	187,73	35243,80	37546,67	40000
6	250	234,03	54768,48	58506,67	62500
7	500	467,41	218475,22	233706,67	250000
8	1000	933,76	871907,74	933760,00	1000000
<b>SUMA</b>	<b>2300</b>	<b>2161,07</b>	<b>1211723,23</b>	<b>1296032,00</b>	<b>1386250</b>
<b>PROMEDIO</b> $\bar{x}$	<b>287,5</b>	<b>270,13</b>	<b>151465,40</b>	<b>162004,00</b>	<b>173281,25</b>

Empleando los datos de la tabla 4.3 y reemplazándolos en las ecuaciones (2) y (3), se calculó el valor de la pendiente “ $m$ ” y de la coordenada de origen “ $b$ ” obteniendo una expresión lineal (ecuación 1).

$$m = \frac{10 * 1211723,23 - 2161,07 * 2300}{10 * 1211723,23 - (2161,07)^2} = 1,073$$

$$b = \frac{2300 - 1,073 * 2161,07}{8} = -1,86$$

$$y = 1,073x - 1,86$$

### Cálculo de la desviación estándar y factor de correlación en la curva de ajuste:

Antes de aplicar las ecuaciones para el cálculo de las desviaciones estándar y el factor de correlación, se elaboró la tabla 4.4. Se empleó los resultados obtenidos de la curva de ajuste.

Para ilustrar la elaboración de la tabla 4.4, consideremos para un “ $n=1$ ” se tiene:

(ecuación 4)  $\hat{y} = m.x + b = (1,073 \times 48,21) - 1,86 = 49,87$

$$(y - \hat{y})^2 = (50 - 49,87)^2 = 0,02$$

(ecuación 6)  $\hat{x} = (y - b) / m = (50 + 1,86) / 1,073 = 48,34$

$$(x - \hat{x})^2 = (48,21 - 48,34)^2 = 0,02$$

$$(x - \bar{x})^2 = (48,21 - 210,13)^2 = 49248,49$$

Tabla 4.4. Valores para determinar los factores de regresión en la curva de ajuste.

<b>n</b>	$\hat{y} = m.x + b$	$(y - \hat{y})^2$	$\hat{x} = (y - b) / m$	$(x - \hat{x})^2$	$(x - \bar{x})^2$
1	49,87	0,02	48,34	0,02	49248,49
2	77,56	6,57	71,64	5,71	38457,82
3	102,74	7,51	94,94	6,52	29804,57
4	125,17	0,03	118,24	0,03	23023,00
5	199,56	0,19	188,14	0,17	6789,76
6	249,23	0,60	234,75	0,52	1303,69
7	499,63	0,14	467,76	0,12	38919,40
8	999,97	0,00	933,79	0,00	440400,35
<b>Σ Sumatoria</b>	2303,72	15,06	2157,60	13,08	627947,09

Reemplazando la ecuación (5) se obtiene:

$$S_y = \sqrt{\frac{15,06}{8 - 2}} = 1,58$$

Reemplazando la ecuación (7) se obtiene:

$$S_m = \frac{1,58}{\sqrt{627947,09}} = 0,002$$

Reemplazando la ecuación (9) se obtiene:

$$S_x = \sqrt{\frac{13,08}{8-2}} = 1,48$$

Reemplazando la ecuación (8) se obtiene:

$$S_b = 0,002 * \sqrt{\frac{1211723,23}{8}} = 0,78$$

Reemplazando la ecuación (10) con los datos de la tabla 5.4, se obtiene:

$$r = \frac{8 * 1296032 - (2161,07) * (2300)}{\sqrt{(8 * 1211723,23 - (2161,07)^2) (8 * 1386250 - (2300)^2)}} = 0,99999191$$

Tabla 4.5. Resultados de la regresión lineal. Método Alcalinidad.

Pendiente de la curva	<b>m</b>	1,073
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,002
Coordenada de origen	<b>b</b>	-1,86
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,78
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,99999191

#### 4.1.4 Límites de detección y de cuantificación

Para el cálculo de los límites de detección y de cuantificación de todos los métodos analíticos se utilizaron las ecuaciones (13) y (14). Reemplazando dichas ecuaciones se obtiene:

$$LD = x_{LD} = \frac{4,30 * 0,78}{1,073} = 3,1_{mg / L}$$

$$LC = x_{LC} = \frac{4,30 * 1,58}{1,073} = 6,4_{mg / L}$$

#### 4.1.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Conforme la tabla 2.1, realizamos el análisis para una concentración teórica de 100mg/L.

Tabla 4.6. Análisis para una concentración teórica de 100mg/L, Alcalinidad

NIVEL DE CONCENTRACIÓN 100mg/L			
Día vs. observación	Día 1. Analista 1	Día 2. Analista 1	Día 3. Analista 1
1	97,92	96,00	96,00
2	97,92	97,92	97,92
3	97,92	99,84	96,00
<b>PROMEDIOS</b>	<b>97,92</b>	<b>97,92</b>	<b>96,64</b>
DESVIACIÓN CUADRADA DE LOS PROMEDIOS		<b>1,0922</b>	
<b>VARIANZAS</b>	<b>0,00</b>	<b>3,69</b>	<b>1,23</b>
DESVIACIÓN CUADRADA DE LOS DATOS POR DÍA	<b>6,05845E-28</b>	<b>7,3728</b>	<b>2,4576</b>

Para realizar el análisis ANOVA, aplicamos las ecuaciones descritas en la tabla 2.2 y empleamos los datos de la tabla 4.6, desarrollando los siguientes cálculos:

Tabla 4.7. Análisis ANOVA para una concentración teórica de 100<sub>mg/L</sub>. Alcalinidad

ANÁLISIS SIMPLE DE LA VARIANZA			
ORIGEN DE LA VARIANZA	GRADOS DE LIBERTAD ( $\nu$ )	SUMAS DE DIFERENCIAS CUADRÁTICAS (SDC)	DIFERENCIAS CUADRÁTICAS MEDIAS (DCM = SDC/ $\nu$ )
ENTRE GRUPOS (BETWEEN)	$\nu_1 = 3-1=2$	$SDC_B = 3*(1,0922) = 3,28$	$DCM_B = 3,28/2 = 1,64$
DENTRO DEL GRUPO (WITHIN)	$\nu_2 = 9-3=6$	$SDC_W = \Sigma(6,058E-28 + 7,3728 + 2,4576) = 9,83$	$DCM_W = 9,83/6 = 1,64$

Tabla 4.8. Resultados ANOVA para una concentración teórica de 100mg/L. Alcalinidad

<b>G. Libertad B</b>	2
<b>G. Libertad W</b>	6
<b>SDC<sub>W</sub></b>	9,83
<b>SDC<sub>B</sub></b>	3,28
<b>DCM<sub>W</sub></b>	1,64
<b>DCM<sub>B</sub></b>	1,64

A continuación, se calcula la desviación estándar de la repetibilidad ( $s_r$ ), reemplazando la ecuación (19) se obtiene:

$$s_r = \sqrt{1,64} = 1,28$$

Luego se reemplaza los datos en la ecuación (21):

$$s_L^2 = \frac{1,64 - 1,64}{3} = 0$$

La reproducibilidad ( $s_R$ ) mediante la ecuación (20):

$$s_R = \sqrt{(1,28)^2 + (0)^2} = 1,28$$

Para el cálculo de los coeficientes de variación de repetibilidad, ecuación (22):

$$cvr(\%) = \frac{S_r}{\min \bar{x}_{PROMEDIO}} * 100 = \frac{1,28}{96,64} * 100 = 1,32\%$$

Donde  $\min \bar{X}_{PROMEDIO}$  corresponde al menor valor de la media de los promedios según la tabla 4.6.

Para el cálculo de coeficientes de correlación de reproducibilidad, ecuación 22:

$$CVR(\%) = \frac{S_R}{\bar{X}_{PROMEDIOS}} * 100 = \frac{1,28}{97,49} * 100 = 1,31\%$$

Donde  $\bar{X}_{PROMEDIOS}$ , corresponde a la media de los promedios de los valores según la tabla 4.6.

Tabla 4.9. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_R$ ,  $\%CV_r$ ). Método Alcalinidad

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
50	1,11	2,34	1,12	2,32
75	1,43	1,94	1,43	1,93
100	1,28	1,32	1,28	1,31
125	1,81	1,54	1,81	1,53
200	0,91	0,48	0,91	0,48
250	1,43	0,61	1,46	0,62
500	1,92	0,41	1,92	0,41
1000	3,79	0,41	3,79	0,41
<b>GLOBAL</b>	<b>1,46</b>	<b>1,58</b>	<b>1,46</b>	<b>1,55</b>

#### 4.1.6 Determinación de la Incertidumbre del método

##### Incertidumbre estándar ( $\mu_e$ )

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_A)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.9.

Reemplazando la ecuación (25), se obtiene la incertidumbre de apreciación del equipo de medición empleado (bureta de 25ml, tolerancia =  $\pm 0,05$ ml):

$$\mu_A = \frac{0,05ml}{\sqrt{6}} = 0,02ml$$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula de la siguiente manera.

Ejemplo: para una concentración teórica de 100mg/L (reemplazo ec. 28)

$$Ex = \frac{(97,49_{mg/L} - 100_{mg/L}) + 2,306 \times \frac{1,28_{mg/L}}{\sqrt{9}}}{97,49_{mg/L}} = -0,016_{mg/L}$$

Luego empleo la ecuación (27), se obtiene:

$$\mu_{eD} = \frac{-0,016_{mg/L}}{\sqrt{3}} = -0,009_{mg/L}$$



Tabla 4.10. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud método (mg/L)	Deriva de la exactitud, $\mu_{eD}$ (mg/L)
50	-0,019	-0,011
75	0,001	0,001
100	-0,016	-0,009
125	-0,045	-0,026
200	-0,062	-0,036
250	-0,063	-0,037
500	-0,067	-0,039
1000	-0,068	-0,039

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de la solución patrón de carbonato de calcio, se empleó la Regla 2 según ecuación (30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (67):

$$\mu_{CaCO_3 \text{ mg/L}} = CaCO_3 \text{ mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{\mu_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Vsol}}{V_{sol}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Vtitulante}}{V_{titulante}}\right)^2} \quad (68)$$

Donde:

$\mu_{CaCO_3 \text{ mg/L}}$  = Incertidumbre de la solución patrón de  $CaCO_3$

$\mu_N$  = Incertidumbre de la Normalidad del ácido titulante de HCL o  $H_2SO_4$

$\mu_{Vsol}$  = Incertidumbre del Volumen de la muestra en la titulación (pipeta de 15ml)

$\mu_{Vtitulante}$  = Incertidumbre del Volumen de ácido gastado (Bureta 50ml)

Ecuación de concentración de la solución patrón:

$$CaCO_3 \text{ mg/L} = \frac{N \times V_{titulante} \times P_{eq-CaCO_3}}{V_{sol}} \times 1000 \quad (69)$$

Reemplazando la ecuación (69) con los datos y resultados de la ecuación (66), se tiene:

$$CaCO_3 \text{ mg/L} = \frac{0,0192 \text{ eq-gr/L} \times 37,10 \text{ ml} \times 50 \text{ eq}}{15 \text{ ml}} \times 1000 = 2379,68 \text{ mg/L}$$

### Cálculo de la incertidumbre de la Normalidad de las soluciones titulantes ( $\mu_N$ )

Para el cálculo de la incertidumbre de la Normalidad de la solución de HCl ( $\mu_N$ ), se empleó la Regla 2 según ecuación (30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (66):

$$\mu_N = N \times \sqrt{\left(\frac{\mu_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{sol}}}{V_{sol}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{titulante}}}{V_{titulante}}\right)^2} \quad (70)$$

Donde:

Incertidumbre de la masa ( $\mu_m$ ) conforme ecuación (26):

$$\mu_m = \frac{\text{apreciación.balanzaanalítica}}{k} = \frac{0,0012_{gr}}{2} = 0,0006_{gr}$$

Incertidumbre del volumen ( $\mu_{V_{sol}}$ ) conforme ecuación (25):

$$\mu_{V_{sol}} = \frac{\text{apreciación.pipeta.15ml}}{\sqrt{6}} = \frac{0,025_{ml}}{\sqrt{6}} = 0,01_{ml}$$

Incertidumbre del volumen ( $\mu_{V_{titulante}}$ ) conforme ecuación (25):

$$\mu_{V_{titulante}} = \frac{\text{apreciación.bureta50ml}}{\sqrt{6}} = \frac{0,05_{ml}}{\sqrt{6}} = 0,02_{ml}$$

Conforme los datos calculados y conociendo la normalidad del HCl  $N=0,0192_{eq-gr/L}$  se reemplaza la ecuación (70), obteniéndose:

$$\mu_N = 0,0192_{eq-gr/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006_{gr}}{2,52_{gr}}\right)^2 + \left(\frac{0,01_{ml}}{15_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,02_{ml}}{37,10_{ml}}\right)^2}$$

$$\mu_N = 1,74 \times 10^{-5}_{eq-gr/L}$$

Conforme los resultados obtenidos, se aplica la ecuación (68) obteniéndose:

$$\mu_{CaCO_3, mg/L} = 2379,68_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{1,74 \times 10^{-5}_{eq-gr/L}}{0,0192_{eq-gr/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,01_{ml}}{15_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,02_{ml}}{37,10_{ml}}\right)^2}$$

$$\mu_{CaCO_3, mg/L} = 3,97_{mg/L}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_1}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la Regla 2 (ecuación 30) en la expresión

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ , obteniéndose:

$$\mu_{C_1} = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{\mu_{C_2}}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_1}}{V_1}\right)^2} \quad (71)$$

Donde:

$C_1$  = concentraciones promedio (tabla 4.2)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $\text{CaCO}_3 = 2379,68 \text{ mg/L}$

$\mu_{C_2}$  = incertidumbre de  $C_2 = 3,97 \text{ mg/L}$

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de  $100 \pm 0,1 \text{ ml}$

$\mu_{V_2}$  = incertidumbre de  $V_2$ ; balón 1000ml: (reemplazo ec.25)  $\mu_{V_2} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,041_{ml}$

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $\text{CaCO}_3$  (tabla 4.11)

$\mu_{V_1}$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.11)

En la tabla 4.11 se registró el volumen ( $V_1 \text{ ml}$ ) tomado de la solución patrón de  $\text{CaCO}_3$  para la preparación de sus correspondientes estándares, indicando el material volumétrico empleado y su apreciación registrada. Luego se procedió al cálculo de los valores de “INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )” conforme la ecuación (25), por ejemplo:

$$u_{\text{pipeta.automática}} = \frac{0,001_{ml}}{\sqrt{6}} = 0,0004_{ml}$$

Finalmente se calcula el “ERROR TOTAL”, es decir el número de veces que utilizamos el material volumétrico por su “INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )” correspondiente, siguiendo el ejemplo anterior se tiene:

$$ERROR.TOTAL_{\text{pipeta.automática}} = 2 \times 0,0004_{ml} = 0,001_{ml}$$

Tabla 4.11. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (mg/L)	V <sub>1</sub> = ml tomados del estándar de CaCO <sub>3</sub>	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE (μ) = Apreciación/√6	ERROR TOTAL # medidas*μ
50	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
75	3	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
100	4	pipeta automática	0,001	0,0004	0,002
125	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
200	8	pipeta 5ml + pipeta automática	0,016	0,007	0,007
250	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
500	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016
1000	40	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,033

Volumen máximo tomado con una pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) para una concentración teórica de 100mg/L, se tiene:

$$\mu C_1 = 97,493_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{3,97_{mg/L}}{2379,68_{mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,002_{ml}}{4_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,0401_{ml}}{100_{ml}}\right)^2} = 0,17_{mg/L}$$

El valor obtenido de  $\mu C_1$  (mg/L), se utiliza para el cálculo de la incertidumbre corregida en la preparación de las muestras  $\mu C$  mg/L, ( $k=2$ ; 95%). Reemplazando la ecuación (26) para una concentración teórica de 100mg/L, se obtiene:

$$\mu C = \frac{0,17_{mg/L}}{2} = 0,09_{mg/L}$$

Tabla 4.12. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
50	48,21	0,09	0,04
75	74,03	0,13	0,07
100	97,49	0,17	0,09
125	118,40	0,25	0,12
200	187,73	0,36	0,18
250	234,03	0,45	0,22
500	467,41	0,83	0,41
1000	933,76	1,62	0,81

Incetidumbre corregida  $\mu C = \mu C_1/k$ ;  $k=2$

Finalmente con los datos obtenidos, calculamos la incertidumbre estándar del método analítico de alcalinidad. Reemplazando la ecuación (31) para una concentración teórica de 100mg/L, se obtiene:

$$\mu_e(x) = \sqrt{(1,28)^2 + (0,02)^2 + (0,004)^2 + (0,09)^2} = 1,28_{\text{mg/L}}$$

Tabla 4.13. Incertidumbre estándar para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
50	48,21	1,12
75	74,03	1,43
100	97,49	1,28
125	118,40	1,82
200	187,73	0,92
250	234,03	1,47
500	467,41	1,96
1000	933,76	3,87

### Incertidumbre total expandida absoluta

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{\text{expABS}}$ , empleamos los datos de la tabla 4.13. Reemplazando la ecuación (32) para una concentración teórica de 100mg/L, se tiene:

$$\mu_{\text{expABS}}(x) = 2 \times 1,28 = 2,56_{\text{mg/L}}$$

Tabla 4.14. Incertidumbre absoluta para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{\text{expABS}}$ (mg/L)
50	48,21	2,24
75	74,03	2,87
100	97,49	2,57
125	118,40	3,63
200	187,73	1,85
250	234,03	2,95
500	467,41	3,93
1000	933,76	7,74

### Incertidumbre total expandida relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida relativa  $\% \mu_{\text{expREL}}$ , empleamos los datos de la tabla 4.14, reemplazando la ecuación (33) para una concentración teórica de 100mg/L, se obtiene:

$$\% \mu_{\text{expREL}}(x) = \frac{2,57 \times 100}{100} = 2,57$$

Tabla 4.15. Incertidumbre relativa para soluciones de diferente concentración. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\% \mu_{\text{expREL}}$
50	48,21	4,47
75	74,03	3,82
100	97,49	2,57
125	118,40	2,90
200	187,73	0,92
250	234,03	1,18
500	467,41	0,79
1000	933,76	0,77

#### 4.1.7 Cálculo del porcentaje de recuperación

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$ , empleamos los datos de la tabla 4.15, reemplazando la ecuación (34) para una concentración teórica de 100mg/L, se obtiene:

$$\%R = \left( 1 - \frac{100 - 97,49}{100} \right) \times 100 = 97,49\%$$

Tabla 4.16. Valores de porcentaje de recuperación  $\%R$ . Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\%R$
50	48,21	96,43
75	74,03	98,70
100	97,49	97,49
125	118,40	94,72
200	187,73	93,87
250	234,03	93,61
500	467,41	93,48
1000	933,76	93,38

#### 4.1.8 Cálculo de la Exactitud

La exactitud, se calculó conforme la ecuación (35), aplicando como ejemplo para una concentración teórica de 100mg/L.

$$\% \text{Error}_{\text{exactitud}} = \frac{|100 - 97,49|}{100} \times 100 = 2,51$$

Tabla 4.17. Valores de %Error exactitud. Alcalinidad

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	% Exactitud
50	48,21	3,57
75	74,03	1,30
100	97,49	2,51
125	118,40	5,28
200	187,73	6,13
250	234,03	6,39
500	467,41	6,52
1000	933,76	6,62

#### 4.1.9 Elaboración de los Gráficos de Control

Para la construcción de los gráficos de control, se ordena cada estándar con sus respectivos valores (concentraciones ppm) obtenidos en los días de análisis, seguidamente se calcula la desviación estándar y el promedio de la columna de valores, finalmente se calcula los límites de acción y de control conforme ecuaciones (36) y (37).

Tabla 4.18. Valores para la construcción de los gráficos de control.

Lecturas	100 mg/L
1	97,92
2	97,92
3	97,92
4	96
5	97,92
6	99,84
7	96
8	97,92
9	96
Desviación estándar $\sigma$	1,28
Promedio $\bar{x}$	97,49
Límites de Acc $\bar{x} + 3\sigma$	101,33
Límites de Con $\bar{x} + 2\sigma$	100,05
Límites de Con $\bar{x} - 2\sigma$	94,93
Límites de Acc $\bar{x} - 3\sigma$	93,65

El siguiente ejemplo muestra el gráfico de control para un patrón de 100mg/L expresadas como carbonato de calcio, en la determinación de la alcalinidad con HCl 0,02N como solución titulante.

ESTÁNDAR 100 mg/L	
$\sigma$	1,28
$\bar{X} + 3\sigma$	101,33
$\bar{X} + 2\sigma$	100,05
$\bar{X}$	97,49
$\bar{X} - 2\sigma$	94,93
$\bar{X} - 3\sigma$	93,65

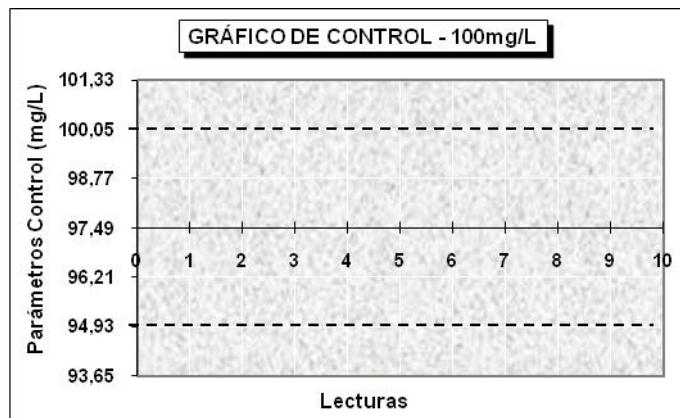


Figura 4.1. Gráfico de control para un estándar de 100mg/L, parámetro Alcalinidad.

Los gráficos de control de todos los métodos analíticos validados se encuentran en los manuales de procedimientos técnicos correspondientes.

## 4.2 DUREZA

### 4.2.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 20-600mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

### 4.2.2 Tratamiento de los datos experimentales

Cálculo de la normalidad de la solución titulante:

$$N = \frac{m \times V_{sol}}{V_{EDTA} \times P_{eq-CaCO_3}} \quad (72)$$

Donde:

N= normalidad de la solución titulante en 1Lt de solución

m = Masa (gr) de  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  pesados en un matraz de 1 Litro = 1gr

$V_{sol}$  = Volumen (ml) de la solución de  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  tomados para la titulación = 25ml

$V_{EDTA}$  = Volumen (ml) de titulante gastados = 24,9ml de EDTA

$P_{eq-Ca_2CO_3}$  = Peso equivalente de  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  = 50eq-gr

Reemplazando la ecuación (72), con los datos anteriores se obtiene, el valor de la Normalidad para la solución titulante de EDTA:



$$N = \frac{25\text{ml} \times 1\text{gr}}{24,9\text{ml} \times 50\text{eq}} = 0,02\text{eq} - \text{gr} / L$$

**Cálculo de la Dureza expresada como (mg/L de CaCO<sub>3</sub>):**

$$\text{CaCO}_3 \text{ mg/L} = \frac{N \times V_{\text{EDTA}} \times P_{\text{eq-CaCO}_3}}{V_{\text{mstra}}} \times 1000 \quad (73)$$

Donde:

N= Normalidad calculada del EDTA

V<sub>EDTA</sub> = Volumen de titulante gastado = datos experimentales (tablas 3.3)

V<sub>mstra</sub> = Volumen de la muestra empleada para la titulación = 25ml

P<sub>eq-CaCO<sub>3</sub></sub> = Peso equivalente de CaCO<sub>3</sub> = 50eq-gr

Sustituyendo la ecuación (73) con los datos de la tabla 3.3, se construye la tabla 4.19:

Tabla 4.19. Concentraciones diarias de Dureza (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)

(y) Concentración teórica (mg/L)	DIA 1			DIA 2			DIA 3			(x) Conc. Promedio medida. Dureza mg/L CaCO <sub>3</sub>
	Número de lecturas (mg/L)			Número de lecturas (mg/L)			Número de lecturas (mg/L)			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
<b>20</b>	22	22	22	22	22	22	22	22	20	<b>21,78</b>
<b>30</b>	32	30	30	30	32	30	30	30	30	<b>30,44</b>
<b>50</b>	52	50	52	50	50	50	52	52	50	<b>50,89</b>
<b>100</b>	100	100	100	98	100	98	98	100	100	<b>99,33</b>
<b>300</b>	296	296	298	296	296	296	296	298	294	<b>296,22</b>
<b>500</b>	498	496	494	494	494	494	494	494	496	<b>494,89</b>
<b>600</b>	590	592	590	588	588	592	588	588	588	<b>589,33</b>

#### 4.2.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.19 se obtiene:

La curva de ajuste ecuación 1:  $y = 1,016x - 0,858$

Tabla 4.20. Resultados de la regresión lineal. Dureza

Pendiente de la curva	<b>m</b>	1,016
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,002
Coordenada de origen	<b>b</b>	-0,858
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,787
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,99998

#### 4.2.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,787}{1,016} = 3,3_{mg/L}$$

$$LC = \frac{4,30 * 1,45}{1,017} = 6,1_{mg/L}$$

#### 4.2.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.21. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_R$ ,  $\%CV_r$ ) para Dureza

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>20</b>	0,67	3,13	0,67	3,06
<b>30</b>	0,94	3,14	0,94	3,10
<b>50</b>	0,94	1,89	0,99	1,94
<b>100</b>	0,94	0,96	0,95	0,96
<b>300</b>	1,33	0,32	1,33	0,45
<b>500</b>	1,33	0,19	1,41	0,28
<b>600</b>	1,49	0,16	1,82	0,31
<b>GLOBAL</b>	<b>1,09</b>	<b>1,40</b>	<b>1,16</b>	<b>1,44</b>

#### 4.2.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_A)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.21.

Para los métodos de titulación se calcularon los valores de:  $\mu_A = 0,02ml$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula conforme ecuaciones (28) y (27)

Tabla 4.22. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Dureza

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
20	0,105	0,061
30	0,037	0,021
50	0,033	0,019
100	0,001	0,001
300	-0,010	-0,006
500	-0,008	-0,005
600	-0,016	-0,009

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Para determinar la incertidumbre de la concentración de la solución estándar con la ecuación (73), se desarrollaron los siguientes cálculos:

Reemplazando la ecuación (73) con los datos y resultados de la ecuación (72), se tiene:

$$CaCO_{3\text{ mg/L}} = \frac{0,02\text{ eq-gr/L} \times 24,9\text{ ml} \times 50}{25\text{ ml}} \times 1000 = 1000\text{ mg/L}$$

#### Determinación de la incertidumbre de la Normalidad solución titulante ( $\mu_N$ )

Reemplazando la ecuación (70) con los valores calculados correspondientes al método de dureza, se tiene:

$$\mu_N = 0,02_{\text{ eq-gr/L}} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,012}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{24,9}\right)^2}$$

$$\mu_N = 2,26 \times 10^{-5}_{\text{ eq-gr/L}}$$

Donde:

N = Normalidad del titulante EDTA

$\mu_N$  = Incertidumbre de la Normalidad del titulante EDTA

$\mu_{V_{\text{sol}}}$  = Incertidumbre del Volumen de muestra para la titulación: pipeta de  $25 \pm 0,03\text{ ml}$

$\mu_{V_{\text{titulante}}}$  = Incertidumbre del Volumen de EDTA gastado: bureta  $25 \pm 0,05\text{ ml}$

Conforme los resultados obtenidos, se aplica la ecuación (68) obteniéndose:

$$\mu_{CaCO_3\_mg/L} = 1000_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{2,26 \times 10^{-5}}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,012}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{24,9}\right)^2}$$

$$\mu_{CaCO_3\_mg/L} = 1,3_{mg/L}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_i}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio “ $x$ ” (tabla 4.19)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $CaCO_3 = 1000$  mg/L

$\mu_{C_2}$  = incertidumbre de  $C_2 = 1,3$  mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de  $100 \pm 0,1$  ml

$\mu_{V_2}$  = incertidumbre de  $V_2 = 0,041$  ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $CaCO_3$  (tabla 4.23)

$\mu_{V_1}$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.23)

Tabla 4.23. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (mg/L)	$V_1$ = ml tomado del estándar de $CaCO_3$	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )	ERROR TOTAL # mediciones* $\mu$
20	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
30	3	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
50	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
100	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
300	30	pipeta 15ml	0,025	0,010	0,020
500	50	balón 50ml	0,06	0,024	0,024
600	60	balón 50ml + pipeta 10ml	0,06 + 0,015	0,033	0,033

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu_{C_i}$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L (tabla 4.24)

Tabla 4.24. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Dureza

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
<b>20</b>	21,78	0,03	0,02
<b>30</b>	30,44	0,04	0,02
<b>50</b>	50,89	0,09	0,05
<b>100</b>	99,33	0,16	0,08
<b>300</b>	296,22	0,45	0,23
<b>500</b>	494,89	0,71	0,36
<b>600</b>	589,33	0,86	0,43

Los valores obtenidos de  $\mu C$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.25. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Método dureza

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
<b>20</b>	21,78	0,67
<b>30</b>	30,44	0,94
<b>50</b>	50,89	0,99
<b>100</b>	99,33	0,96
<b>300</b>	296,22	1,35
<b>500</b>	494,89	1,45
<b>600</b>	589,33	1,87

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.26. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Dureza

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>20</b>	21,78	1,34	6,70
<b>30</b>	30,44	1,89	6,29
<b>50</b>	50,89	1,98	3,96
<b>100</b>	99,33	1,92	1,92
<b>300</b>	296,22	2,71	0,90
<b>500</b>	494,89	2,90	0,58
<b>600</b>	589,33	3,73	0,62

### 4.2.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación %**R** y la exactitud %**Error<sub>exactitud</sub>**, se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente.

Tabla 4.27. Porcentaje de recuperación y exactitud. Método dureza

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	%R Recuperación	%Error <sub>exactitud</sub>
20	21,78	108,89	8,89
30	30,44	101,48	1,48
50	50,89	101,78	1,78
100	99,33	99,33	0,67
300	296,22	98,74	1,26
500	494,89	98,98	1,02
600	589,33	98,22	1,78

## 4.3 CLORUROS

### 4.3.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 5-400mg/L de Cl<sup>-</sup>.

### 4.3.2 Tratamiento de los datos experimentales

Cálculo de la normalidad de la solución titulante

$$N = \frac{m \times V_{sol}}{V_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}} \quad (74)$$

Donde:

N= normalidad de la solución titulante para 1Lt de solución

m = Masa (gr) de AgNO<sub>3</sub> pesados en un matraz de 1 Litro = 2,395gr

V<sub>sol</sub> = Volumen (ml) de la solución de NaCl tomados para la titulación = 5ml

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = Volumen (ml) de titulante gastados = 5,1 ml

P<sub>eq-AgNO<sub>3</sub></sub> = Peso equivalente de AgNO<sub>3</sub> = 170eq-gr

Reemplazando la ecuación (74), con los datos anteriores se obtiene, el valor de la Normalidad para la solución titulante de AgNO<sub>3</sub>:

$$N = \frac{5ml \times 2,395gr}{5,1ml \times 170eq} = 0,0138eq - gr / L$$

**Cálculo de Cloruros expresados como (mg/L de Cl<sup>-</sup>)**

Concentración de cloruros presentes en un blanco:

$$\boxed{Cl^{-} \text{ mg/L} = \frac{N \times V_{AgNO_3}}{V_{mstra}} \times 1000} \quad (75)$$

Donde:

Cl<sup>-</sup> mg/L = concentración de cloruros presentes en un blanco

N= normalidad de la solución titulante

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = Volumen (ml) del titulante gastados para un blanco (tabla 3.4)

V<sub>mstra</sub> = Volumen de la muestra empleada para la titulación = 25ml

Concentración de cloruros presentes en las muestras del rango de trabajo:

$$\boxed{Cl^{-} \text{ mg/L} = \frac{(V_{AgNO_3} - V_{bco}) \times N \times P_{eqCl}}{V_{mstra}} \times 1000} \quad (76)$$

Donde:

Cl<sup>-</sup> mg/L = concentración de cloruros

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = Volumen (ml) del titulante de AgNO<sub>3</sub> gastados (tabla 3.4)

V<sub>bco</sub> = Volumen (ml) del titulante gastados para un blanco (tabla 3.4)

N = Normalidad de la solución titulante = 0,0138 eq-gr/L

P<sub>eq-Cl</sub> = Peso equivalente del cloro = 35,45 eq-gr

V<sub>mstra</sub> = Volumen de la muestra empleada para la titulación = 25ml

Reemplazando la ecuación (76) con los datos de la tabla 3.4, se construye la tabla 4.28

Tabla 4.28. Concentraciones diarias de Cloruros (mg/L de Cl<sup>-</sup>)

(y) Concentración teórica (mg/L)	DIA 1			DIA 2			DIA 3			(y) Concentración teórica Cloruros (mg/L)
	Número de lecturas			Número de lecturas			Número de lecturas			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
<b>0</b>	0,08	0,08	0,08	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	<b>0,10</b>
<b>5</b>	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	<b>4,90</b>
<b>10</b>	10,77	10,77	10,77	10,77	10,77	10,77	10,77	10,77	10,77	<b>10,77</b>
<b>25</b>	25,46	25,46	26,44	25,46	24,48	25,46	24,48	24,48	25,46	<b>25,24</b>
<b>50</b>	49,94	50,92	50,92	49,94	48,96	49,94	48,96	50,92	50,92	<b>50,16</b>
<b>100</b>	99,89	100,86	99,89	100,86	98,91	98,91	97,93	98,91	99,89	<b>99,56</b>
<b>150</b>	148,85	148,85	149,83	147,87	148,85	148,85	149,83	148,85	150,81	<b>149,18</b>
<b>200</b>	198,79	198,79	199,77	197,81	197,81	198,79	198,79	197,81	200,75	<b>198,79</b>
<b>300</b>	297,70	297,70	297,70	297,70	297,70	297,70	297,70	297,70	299,66	<b>297,92</b>
<b>400</b>	399,54	400,52	399,54	398,56	399,54	398,56	398,56	398,56	398,56	<b>399,11</b>

### 4.3.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de tabla 4.28 se obtiene:

La curva de ajuste  $y = mx + b$ :  $y = 1,005x - 0,177$

Tabla 4.29. Resultados de la regresión lineal. Cloruros

Pendiente de la curva	<b>m</b>	1,005
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,0013
Coordenada de origen	<b>b</b>	-0,177
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,2318
Coeficiente de correlación	<b>r</b>	0,99999341

### 4.3.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,2317}{1,005} = 1mg / L$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,5322}{1,005} = 2,3mg / L$$



### 4.3.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.30. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_r$ ,  $\%CV_R$ ). Método Cloruros

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00	0,25
<b>5</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>10</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>25</b>	0,57	2,28	0,58	2,31
<b>50</b>	0,80	1,61	0,80	1,60
<b>100</b>	0,92	0,93	0,93	0,94
<b>150</b>	0,73	0,62	0,77	0,52
<b>200</b>	0,98	0,47	0,98	0,49
<b>300</b>	0,65	0,31	0,65	0,22
<b>400</b>	0,46	0,23	0,60	0,15
<b>GLOBAL</b>	<b>0,51</b>	<b>0,65</b>	<b>0,53</b>	<b>0,65</b>

### 4.3.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

#### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_A)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos  $\mu_{SR}$  corresponden a la tabla 4.30.

Para los métodos de titulación se calcularon los valores de:  $\mu_A = 0,02ml$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula conforme ecuaciones (28) y (27)

Tabla 4.31. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Cloruros

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
<b>5</b>	-0,021	-0,012
<b>10</b>	0,072	0,041
<b>25</b>	0,030	0,017
<b>50</b>	0,016	0,009
<b>100</b>	0,003	0,002
<b>150</b>	-0,001	-0,001
<b>200</b>	-0,002	-0,001
<b>300</b>	-0,005	-0,003
<b>400</b>	-0,001	-0,001

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $Cl^-$  presentes de la solución patrón de NaCl, se empleó la Regla 2 según ecuación (30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (76):

$$\mu Cl^-_{mg/L} = Cl^-_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{\mu V_{AgNO_3} - \mu V_{bco}}{V_{AgNO_3} - V_{bco}}\right)^2 + \left(\frac{\mu N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{mstra}}{V_{mstra}}\right)^2} \quad (77)$$

Donde:

$\mu Cl^-_{mg/L}$  = incertidumbre en la concentración de cloruros

$Cl^-_{mg/L}$  = concentración de cloruros

$V_{AgNO_3}$  = Volumen (ml) del titulante de  $AgNO_3$  gastados (tabla 3.4)

$\mu V_{AgNO_3}$  = Incertidumbre del Volumen (ml) del titulante de  $AgNO_3$  gastados: bureta  $25 \pm 0,05$ ml

$V_{bco}$  = Volumen (ml) del titulante gastados para un blanco (tabla 3.4)

$\mu V_{bco}$  = Incertidumbre del Volumen (ml) de titulante gastado para un blanco: bureta  $25 \pm 0,05$ ml

$N$  = Normalidad de la solución titulante =  $0,0138$  eq-gr/L

$\mu N$  = Incertidumbre de la Normalidad de la solución titulante

$V_{mstra}$  = Volumen de la muestra empleada para la titulación = 25ml

$\mu V_{mstra}$  = Incertidumbre del Volumen de muestra empleada para la titulación = pipeta  $5 \pm 0,15$ ml

Tomando en cuenta los resultados de la estandarización,  $V_{bco} = 0,15$ ml de  $AgNO_3$  y reemplazando la ecuación (76) con los datos y resultados de la ecuación (75), se tiene:

$$Cl^-_{mg/L} = \frac{(5,1ml - 0,15ml) \times 0,0138eq/L \times 35,45eq-gr}{5ml} \times 1000 = 484,74mg/L$$

### Determinación de la incertidumbre de la Normalidad de la solución titulante ( $\mu N$ )

Reemplazando la ecuación (70) con los valores calculados correspondientes al método de cloruros, se tiene:

$$\mu_N = 0,0138_{eq-gr/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006_{gr}}{2,395_{gr}}\right)^2 + \left(\frac{0,006_{ml}}{5_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,02_{ml}}{5,1_{ml}}\right)^2}$$

$$\mu_N = 5,79 \times 10^{-5}_{eq-gr/L}$$

Donde:

$N$  = Normalidad del titulante de  $AgNO_3$

$\mu_N$  = Incertidumbre de la Normalidad del titulante de  $AgNO_3$

$\mu_{V_{sol}}$  = Incertidumbre del Volumen de muestra para la titulación: pipeta de  $5 \pm 0,015$  ml

$\mu_{V_{titulante}}$  = Incertidumbre del Volumen de de  $AgNO_3$  gastado: bureta  $25 \pm 0,05$  ml

Conforme los resultados obtenidos, se aplica la ecuación (77) obteniéndose:

$$\mu_{Cl^- mg/L} = 484,74_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,02-0,02}{5,1-0,15}\right)^2 + \left(\frac{5,79E^{-5}}{0,0138}\right)^2 + \left(\frac{0,006}{5}\right)^2} = 2,12_{mg/L}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_i}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio "x" (tabla 4.28)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de NaCl = 484,74 mg/L

$\mu_{C_2}$  = incertidumbre de  $C_2$  = 2,12 mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de  $100 \pm 0,1$  ml

$\mu_{V_2}$  = incertidumbre de  $V_2$  = 0,041 ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de NaCl (tabla 4.32)

$\mu_{V_1}$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.32)

Tabla 4.32. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (mg/L)	V <sub>1</sub> = ml tomados del estándar de Na	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE (μ)	ERROR TOTAL # mediciones*μ
5	1	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
10	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
25	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
50	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
100	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016
150	30	pipeta 15ml	0,025	0,010	0,020
200	40	pipeta 25ml + pipeta 15ml	0,03 + 0,025	0,012 + 0,010	0,022
300	60	balón 50ml + pipeta 10ml	0,06 + 0,015	0,024 + 0,008	0,033
400	80	balón 50ml + pipeta 15ml	0,06 + 0,025	0,024 + 0,010	0,045

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L (tabla 4.33)

Tabla 4.33. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Cloruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
5	4,90	0,02	0,01
10	10,77	0,05	0,02
25	25,24	0,11	0,06
50	50,16	0,22	0,11
100	99,56	0,44	0,22
150	149,18	0,66	0,33
200	198,79	0,88	0,44
300	297,92	1,32	0,66
400	399,11	1,77	0,88

Los valores obtenidos de  $\mu C$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.34. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Cloruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
5	4,90	0,02
10	10,77	0,05
25	25,24	0,59
50	50,16	0,81
100	99,56	0,96
150	149,18	0,84
200	198,79	1,07
300	297,92	0,93
400	399,11	1,07

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.35. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Cloruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
5	4,90	0,03	0,67
10	10,77	0,10	0,96
25	25,24	1,18	4,69
50	50,16	1,62	3,23
100	99,56	1,92	1,92
150	149,18	1,68	1,12
200	198,79	2,15	1,07
300	297,92	1,86	0,62
400	399,11	2,14	0,54

### 4.3.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$  y la exactitud  $\%Error_{exactitud}$ , se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente.

Tabla 4.36. Porcentaje de recuperación y exactitud. Método cloruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\%R$ Recuperación	$\%Error_{exactitud}$
5	4,90	97,93	2,07
10	10,77	107,72	7,72
25	25,24	100,97	0,97
50	50,16	100,32	0,32
100	99,56	99,56	0,44
150	149,18	99,45	0,55
200	198,79	99,40	0,60
300	297,92	99,31	0,69
400	399,11	99,78	0,22

## 4.4 FLUORUROS

### 4.4.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 0,02 a 2 mg/L de F<sup>-</sup>.

### 4.4.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de la concentración de fluoruros (mg/L de F<sup>-</sup>)

A partir de los valores de absorbancias registradas en la tabla 3.5 se verifica su linealidad graficando la Absorbancias vs. la concentración teórica, como se indica en la Figura 4.2.

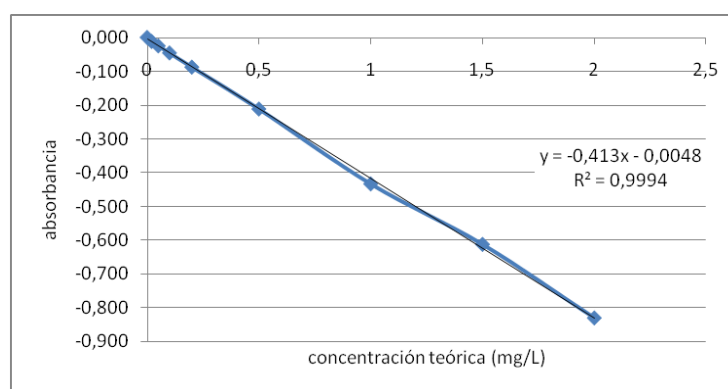


Figura 4.2. Absorbancia vs concentración para Fluoruros. Lectura 1. Día 1.

Una vez verificada su linealidad ( $R^2 \geq 0.995$ ) y calculados los valores de “ $m=-0.413$ ” y “ $b=-0.0048$ ”, procedemos al cálculo de las concentraciones medidas “ $x$ ” aplicando la ecuación 1 (regresión lineal).

Obteniéndose las concentraciones medidas, como se indica en la tabla 4.37:

Tabla 4.37. Valores de concentración de Fluoruros para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	0,000	-0,012	0,001	-0,006	0,001	-0,032
	-0,012	0,017	-0,008	0,017	-0,019	0,018
	-0,025	0,049	-0,020	0,048	-0,031	0,048
	-0,046	0,100	-0,039	0,097	-0,051	0,099
	-0,088	0,201	-0,080	0,203	-0,092	0,203
	-0,212	0,502	-0,201	0,515	-0,216	0,516

	<b>-0,434</b>	1,039	<b>-0,395</b>	1,015	<b>-0,421</b>	1,034
	<b>-0,613</b>	1,473	<b>-0,573</b>	1,474	<b>-0,614</b>	1,521
	<b>-0,831</b>	2,000	<b>-0,807</b>	2,078	<b>-0,789</b>	1,963
<b>DIA 2</b>	<b>0,002</b>	-0,014	<b>0,001</b>	-0,030	<b>0,001</b>	-0,030
	<b>-0,011</b>	0,018	<b>-0,018</b>	0,018	<b>-0,019</b>	0,019
	<b>-0,024</b>	0,049	<b>-0,030</b>	0,048	<b>-0,031</b>	0,048
	<b>-0,044</b>	0,098	<b>-0,050</b>	0,098	<b>-0,051</b>	0,097
	<b>-0,087</b>	0,204	<b>-0,092</b>	0,203	<b>-0,094</b>	0,202
	<b>-0,209</b>	0,502	<b>-0,214</b>	0,508	<b>-0,218</b>	0,505
	<b>-0,427</b>	1,036	<b>-0,423</b>	1,032	<b>-0,445</b>	1,060
	<b>-0,609</b>	1,481	<b>-0,629</b>	1,548	<b>-0,625</b>	1,501
	<b>-0,819</b>	1,995	<b>-0,788</b>	1,946	<b>-0,816</b>	1,968
<b>DIA 3</b>	<b>0,002</b>	-0,037	<b>0,001</b>	-0,031	<b>0,001</b>	-0,045
	<b>-0,020</b>	0,019	<b>-0,019</b>	0,019	<b>-0,025</b>	0,019
	<b>-0,031</b>	0,047	<b>-0,031</b>	0,048	<b>-0,037</b>	0,048
	<b>-0,051</b>	0,098	<b>-0,051</b>	0,098	<b>-0,057</b>	0,097
	<b>-0,092</b>	0,203	<b>-0,093</b>	0,202	<b>-0,100</b>	0,203
	<b>-0,213</b>	0,513	<b>-0,215</b>	0,506	<b>-0,224</b>	0,506
	<b>-0,421</b>	1,046	<b>-0,422</b>	1,020	<b>-0,449</b>	1,057
	<b>-0,607</b>	1,523	<b>-0,647</b>	1,579	<b>-0,652</b>	1,554
	<b>-0,796</b>	2,007	<b>-0,788</b>	1,929	<b>-0,805</b>	1,929

Este procedimiento de cálculo debe aplicarse a todas las lecturas diarias, para nuestro caso se obtendrán 9 rectas de calibración (Absorbancia vs. Concentración), con las que se procederá a obtener una sola tabla de valores. Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.38. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de fluoruros

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
<b>0</b>	0,001	-0,026
<b>0,02</b>	-0,017	0,018
<b>0,05</b>	-0,029	0,048
<b>0,1</b>	-0,049	0,098
<b>0,2</b>	-0,091	0,203
<b>0,5</b>	-0,214	0,508
<b>1</b>	-0,426	1,038
<b>1,5</b>	-0,619	1,517
<b>2</b>	-0,804	1,980

Concentraciones teóricas establecidas

#### 4.4.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.38 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :  $y = 0,995x + 0,0013$

Tabla 4.39. Resultados de la regresión lineal. Fluoruros

Pendiente de la curva	<b>m</b>	0,995
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,010
Coordenada de origen	<b>b</b>	0,0013
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,009
Coeficiente de correlación	<b>r</b>	0,9997

#### 4.4.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,009}{0,995} = 0,038_{mg/L}$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,02}{0,995} = 0,086_{mg/L}$$

#### 4.4.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.40. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_R$ ,  $\%CV_r$ ) . Método Fluoruros

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0,02</b>	0,0005	2,84	0,0005	2,75
<b>0,05</b>	0,001	1,60	0,001	1,59
<b>0,1</b>	0,001	1,01	0,001	1,00
<b>0,2</b>	0,001	0,34	0,001	0,34
<b>0,5</b>	0,005	1,09	0,005	1,08
<b>1</b>	0,016	0,53	0,016	1,54
<b>1,5</b>	0,030	0,37	0,030	1,98
<b>2</b>	0,045	0,28	0,045	2,27
<b>GLOBAL</b>	<b>0,01</b>	<b>1,01</b>	<b>0,01</b>	<b>1,57</b>



#### 4.4.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.40.

La incertidumbre de resolución del equipo (espectrofotómetro DR5000), tiene una distribución rectangular:

$$\mu_R = \frac{\text{mín.resolución}}{\sqrt{3}} = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,0029$$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.38) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.41. Valores de exactitud del equipo y su deriva. Fluoruros

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
0,02	-0,072	-0,042
0,05	-0,025	-0,014
0,1	-0,012	-0,007
0,2	0,016	0,009
0,5	0,024	0,014
1	0,048	0,028
1,5	0,031	0,018
2	0,008	0,005

##### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

##### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Concentración de  $F^-$  (mg/L) contenidos en la solución estándar NaF

$$F^-_{mg/Lt} = \frac{m_{gr} NaF \times Peq_{gr/mol} F \times V_{1ml}}{Peq_{gr/mol} NaF \times V_{Lt} \times V_{2ml}} \times 1000$$

(78)

Donde:

$F^-_{\text{mg/L}}$  = concentración de fluoruros

$m_{\text{gr}}$  = Masa (gr) de NaF pesados en un matraz de 1 Litro = 0,221gr

$P_{\text{eq-F}}$  = Peso equivalente del flúor = 19 eq-gr

$P_{\text{eq-NaF}}$  = Peso equivalente de la solución de NaF = 42 eq-gr

$V_{\text{lt}}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de NaF = 1Lt.

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 10ppm = 100ml

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 1000ml.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $F^-$  presentes de la solución estándar de NaF, se empleó la Regla 2 según ecuación (30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (78):

$$\mu F^-_{\text{mg/L}} = F^-_{\text{mg/L}} \times \sqrt{\left(\frac{\mu m_{\text{gr}}}{m_{\text{gr}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{\text{Lt}}}{V_{\text{Lt}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{1\text{ml}}}{V_{1\text{ml}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{2\text{ml}}}{V_{2\text{ml}}}\right)^2} \quad (79)$$

Donde:

$F^-_{\text{mg/L}}$  = concentración de fluoruros

$\mu F^-_{\text{mg/L}}$  = Incertidumbre en la concentración de fluoruros

$m_{\text{gr}}$  = Masa (gr) de NaF pesados en un matraz de 1 Litro = 0,221gr

$\mu m_{\text{gr}}$  = Incertidumbre de la masa (gr) de NaF pesados

$V_{\text{lt}}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de NaF = 1Lt.

$\mu V_{\text{lt}}$  = Incertidumbre del volumen (lt) de aforo de la solución madre de NaF=balón  $1 \pm 0,0002\text{Lt}$ .

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 10ppm = balón 100ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  (ml) =  $100 \pm 0,04\text{ml}$

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 1000ml.

$\mu V_2$  = Incertidumbre de  $V_2$  (ml) = balón  $1000 \pm 0,02\text{ml}$ .

Reemplazando la ecuación (78), se tiene:

$$F^-_{\text{mg/Lt}} = \frac{0,221_{\text{gr}} \times 19_{\text{gr/mol}} \times 100_{\text{ml}}}{42_{\text{gr/mol}} \times 1_{\text{Lt}} \times 1000_{\text{ml}}} \times 1000 = 9,998_{\text{mg/L}}$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (79), obteniéndose:

$$\mu F^{-} \text{ mg/L} = 9,998_{\text{mg/L}} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006}{0,221}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{1000}\right)^2} = 0,028_{\text{mg/L}}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu C_1$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio "x" (tabla 4.38)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de NaF = 9,998 mg/L

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2$  = 0,028 mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100±0,1ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2$  = 0,041ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de NaF (tabla 4.42)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.42)

Tabla 4.42. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (mg/L)	$V_1$ = ml tomados del estándar de NaF	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )	ERROR TOTAL # mediciones* $\mu$
0,02	0,2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
0,05	0,5	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
0,1	1	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
0,2	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
0,5	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
1	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
1,5	15	pipeta 15ml	0,025	0,010	0,010
2	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.

Tabla 4.43. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Fluoruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
0,02	0,018	0,0001	0,00003
0,05	0,048	0,0001	0,0001
0,1	0,098	0,0003	0,0001
0,2	0,203	0,001	0,0003
0,5	0,508	0,002	0,001
1	1,038	0,003	0,002
1,5	1,517	0,004	0,002
2	1,980	0,006	0,003

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.44. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Fluoruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
<b>0,02</b>	0,018	0,042
<b>0,05</b>	0,048	0,014
<b>0,1</b>	0,098	0,007
<b>0,2</b>	0,203	0,009
<b>0,5</b>	0,508	0,015
<b>1</b>	1,038	0,032
<b>1,5</b>	1,517	0,035
<b>2</b>	1,980	0,045

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.45. Incertidumbre relativa y absoluta para muestras de diferente concentración. Fluoruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>0,02</b>	0,018	0,083	417,33
<b>0,05</b>	0,048	0,029	57,52
<b>0,1</b>	0,098	0,014	14,31
<b>0,2</b>	0,203	0,018	9,05
<b>0,5</b>	0,508	0,030	6,00
<b>1</b>	1,038	0,064	6,37
<b>1,5</b>	1,517	0,070	4,66
<b>2</b>	1,980	0,091	4,53

### 4.4.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$  y la exactitud  $\%Error_{exactitud}$ , se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente.

Tabla 4.46. Valores de porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de Fluoruros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\%R$ Recuperación	$\%Error_{exactitud}$
<b>0,02</b>	0,018	90,60	9,40
<b>0,05</b>	0,048	96,54	3,46
<b>0,1</b>	0,098	98,07	1,93
<b>0,2</b>	0,203	101,33	1,33
<b>0,5</b>	0,508	101,63	1,63
<b>1</b>	1,038	103,77	3,77
<b>1,5</b>	1,517	101,14	1,14
<b>2</b>	1,980	98,98	1,02

## 4.5 NITRÓGENO AMONIACAL

### 4.5.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 0,05 a 2,5 mg/L de NH<sub>3</sub>-N.

### 4.5.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de la concentración de NH<sub>3</sub>-N mg/L

Conforme procedimiento descrito (apartado 4.4.2) para el cálculo de la curva de calibración, empleando la ecuación (1) para construir la tabla 4.47, obteniéndose:

Tabla 4.47. Valores de concentración de NH<sub>3</sub>-N para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	0,018	-0,002	0,024	-0,003	0,017	0,000
	0,041	0,042	0,049	0,044	0,041	0,044
	0,068	0,093	0,075	0,092	0,069	0,096
	0,119	0,191	0,127	0,189	0,123	0,195
	0,291	0,518	0,300	0,512	0,300	0,520
	0,568	1,046	0,586	1,046	0,588	1,049
	1,076	2,013	1,122	2,045	1,077	1,947
	1,366	2,565	1,416	2,594	1,389	2,520
DIA 2	0,001	0,019	0,007	0,005	0,016	0,006
	0,019	0,047	0,030	0,042	0,041	0,048
	0,051	0,096	0,065	0,097	0,071	0,098
	0,116	0,197	0,129	0,197	0,127	0,191
	0,317	0,508	0,323	0,502	0,316	0,507
	0,633	0,997	0,615	0,960	0,612	1,002
	1,299	2,028	1,251	1,958	1,266	2,095
	1,589	2,477	1,610	2,522	1,461	2,421
DIA 3	0,010	0,005	0,010	0,006	0,013	0,003
	0,032	0,044	0,034	0,047	0,035	0,042
	0,061	0,095	0,062	0,095	0,064	0,093
	0,115	0,191	0,117	0,191	0,124	0,199
	0,291	0,504	0,308	0,521	0,299	0,507
	0,583	1,023	0,592	1,012	0,598	1,034
	1,183	2,088	1,182	2,032	1,165	2,034
	1,470	2,598	1,433	2,466	1,406	2,458

Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.48. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de NH<sub>3</sub>-N

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
0	0,013	0,004
0,05	0,036	0,044
0,1	0,065	0,095
0,2	0,122	0,193
0,5	0,305	0,511
1	0,597	1,019
2	1,180	2,027
2,5	1,460	2,514

Concentraciones teóricas establecidas

#### 4.5.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.48 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :  $y = 0,99x + 0,001$

Tabla 4.49. Resultados de la regresión lineal. NH<sub>3</sub>-N

Pendiente de la curva	<b>m</b>	0,990
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,003
Coordenada de origen	<b>b</b>	0,001
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,004
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,99996

#### 4.5.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,004}{0,999} = 0,018 \text{ mg / L}$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,0086}{0,999} = 0,037 \text{ mg / L}$$

### 4.5.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.50. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_r$ ,  $\%CV_R$ ). Método  $\text{NH}_3\text{-N}$

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0,05</b>	0,003	5,79	0,003	5,67
<b>0,1</b>	0,001	1,40	0,001	1,39
<b>0,2</b>	0,004	1,87	0,004	1,85
<b>0,5</b>	0,006	1,20	0,006	1,19
<b>1</b>	0,015	0,61	0,015	1,46
<b>2</b>	0,052	0,30	0,052	2,58
<b>2,5</b>	0,058	0,25	0,058	2,31
<b>GLOBAL</b>	<b>0,02</b>	<b>1,63</b>	<b>0,02</b>	<b>2,35</b>

### 4.5.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

#### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.50.

La incertidumbre de resolución del equipo:  $\mu_R = 0,0029$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.48) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.51. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de  $\text{NH}_3\text{-N}$

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
<b>0,05</b>	-0,089	-0,051
<b>0,1</b>	-0,037	-0,022
<b>0,2</b>	-0,021	-0,012
<b>0,5</b>	0,032	0,019
<b>1</b>	0,040	0,023
<b>2</b>	0,032	0,019
<b>2,5</b>	0,025	0,014

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Concentración de la solución estándar de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$\boxed{NH_3 - N_{mg/Lt} = \frac{m_{gr}NH_4Cl \times Peq_{gr/mol}N \times V_{1ml}}{Peq_{gr/mol}NH_4Cl \times V_{Lt} \times V_{2ml}} \times 1000} \quad (80)$$

Donde:

$\text{NH}_3\text{-N}_{mg/Lt}$  = concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$

$m_{gr}$  = Masa (gr) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pesados en un matraz de 1 Litro = 3,819gr

$P_{eq-N}$  = Peso equivalente del nitrógeno = 14 eq-gr

$P_{eq-NH_4Cl}$  = Peso equivalente de la solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = 53,5 eq-gr

$V_{lt}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = 1Lt.

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 10ppm = 10ml

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 1000ml.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  presentes de la solución patrón de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (80):

$$\boxed{\mu NH_3 - N_{mg/L} = NH_3 - N_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{\mu m_{gr}}{m_{gr}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{Lt}}{V_{Lt}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{1ml}}{V_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{2ml}}{V_{2ml}}\right)^2}} \quad (81)$$

Donde:

$\mu \text{NH}_3\text{-N}_{mg/Lt}$  = Incertidumbre de la concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$

$\text{NH}_3\text{-N}_{mg/Lt}$  = concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$

$m_{gr}$  = Masa (gr) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pesados en un matraz de 1 Litro = 3,819gr

$\mu m_{gr}$  = Incertidumbre de la masa (gr) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pesados

$V_{lt}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = 1Lt.

$\mu V_{lt}$  = Incertidumbre de  $V_{lt}$  = balón de  $1 \pm 0,0002$ Lt.

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 10ppm = 10ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  (ml) = pipeta  $10 \pm 0,006$ ml

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 1000ml.



Reemplazando la ecuación (80), se tiene:

$$NH_3 - N_{mg/L} = \frac{3,819_{gr} \times 14_{gr/mol} \times 10_{ml}}{53,5_{gr/mol} \times 1_{Lt} \times 1000_{ml}} \times 1000 = 9,993_{mg/L}$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (81), obteniéndose:

$$\mu NH_3 N_{mg/L} = 9,993_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006}{3,819}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,006}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{1000}\right)^2} = 0,007_{mg/L}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_1}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio “ $x$ ” (tabla 4.48)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $NH_4Cl$  = 9,993mg/L

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2$  = 0,007 mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2$  = 0,04ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $NH_4Cl$  (tabla 4.52)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.52)

Tabla 4.52. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. teórica (mg/L)	$V_1$ =ml tomados del estándar de $NH_4Cl$	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )	ERROR TOTAL # mediciones* $\mu$
0,05	0,5	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
0,1	1	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
0,2	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
0,5	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
1	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
2	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016
2,5	25	balón de 25ml	0,04	0,016	0,016

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.

Tabla 4.53. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. NH<sub>3</sub>-N

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu_C$ (mg/L)
<b>0,05</b>	0,044	0,00005	0,0000
<b>0,1</b>	0,095	0,00008	0,0000
<b>0,2</b>	0,193	0,0002	0,0001
<b>0,5</b>	0,511	0,001	0,0004
<b>1</b>	1,019	0,001	0,001
<b>2</b>	2,027	0,002	0,001
<b>2,5</b>	2,514	0,003	0,001

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.54. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. NH<sub>3</sub>-N

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
<b>0,05</b>	0,044	0,051
<b>0,1</b>	0,095	0,022
<b>0,2</b>	0,193	0,01
<b>0,5</b>	0,511	0,02
<b>1</b>	1,019	0,03
<b>2</b>	2,027	0,06
<b>2,5</b>	2,514	0,06

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.55. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. NH<sub>3</sub>-N

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>0,05</b>	0,044	0,10	204,99
<b>0,1</b>	0,095	0,04	43,31
<b>0,2</b>	0,193	0,02	12,39
<b>0,5</b>	0,511	0,04	7,81
<b>1</b>	1,019	0,06	5,52
<b>2</b>	2,027	0,11	5,56
<b>2,5</b>	2,514	0,12	4,79

### 4.5.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$  y la exactitud  $\%Error_{exactitud}$ , se

reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente

Tabla 4.56. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de  $\text{NH}_3\text{-N}$

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	%R Recuperación	%Error <sub>exactitud</sub>
0,05	0,044	88,55	11,45
0,1	0,095	95,06	4,94
0,2	0,193	96,68	3,32
0,5	0,511	102,19	2,19
1	1,019	101,86	1,86
2	2,027	101,34	1,34
2,5	2,514	100,54	0,54

## 4.6 CROMO HEXAVALENTE

### 4.6.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 0,05 a 0,7mg/L de  $\text{Cr}^{6+}$ .

### 4.6.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de la concentración de $\text{Cr}^{6+}$ mg/L

Conforme procedimiento descrito (apartado 4.4.2) para el cálculo de la curva de calibración, empleando la ecuación (1) para construir la tabla 4.57, obteniéndose:

Tabla 4.57. Valores de concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	0,010	-0,001	0,009	0,001	0,006	0,000
	0,107	0,051	0,103	0,051	0,101	0,051
	0,186	0,094	0,181	0,093	0,181	0,094
	0,386	0,202	0,386	0,203	0,384	0,203
	0,956	0,510	0,950	0,505	0,946	0,503
	1,130	0,605	1,134	0,603	1,137	0,605
	1,286	0,689	1,303	0,694	1,302	0,693
DIA 2	0,009	0,003	0,006	0,000	0,005	0,001
	0,101	0,051	0,101	0,051	0,100	0,051
	0,180	0,093	0,185	0,096	0,181	0,095
	0,387	0,203	0,382	0,202	0,384	0,203
	0,936	0,495	0,938	0,501	0,945	0,503
	1,146	0,606	1,117	0,597	1,118	0,595

<b>DIA 3</b>	<b>1,321</b>	0,699	<b>1,310</b>	0,701	<b>1,318</b>	0,702
	<b>0,007</b>	0,000	<b>0,010</b>	-0,003	<b>0,010</b>	-0,004
	<b>0,102</b>	0,051	<b>0,110</b>	0,051	<b>0,113</b>	0,051
	<b>0,183</b>	0,095	<b>0,193</b>	0,097	<b>0,201</b>	0,098
	<b>0,383</b>	0,203	<b>0,388</b>	0,202	<b>0,395</b>	0,202
	<b>0,939</b>	0,503	<b>0,947</b>	0,506	<b>0,961</b>	0,505
	<b>1,116</b>	0,599	<b>1,135</b>	0,608	<b>1,151</b>	0,607
	<b>1,301</b>	0,699	<b>1,285</b>	0,689	<b>1,307</b>	0,690

Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.58. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de  $\text{Cr}^{6+}$

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
<b>0,00</b>	0,008	0,000
<b>0,05</b>	0,104	0,051
<b>0,10</b>	0,186	0,095
<b>0,20</b>	0,386	0,203
<b>0,50</b>	0,946	0,503
<b>0,60</b>	1,132	0,603
<b>0,70</b>	1,304	0,695

Concentraciones teóricas establecidas

#### 4.6.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.58 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :  $y = 0,9999x - 0,00002$

Tabla 4.59. Resultados de la regresión lineal.  $\text{Cr}^{6+}$

Pendiente de la curva	<b>m</b>	0,9999
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,0056
Coordenada de origen	<b>b</b>	0,00002
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,0023
Coeficiente de correlación	<b>r</b>	0,99992242

#### 4.6.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,0023}{0,9999} = 0,01mg / L$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,004}{0,9999} = 0,02mg / L$$

#### 4.6.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.60. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_r$ ,  $\%CV_R$ ). Método  $Cr^{6+}$

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0,05</b>	0,0001	0,17	0,0001	0,17
<b>0,1</b>	0,001	1,43	0,0013	1,41
<b>0,2</b>	0,0004	0,21	0,0004	0,21
<b>0,5</b>	0,003	0,69	0,003	0,68
<b>0,6</b>	0,004	0,57	0,004	0,73
<b>0,7</b>	0,004	0,50	0,004	0,51
<b>GLOBAL</b>	<b>0,002</b>	<b>0,60</b>	<b>0,002</b>	<b>0,62</b>

#### 4.6.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.60.

La incertidumbre de resolución del equipo:  $\mu_R = 0,0029$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.58) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.61. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de  $\text{Cr}^{6+}$ 

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
0,05	0,028	0,016
0,1	-0,038	-0,022
0,2	0,015	0,008
0,5	0,013	0,008
0,6	0,010	0,006
0,7	-0,001	-0,001

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar

Concentración de la solución estándar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

$$Cr^{6+}_{mg/L} = \frac{m_{gr\_K2Cr2O7} \times Peq_{Cr} \times V_{1ml} \times 1000}{Peq_{K2Cr2O7} \times V_{Lt} \times V_{2ml}} \quad (82)$$

Donde:

$Cr^{6+}_{mg/L}$  = concentración de cromo hexavalente

$m_{gr}$  = Masa (gr) de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pesados en un matraz de 1 Litro = 0,1414 gr

$Peq_{Cr}$  = Peso equivalente del cromo = 52 eq-gr

$Peq_{K2Cr2O7}$  = Peso equivalente de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  = 147 eq-gr

$V_{lt}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  = 1Lt.

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 5ppm = 10ml

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 100ml.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  presentes de la solución patrón de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (82):

$$\mu Cr^{6+}_{mg/L} = Cr^{6+}_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{\mu m_{gr}}{m_{gr}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{Lt}}{V_{Lt}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{1ml}}{V_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{2ml}}{V_{2ml}}\right)^2} \quad (83)$$

Donde:

$\mu Cr^{6+}_{mg/L}$  = Incertidumbre de la concentración de cromo hexavalente

$Cr^{6+}_{mg/L}$  = concentración de cromo hexavalente

$m_{gr}$  = Masa (gr) de  $K_2Cr_2O_7$  pesados en un matraz de 1 Litro = 0,1414 gr

$\mu m_{gr}$  = Incertidumbre de la masa (gr) de  $K_2Cr_2O_7$  pesados

$V_{it}$  = Volumen (lt) de aforo de la solución madre de  $K_2Cr_2O_7$  = 1Lt.

$\mu V_{it}$  = Incertidumbre de  $V_{it}$  = balón de  $1 \pm 0,0002$  Lt.

$V_1$  = Volumen (ml) de la solución madre para preparar un estándar de 5ppm = 10ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  (ml) = pipeta  $10 \pm 0,006$  ml

$V_2$  = Volumen (ml) de dilución = 100ml.

$\mu V_2$  = Incertidumbre de  $V_2$  (ml) = balón  $100 \pm 0,04$  ml.

Reemplazando la ecuación (82), se tiene:

$$Cr^{6+}_{mg/Lt} = \frac{0,1414_{gr} \times 52_{gr/mol} \times 10_{ml}}{147_{gr/mol} \times 1_{Lt} \times 100_{ml}} \times 1000 = 5,002_{mg/L}$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (83), obteniéndose:

$$\mu Cr^{6+}_{mg/L} = 5,002_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,0006}{0,1414}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,006}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2} = 0,022_{mg/L}$$

### **Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_1}$ )**

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio "x" (tabla 4.58)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $K_2Cr_2O_7$  = 5,002 mg/L

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2$  = 0,022 mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2$  = 0,04ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $K_2Cr_2O_7$  (tabla 4.62)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.62)

Tabla 4.62. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (mg/L)	V <sub>i</sub> =ml tomado del estándar de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE (μ)	ERROR TOTAL # mediciones*μ
<b>0,05</b>	1	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
<b>0,1</b>	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
<b>0,2</b>	4	pipeta automática	0,001	0,0004	0,002
<b>0,5</b>	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
<b>0,6</b>	12	pipeta 10ml + pipeta automática	0,02 + 0,001	0,008 + 0,0004	0,009
<b>0,7</b>	14	pipeta 10ml + pipeta automática	0,02 + 0,001	0,008 + 0,0004	0,010

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1 ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.

Tabla 4.63. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. Cr<sup>6+</sup>

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
<b>0,05</b>	0,051	0,0002	0,0001
<b>0,1</b>	0,095	0,0004	0,0002
<b>0,2</b>	0,203	0,001	0,0004
<b>0,5</b>	0,503	0,002	0,001
<b>0,6</b>	0,603	0,003	0,001
<b>0,7</b>	0,695	0,003	0,002

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.64. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. Cr<sup>6+</sup>

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
<b>0,05</b>	0,051	0,016
<b>0,1</b>	0,095	0,022
<b>0,2</b>	0,203	0,008
<b>0,5</b>	0,503	0,008
<b>0,6</b>	0,603	0,007
<b>0,7</b>	0,695	0,004



### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.65. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración.  $Cr^{6+}$

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>0,05</b>	0,051	0,032	64,66
<b>0,1</b>	0,095	0,044	43,68
<b>0,2</b>	0,203	0,017	8,50
<b>0,5</b>	0,503	0,017	3,38
<b>0,6</b>	0,603	0,015	2,50
<b>0,7</b>	0,695	0,008	1,12

### 4.6.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$  y la exactitud  $\%Error_{exactitud}$ , se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente

Tabla 4.66. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de  $Cr^{6+}$

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\%R$ Recuperación	$\%Error_{exactitud}$
<b>0,05</b>	0,051	102,72	2,72
<b>0,1</b>	0,095	95,07	4,93
<b>0,2</b>	0,203	101,32	1,32
<b>0,5</b>	0,503	100,68	0,68
<b>0,6</b>	0,603	100,45	0,45
<b>0,7</b>	0,695	99,30	0,70

## 4.7 SULFUROS

### 4.7.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 5 a  $800 \mu g/L$  de  $S^{2-}$ .

### 4.7.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de fluoruros expresados como ( $\mu g/L$ de $S^{2-}$ )

Conforme procedimiento descrito (apartado 4.4.2) para el cálculo de la curva de calibración, empleamos la ecuación (1) para construir la tabla 4.67, obteniéndose:

Tabla 4.67. Valores de concentración de sulfuros para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	<b>-0,002</b>	-0,84	<b>0,003</b>	-0,89	<b>-0,002</b>	-0,79
	<b>0,008</b>	4,42	<b>0,013</b>	4,37	<b>0,009</b>	5,00
	<b>0,017</b>	9,16	<b>0,021</b>	8,58	<b>0,019</b>	10,26
	<b>0,046</b>	24,42	<b>0,052</b>	24,89	<b>0,049</b>	26,05
	<b>0,098</b>	51,79	<b>0,101</b>	50,68	<b>0,097</b>	51,32
	<b>0,192</b>	101,26	<b>0,203</b>	104,37	<b>0,19</b>	100,26
	<b>0,481</b>	253,37	<b>0,474</b>	247,00	<b>0,481</b>	253,42
	<b>0,954</b>	502,32	<b>0,948</b>	496,47	<b>0,957</b>	503,95
	<b>1,528</b>	804,42	<b>1,521</b>	798,05	<b>1,537</b>	809,21
DIA 2	<b>0,002</b>	0,16	<b>0,002</b>	2,00	<b>0,003</b>	1,84
	<b>0,01</b>	4,37	<b>0,009</b>	5,68	<b>0,009</b>	5,00
	<b>0,018</b>	8,58	<b>0,018</b>	10,42	<b>0,019</b>	10,26
	<b>0,047</b>	23,84	<b>0,043</b>	23,58	<b>0,053</b>	28,16
	<b>0,094</b>	48,58	<b>0,091</b>	48,84	<b>0,093</b>	49,21
	<b>0,197</b>	102,79	<b>0,185</b>	98,32	<b>0,186</b>	98,16
	<b>0,481</b>	252,26	<b>0,48</b>	253,58	<b>0,47</b>	247,63
	<b>0,968</b>	508,58	<b>0,949</b>	500,42	<b>0,948</b>	499,21
	<b>1,522</b>	800,16	<b>1,524</b>	803,05	<b>1,513</b>	796,58
DIA 3	<b>0,003</b>	0,58	<b>0,002</b>	1,53	<b>0,002</b>	1,16
	<b>0,012</b>	5,32	<b>0,01</b>	5,74	<b>0,009</b>	4,84
	<b>0,02</b>	9,53	<b>0,018</b>	9,95	<b>0,017</b>	9,05
	<b>0,047</b>	23,74	<b>0,047</b>	25,21	<b>0,049</b>	25,89
	<b>0,097</b>	50,05	<b>0,092</b>	48,89	<b>0,099</b>	52,21
	<b>0,193</b>	100,58	<b>0,185</b>	97,84	<b>0,196</b>	103,26
	<b>0,49</b>	256,89	<b>0,471</b>	248,37	<b>0,471</b>	248,00
	<b>0,976</b>	512,68	<b>0,943</b>	496,79	<b>0,947</b>	498,53
	<b>1,542</b>	810,58	<b>1,512</b>	796,26	<b>1,528</b>	804,32

Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.68. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de  $S^{2-}$ 

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
<b>0</b>	0,001	0,53
<b>5</b>	0,010	4,97
<b>10</b>	0,019	9,53
<b>25</b>	0,048	25,09
<b>50</b>	0,096	50,18
<b>100</b>	0,192	100,76
<b>250</b>	0,478	251,17
<b>500</b>	0,954	502,11
<b>800</b>	1,525	802,51

Concentraciones teóricas establecidas

### 4.7.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.68 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :  $y = 0,9966x - 0,0936$

Tabla 4.69. Resultados de la regresión lineal. Sulfuros ( $\mu\text{g/L}$ )

Pendiente de la curva	<b>m</b>	0,9966
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,0005
Coordenada de origen	<b>b</b>	-0,0936
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,1493
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,9999927

### 4.7.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,1493}{0,99999} = 0,64 \text{mg} / \text{l}$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,362}{0,99999} = 1,56 \text{mg} / \text{L}$$

### 4.7.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.70. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_R$ ,  $\%CV_r$ ). Método Sulfuros

Conc. Teórica $\mu\text{g/L}$	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>5</b>	0,50	10,92	0,50	10,13
<b>10</b>	0,81	8,69	0,81	8,51
<b>25</b>	1,69	6,76	1,69	6,72
<b>50</b>	1,04	2,13	1,51	3,01
<b>100</b>	2,51	2,51	2,51	2,49
<b>250</b>	4,03	1,00	4,03	1,60
<b>500</b>	6,26	0,50	6,26	1,25
<b>800</b>	5,58	0,31	5,58	0,70
<b>GLOBAL</b>	<b>2,80</b>	<b>4,10</b>	<b>2,86</b>	<b>4,30</b>

#### 4.7.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.70.

La incertidumbre de resolución del equipo:  $\mu_R = 0,0029$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.68) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.71. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Sulfuros

Conc. Teórica ( $\mu\text{g/L}$ )	Exactitud equipo ( $\mu\text{g/L}$ )	$\mu_D$ Deriva ( $\mu\text{g/L}$ )
5	0,076	0,044
10	0,009	0,005
25	0,048	0,028
50	0,025	0,014
100	0,026	0,015
250	0,015	0,009
500	0,013	0,007
800	0,008	0,005

##### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

##### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución terciaria

Concentración de la solución terciaria de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

$$S_{1ppm}^{2-} = \frac{S_{1000ppm}^{2-} \times v_{1ml} \times v_{2ml}}{V_{1ml} \times V_{2ml}} \quad (84)$$

Donde:

$S_{1ppm}^{2-}$  = concentración sulfuros, solución terciaria.

$S_{1000ppm}^{2-}$  = concentración de sulfuros contenidos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de sulfuros (10ppm) = 10ml

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de sulfuros (1ppm) = 50ml

$V_1$  = Vol. de aforo de la solución intermedia = 1000ml

$V_2$  = Vol. de aforo de la sol. terciaria = 500ml de NaOH 0,01N.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $S^{2-}$  presentes de la solución terciaria, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (84):

$$\mu S_{1ppm}^{2-} = S_{1ppm}^{2-} \times \sqrt{\left(\frac{\mu S_{1000ppm}^{2-}}{S_{1000ppm}^{2-}}\right)^2 + \left(\frac{\mu v_{1ml}}{v_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu v_{2ml}}{v_{2ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{1ml}}{V_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{2ml}}{V_{2ml}}\right)^2} \quad (85)$$

Donde:

$\mu S_{1ppm}^{2-}$  = Incertidumbre de la concentración de sulfuros, solución terciaria.

$S_{1ppm}^{2-}$  = concentración sulfuros, solución terciaria.

$S_{1000ppm}^{2-}$  = concentración de sulfuros contenidos en la solución estándar de  $Na_2S_2O_3$

$\mu S_{1000ppm}^{2-}$  = Incertidumbre de la solución terciaria de sulfuros

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de sulfuros (10ppm) = 10ml

$\mu v_1$  = Incertidumbre de  $v_1$  = pipeta  $10 \pm 0,02$ ml

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de sulfuros (1ppm) = 50ml

$\mu v_2$  = Incertidumbre de  $v_2$  = pipeta  $50 \pm 0,06$ ml

$V_1$  = Vol. de aforo de la solución intermedia = 1000ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  = balón  $1000 \pm 0,4$ ml

$V_2$  = Vol. de aforo de la sol. terciaria = 500ml de NaOH 0,01N.

$\mu V_2$  = Incertidumbre del  $V_2$  [sol. NaOH 0,01N en un balón 500ml] = balón  $500 \pm 0,25$ ml / balanza  $\pm 0,0012$ gr

### Cálculo de la concentración solución estándar de $Na_2S_2O_3$

$$S_{1000ppm}^{2-} = \frac{[(V_{I_2} \times N_{I_2}) - (V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3})] \times P_{eq_{S^{2-}}}}{V_{mstra}} \times 1000 \quad (86)$$

Donde:

$S_{1000ppm}^{2-}$  = concentración de sulfuros contenidos en la sol. estándar de  $Na_2S_2O_3$

$V_{I_2}$  = Volumen (ml) gastados de la solución de iodo = 35ml

$N_{I_2}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de iodo

$V_{Na_2S_2O_3}$  = Volumen (ml) gastados de la solución estándar = 10,25ml

$N_{Na_2S_2O_3}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución estándar de  $Na_2S_2O_3$

$P_{eq-S}$  = Peso equivalente del azufre = 16 gr/mol

$V_{mstra}$  = Volumen (ml) de muestra = 10ml

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $S^{2-}$  ( $\mu\text{g/L}$ ) presentes de la solución estándar, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (86):

$$\mu S_{1000ppm}^{2-} = S_{1000ppm}^{2-} \times \sqrt{\left[\frac{\mu V_{I_2}}{V_{I_2}}\right]^2 + \left[\frac{\mu N_{I_2}}{N_{I_2}}\right]^2 + \left[\frac{\mu V_{Na_2S_2O_3}}{V_{Na_2S_2O_3}}\right]^2 + \left[\frac{\mu N_{Na_2S_2O_3}}{N_{Na_2S_2O_3}}\right]^2 + \left[\frac{\mu V_{mstra}}{V_{mstra}}\right]^2} \quad (87)$$

Donde:

$\mu S_{1000ppm}^{2-}$  = Incertidumbre de la concentración de sulfuros contenidos en la sol. estándar de  $Na_2S_2O_3$

$S_{1000ppm}^{2-}$  = concentración de sulfuros contenidos en la sol. estándar de  $Na_2S_2O_3$

$V_{I_2}$  = Volumen (ml) gastados de la solución de iodo = 35ml

$\mu V_{I_2}$  = Incertidumbre del  $V_{I_2}$  = pipeta de  $25 \pm 0,03$ ml & pipeta de  $10 \pm 0,02$ ml

$N_{I_2}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de iodo

$\mu N_{I_2}$  = Incertidumbre de la normalidad (eq-gr/L) de la solución de iodo

$V_{Na_2S_2O_3}$  = Volumen (ml) gastados de la solución estándar = 10,25ml

$\mu V_{Na_2S_2O_3}$  = Incertidumbre de  $V_{Na_2S_2O_3}$  = bureta  $25 \pm 0,05$ ml

$N_{Na_2S_2O_3}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución estándar de  $Na_2S_2O_3$

$\mu N_{Na_2S_2O_3}$  = Incertidumbre de la Normalidad (eq-gr/L) de la solución estándar de  $Na_2S_2O_3$

$V_{mstra}$  = Volumen (ml) de muestra = 10ml

$\mu V_{mstra}$  = Incertidumbre de  $V_{mstra}$  = balón  $10 \pm 0,025$ ml

### Calculo de las normalidades de las soluciones estándar de KI y de $Na_2S_2O_3$

Para el cálculo de la normalidad de estas soluciones se empleó la siguiente ecuación:

$$N = \frac{m_{gr}}{P_{eq} \times V_{Lt}} \quad (88)$$

Donde:

$m_{gr}$  = Masa (gr) de KI=3,2gr o  $Na_2S_2O_3$  =6,205gr

$P_{eq}$  = Peso equivalente (I=127gr/mol) o ( $Na_2S_2O_3$  =248gr/mol)

$V_{lt}$  = Volumen (lt) de aforo = 1Lt.

Para el cálculo de la incertidumbre en la normalidad de las soluciones, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (88):

$$\mu N = N \times \sqrt{\left(\frac{\mu m_{gr}}{m_{gr}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{Lt}}{V_{Lt}}\right)^2} \quad (89)$$

Donde:

$\mu m_{gr}$  = Incertidumbre de la Masa (gr) de KI o  $Na_2S_2O_3$

$\mu V_{lt}$  = Incertidumbre del Volumen (lt) de aforo = balón de  $1 \pm 0,0002$  Lt.

Reemplazando la ecuación (88) para el cálculo de las normalidades, se tiene:

$$N_{I_2} = \frac{3,2_{gr}}{127_{gr/mol} \times 1_{Lt}} = 0,025_{eq-gr/L}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{6,205_{gr}}{248_{gr/mol} \times 1_{Lt}} = 0,025_{eq-gr/L}$$

Reemplazando la ecuación (89) para el cálculo de las incertidumbres en las normalidades, se tiene:

$$\mu N_{I_2} = 0,025_{eq-gr/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,006}{3,2}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2} = 6,26E^{-6}_{eq-gr/L}$$

$$\mu N_{Na_2S_2O_3} = 0,025_{eq-gr/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,006}{6,205}\right)^2 + \left(\frac{0,0009^*}{1}\right)^2} = 2,36E^{-5}_{eq-gr/L}$$

\* Incertidumbre del  $V_{lt}$  [contiene NaOH 0,01N:  $0,4g_{NaOH}$  en 1Lt], en un balón 1Lt (ec. 25):

$$\mu V_{lt} = \mu_m + \mu_{Lt} = 0,0012/2 + 2 \times (0,0004/\sqrt{6}) = 0,0009$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (86), obteniéndose:

$$S_{1000ppm}^{2-} = \frac{[(35_{ml} \times 0,025_{eq-gr/L}) - (10,25_{ml} \times 0,025_{eq-gr/L})] \times 16_{gr/mol} \times 1000}{10_{ml}} = 1002,7_{mg/L}$$

Para el cálculo de su incertidumbre, se reemplaza la ecuación (87):

$$\mu S_{1000ppm}^{2-} = 1002,7 \times \sqrt{\left[\frac{0,02}{35}\right]^2 + \left[\frac{6,26 \cdot 10^{-6}}{0,025}\right]^2 + \left[\frac{0,02}{10,25}\right]^2 + \left[\frac{2,36 \cdot 10^{-5}}{0,025}\right]^2 + \left[\frac{0,006}{10}\right]^2} = 2,5_{mg/L}$$

Finalmente, los resultados del procedimiento se reemplazan en las ecuaciones (84) y (85), obteniéndose:

$$S_{1ppm}^{2-} = \frac{1002,7 \text{ mg/L} \times 10 \text{ ml} \times 50 \text{ ml}}{1000 \text{ ml} \times 500 \text{ ml}} = 1,003 \text{ mg/L}$$

$$\mu S_{1ppm}^{2-} = 1,003 \text{ mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{2,5}{1002,7}\right)^2 + \left(\frac{0,008}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,024}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,136}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,103^*}{500}\right)^2} = 0,003 \text{ mg/L}$$

\* Incertidumbre del  $V_2$  [sol. NaOH 0,01N en un balón 500ml] (ec. 25):  $\mu_V = \mu_m + \mu_L = 0,0012/2 + 0,25/\sqrt{6} = 0,103$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{C_i}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio “x” (tabla 4.68)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1,003 \text{ mg/L}$

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2 = 0,004 \text{ mg/L}$

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2 = 0,04 \text{ ml}$

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tabla 4.72)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.72)

Tabla 4.72. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. teórica ( $\mu\text{g/L}$ )	$V_1 = \text{ml}$ tomados del estándar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE ( $\mu$ )	ERROR TOTAL # mediciones* $\mu$
5	0,5	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
10	1	pipeta automática	0,001	0,0004	0,0004
25	2,5	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
50	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
100	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
250	25	balón de 25ml	0,04	0,016	0,016
500	50	balón de 50ml	0,06	0,024	0,024
800	80	balón 50ml + pipeta 10ml	0,06 + 0,02	0,024 + 0,008	0,049

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.



Tabla 4.73. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. S<sup>2</sup>

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. medida (µg/L)	$\mu C_1$ (µg/L)	$\mu C$ (µg/L)
<b>5</b>	4,97	0,01	0,01
<b>10</b>	9,53	0,03	0,01
<b>25</b>	25,09	0,07	0,03
<b>50</b>	50,18	0,15	0,08
<b>100</b>	100,76	0,29	0,14
<b>250</b>	251,17	0,70	0,35
<b>500</b>	502,11	1,39	0,70
<b>800</b>	802,51	2,24	1,12

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.74. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. S<sup>2</sup>

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. medida (µg/L)	$\mu_e$ (µg/L)
<b>5</b>	4,97	0,51
<b>10</b>	9,53	0,81
<b>25</b>	25,09	1,69
<b>50</b>	50,18	1,51
<b>100</b>	100,76	2,51
<b>250</b>	251,17	4,05
<b>500</b>	502,11	6,29
<b>800</b>	802,51	5,69

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.75. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. S<sup>2</sup>

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. Medida (µg/L)	$\mu_{expABS}$ (µg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>5</b>	4,97	1,01	20,23
<b>10</b>	9,53	1,62	16,23
<b>25</b>	25,09	3,37	13,50
<b>50</b>	50,18	3,03	6,05
<b>100</b>	100,76	5,02	5,02
<b>250</b>	251,17	8,09	3,24
<b>500</b>	502,11	12,59	2,52
<b>800</b>	802,51	11,38	1,42

#### 4.7.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación %**R** y la exactitud %**Error<sub>exactitud</sub>**, se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente

Tabla 4.76. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de S<sup>2-</sup>

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. Medida (µg/L)	%R Recuperación	%Error <sub>exactitud</sub>
5	4,97	99,42	0,58
10	9,53	95,32	4,68
25	25,09	100,35	0,35
50	50,18	100,35	0,35
100	100,76	100,76	0,76
250	251,17	100,47	0,47
500	502,11	100,42	0,42
800	802,51	100,31	0,31

## 4.8 NITRITOS

### 4.8.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 0,01 a 0,3mg/L de NO<sub>2</sub>-N.

### 4.8.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de nitritos expresados como (mg/L de NO<sub>2</sub>-N)

Conforme procedimiento descrito (apartado 4.4.2) para el cálculo de la curva de calibración, empleamos la ecuación (1) para construir la tabla 4.77, obteniéndose:

Tabla 4.77. Valores de concentración de NO<sub>2</sub>-N para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancias	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancias	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	0,011	0,001	0,016	0,002	0,015	0,000
	0,049	0,008	0,050	0,008	0,060	0,008
	0,114	0,020	0,116	0,020	0,121	0,020
	0,276	0,050	0,281	0,050	0,281	0,050
	0,550	0,101	0,555	0,100	0,551	0,101
	1,089	0,201	1,104	0,201	1,087	0,202

	<b>1,612</b>	0,299	<b>1,642</b>	0,299	<b>1,598</b>	0,298
<b>DIA 2</b>	<b>0,007</b>	-0,001	<b>0,011</b>	0,001	<b>0,012</b>	0,001
	<b>0,062</b>	0,009	<b>0,056</b>	0,009	<b>0,060</b>	0,009
	<b>0,124</b>	0,020	<b>0,117</b>	0,020	<b>0,119</b>	0,020
	<b>0,298</b>	0,050	<b>0,286</b>	0,050	<b>0,291</b>	0,050
	<b>0,589</b>	0,101	<b>0,567</b>	0,100	<b>0,576</b>	0,100
	<b>1,165</b>	0,202	<b>1,124</b>	0,200	<b>1,138</b>	0,199
	<b>1,719</b>	0,298	<b>1,688</b>	0,300	<b>1,714</b>	0,301
<b>DIA 3</b>	<b>0,013</b>	0,001	<b>0,012</b>	0,000	<b>0,005</b>	0,002
	<b>0,056</b>	0,008	<b>0,059</b>	0,009	<b>0,038</b>	0,008
	<b>0,124</b>	0,020	<b>0,118</b>	0,020	<b>0,108</b>	0,020
	<b>0,305</b>	0,050	<b>0,280</b>	0,050	<b>0,281</b>	0,050
	<b>0,606</b>	0,101	<b>0,550</b>	0,101	<b>0,569</b>	0,100
	<b>1,197</b>	0,199	<b>1,088</b>	0,202	<b>1,137</b>	0,199
	<b>1,800</b>	0,300	<b>1,605</b>	0,299	<b>1,716</b>	0,300

Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.78. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de NO<sub>2</sub>-N

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
<b>0</b>	0,011	0,001
<b>0,01</b>	0,054	0,009
<b>0,02</b>	0,118	0,020
<b>0,05</b>	0,287	0,050
<b>0,1</b>	0,568	0,101
<b>0,2</b>	1,125	0,201
<b>0,3</b>	1,677	0,299

Concentraciones teóricas establecidas

#### 4.8.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.78 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :

$$y = 0,99995x - 0,000005$$

Tabla 4.79. Resultados de la regresión lineal. Nitritos

Pendiente de la curva	<b>m</b>	0,999950
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,003176
Coordenada de origen	<b>b</b>	0,000005
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,0005
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,99997

#### 4.8.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,0005}{0,99995} = 0,002mg / L$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,0009}{0,99995} = 0,004mg / L$$

#### 4.8.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.80. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_r$ ,  $\%CV_R$ ). Método Nitritos

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0,01</b>	0,0004	4,83	0,0004	4,56
<b>0,02</b>	0,0001	0,32	0,0001	0,31
<b>0,05</b>	0,0001	0,16	0,0001	0,16
<b>0,1</b>	0,0004	0,42	0,0004	0,42
<b>0,2</b>	0,0012	0,58	0,0012	0,58
<b>0,3</b>	0,0009	0,39	0,0009	0,30
<b>GLOBAL</b>	<b>0,0005</b>	<b>1,1142</b>	<b>0,0005</b>	<b>1,0561</b>

#### 4.8.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.80.

La incertidumbre de resolución del equipo:  $\mu_R = 0,0029$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{ED}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.78) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.81. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Nitritos

Conc. Teórica ( $\mu\text{g/L}$ )	Exactitud equipo ( $\mu\text{g/L}$ )	$\mu_D$ Deriva ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>0,01</b>	-0,120	-0,069
<b>0,02</b>	-0,002	-0,001
<b>0,05</b>	0,004	0,002
<b>0,1</b>	0,009	0,005
<b>0,2</b>	0,007	0,004
<b>0,3</b>	0,0005	0,0003

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución terciaria

Concentración de la solución terciaria de  $\text{NaNO}_2$ :

$$NO_2 - N_{0,5ppm} = \frac{NO_2 - N_{250ppm} \times v_{1ml} \times v_{2ml}}{V_{1ml} \times V_{2ml}} \quad (90)$$

Donde:

$NO_2 - N_{0,5ppm}$  = concentración nitritos, solución terciaria.

$NO_2 - N_{250ppm}$  = concentración de nitritos contenidos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de nitritos (50ppm) = 50ml

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de nitritos (0,5ppm) = 10ml

$V_1$  = Volumen de aforo de la solución intermedia = 250ml

$V_2$  = Volumen de aforo de la solución terciaria = 1000ml.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $\text{NO}_2\text{-N}$  presentes en la solución terciaria, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (90):

$$\mu_{NO_2 - N_{0,5ppm}} = NO_2 - N_{0,5ppm} \times \sqrt{\left(\frac{\mu_{NO_2 - N_{250ppm}}}{NO_2 - N_{250ppm}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{1ml}}}{v_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{2ml}}}{v_{2ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{1ml}}}{V_{1ml}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{V_{2ml}}}{V_{2ml}}\right)^2} \quad (91)$$

Donde:

$\mu\text{NO}_2\text{-N}_{0,5\text{ppm}}$  = Incertidumbre de la concentración nitritos, solución terciaria.

$\text{NO}_2\text{-N}_{0,5\text{ppm}}$  = concentración nitritos, solución terciaria.

$\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}}$  = concentración de nitritos contenidos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\mu\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}}$  = Incertidumbre de la concentración de nitritos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de nitritos (50ppm) = 50ml

$\mu v_1$  = Incertidumbre de  $v_1$  = balón  $50 \pm 0,06\text{ml}$

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de nitritos (0,5ppm) = 10ml

$\mu v_2$  = Incertidumbre de  $v_2$  = pipeta  $10 \pm 0,02\text{ml}$

$V_1$  = Volumen de aforo de la solución intermedia = 250ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  = balón  $250 \pm 0,15\text{ml}$

$V_2$  = Volumen de aforo de la solución terciaria = 1000ml.

$\mu V_2$  = Incertidumbre de  $V_2$  = balón  $1000 \pm 0,4\text{ml}$

### Calculo de la concentración de la solución estándar de $\text{NaNO}_2$

$$\text{NO}_2 - \text{N}_{250\text{ppm}} = \frac{\left[ (V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4}) - (V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \right] \times \text{P}_{\text{eq}_N}}{V_{\text{NaNO}_2}} \times 1000 \quad (92)$$

Donde:

$\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}}$  = concentración de nitritos (mg/L) contenidos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$V_{\text{KMnO}_4}$  = Volumen (ml) gastados de la solución de  $\text{KMnO}_4$  = 55,7ml

$N_{\text{KMnO}_4}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{KMnO}_4$

$V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Volumen (ml) adicionados de reductor patrón a la solución estándar = 20ml

$N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\text{P}_{\text{eq-N}}$  = Peso equivalente del nitrógeno = 7 gr/mol

$V_{\text{NaNO}_2}$  = Volumen (ml) tomados de la solución estándar para la valoración = 50ml

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de nitritos (mg/L) presentes en la solución estándar, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (92):

$$\mu\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}} = \text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}} \times \sqrt{\left[ \frac{\mu V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} \right]^2 + \left[ \frac{\mu N_{\text{KMnO}_4}}{N_{\text{KMnO}_4}} \right]^2 + \left[ \frac{\mu V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \right]^2 + \left[ \frac{\mu N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \right]^2 + \left[ \frac{\mu V_{\text{NaNO}_2}}{V_{\text{NaNO}_2}} \right]^2} \quad (93)$$

Donde:

$\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}}$  = concentración de nitritos (mg/L) contenidos en la solución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\mu\text{NO}_2\text{-N}_{250\text{ppm}}$  = Incertidumbre concentración de nitritos (mg/L) contenidos en la sol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$V_{\text{KMnO}_4}$  = Volumen (ml) gastados de la solución de  $\text{KMnO}_4 = 55,7\text{ml}$

$\mu V_{\text{KMnO}_4}$  = Volumen (ml) gastados de la solución de  $\text{KMnO}_4 = \text{pipeta } 25 \pm 0,03\text{ml} \ \& \ \text{pipeta } 5 \pm 0,015\text{ml}$

$N_{\text{KMnO}_4}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{KMnO}_4$

$\mu N_{\text{KMnO}_4}$  = Incertidumbre de la Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{KMnO}_4$

$V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Volumen (ml) adicionados de reductor patrón a la solución estándar = 20ml

$\mu V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Incertidumbre de  $V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = pipeta  $10 \pm 0,02\text{ml}$

$N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\mu N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Incertidumbre de la Normalidad (eq-gr/L) de la solución de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$V_{\text{NaNO}_2}$  = Volumen (ml) tomados de la solución estándar para la valoración = 50ml

$\mu V_{\text{NaNO}_2}$  = Incertidumbre de  $V_{\text{NaNO}_2}$  = balón  $50 \pm 0,06\text{ml}$

#### Calculo de las normalidades de las soluciones estándar de $\text{KMnO}_4$ y de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Para el cálculo de la normalidad de estas soluciones se empleó la ecuación (88), donde:

$m_{\text{gr}}$  = Masa (gr) de  $\text{KMnO}_4 = 1,6\text{gr}$  y de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3,35\text{gr}$

$P_{\text{eq}}$  = Peso equivalente ( $\text{KMnO}_4 = 32\text{gr/mol}$ ) o ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 64\text{gr/mol}$ )

$V_{\text{lt}}$  = Volumen (lt) de aforo = 1Lt.

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{1,6_{\text{gr}}}{32_{\text{gr/mol}} \times 1_{\text{Lt}}} = 0,05_{\text{eq-gr/L}}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{3,35_{\text{gr}}}{64_{\text{gr/mol}} \times 1_{\text{Lt}}} = 0,05_{\text{eq-gr/L}}$$

Para el cálculo de la incertidumbre en la normalidad de las soluciones, se empleó la ecuación (89), donde:

$\mu m_{\text{gr}}$  = Incertidumbre de la Masa (gr) de  $\text{KMnO}_4$  y de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\mu V_{\text{lt}}$  = Incertidumbre del Volumen (lt) de aforo = balón de  $1 \pm 0,0002\text{Lt}$ .

Obteniéndose:

$$\mu N_{\text{KMnO}_4} = 0,05 \times \sqrt{\left(\frac{0,006}{1,6}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2} = 2,04E^{-5}_{\text{mg/L}}$$

$$\mu N_{Na_2C_2O_4} = 0,05 \times \sqrt{\left(\frac{0,006}{3,35}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2} = 1,21E^{-5} \text{ mg/L}$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (92), obteniéndose:

$$NO_2 - N_{250ppm} = \frac{[(55,7 \text{ ml} \times 0,05 \text{ eq-gr/L}) - (20 \text{ ml} \times 0,05 \text{ eq-gr/L})] \times 7 \text{ gr/mol}}{50 \text{ ml}} \times 1000 = 249,9 \text{ mg/L}$$

$$\mu NO_2 N_{250ppm} = 249,9 \text{ mg/L} \times \sqrt{\left[\frac{0,018}{55,7}\right]^2 + \left[\frac{2,04^{-5}}{0,05}\right]^2 + \left[\frac{0,016}{20}\right]^2 + \left[\frac{1,21^{-5}}{0,05}\right]^2 + \left[\frac{0,024}{50}\right]^2} = 0,28 \text{ mg/L}$$

Finalmente, los resultados del procedimiento se reemplazan en las ecuaciones (90) y (91), obteniéndose:

$$NO_2 N_{0,5ppm} = \frac{249,9 \text{ mg/L} \times 50 \text{ ml} \times 10 \text{ ml}}{250 \text{ ml} \times 1000 \text{ ml}} = 0,499 \text{ mg/L}$$

$$\mu NO_2 N_{0,5ppm} = 0,499 \text{ mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,28 \text{ mg/L}}{249,9 \text{ mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,008 \text{ ml}}{10 \text{ ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,024 \text{ ml}}{50 \text{ ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,061 \text{ ml}}{250 \text{ ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,163 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}\right)^2} = 0,001 \text{ mg/L}$$

### Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{Ci}$ )

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio "x" (tabla 4.78)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de  $NaNO_2 = 0,5 \text{ mg/L}$

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2 = 0,001 \text{ mg/L}$

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2 = 0,04 \text{ ml}$

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de  $NaNO_2$  (tabla 4.82)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.82)



Tabla 4.82. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. Teórica (µg/L)	V <sub>1</sub> = ml tomados del estándar de NaNO <sub>2</sub>	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE (µ)	ERROR TOTAL # mediciones*µ
0,01	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
0,02	4	pipeta automática	0,001	0,0004	0,002
0,05	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
0,1	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016
0,2	40	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,033
0,3	60	balón 50ml y pipeta 10ml	0,06 + 0,02	0,024 + 0,008	0,033

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1 ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.

Tabla 4.83. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. NO<sub>2</sub>N

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. Medida (µg/L)	$\mu C_1$ (µg/L)	$\mu C$ (µg/L)
0,01	0,009	0,00001	0,0000
0,02	0,020	0,00003	0,0000
0,05	0,050	0,0001	0,0000
0,1	0,101	0,0002	0,0001
0,2	0,201	0,0004	0,0002
0,3	0,299	0,0005	0,0002

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.84. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. NO<sub>2</sub>N

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. Medida (µg/L)	$\mu_e$ (µg/L)
0,01	0,009	0,069
0,02	0,020	0,001
0,05	0,050	0,002
0,1	0,101	0,005
0,2	0,201	0,004
0,3	0,299	0,001

### Incertidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.85. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. NO<sub>2</sub>N

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. medida (µg/L)	$\mu_{expABS}$ (µg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>0,01</b>	0,009	0,138	1381,75
<b>0,02</b>	0,020	0,003	12,90
<b>0,05</b>	0,050	0,005	9,27
<b>0,1</b>	0,101	0,011	10,69
<b>0,2</b>	0,201	0,009	4,46
<b>0,3</b>	0,299	0,002	0,66

#### 4.8.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación %*R* y la exactitud %*Error*<sub>exactitud</sub>, se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente

Tabla 4.86. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones. NO<sub>2</sub>N

Conc. Teórica (µg/L)	Conc. Medida (µg/L)	%R Recuperación	%Error <sub>exactitud</sub>
<b>0,01</b>	0,009	85,23	14,77
<b>0,02</b>	0,020	99,51	0,49
<b>0,05</b>	0,050	100,29	0,29
<b>0,1</b>	0,101	100,63	0,63
<b>0,2</b>	0,201	100,29	0,29
<b>0,3</b>	0,299	99,81	0,19

## 4.9 CIANUROS

### 4.9.1 Rango de Trabajo Validado

El método validado establece un rango de medición de 0,02 a 0,2mg/L de CN<sup>-</sup>.

### 4.9.2 Tratamiento de los datos experimentales

#### Cálculo de cianuros expresados como CN<sup>-</sup> mg/L

Conforme procedimiento descrito (apartado 4.4.2) para el cálculo de la curva de calibración, empleamos la ecuación (1) para construir la tabla 4.87, obteniéndose:

Tabla 4.87. Valores de concentración de CN<sup>-</sup> para diferentes valores de absorbancia

	DIA 1		DIA 2		DIA 3	
	Absorbancia	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancias	Conc. Medida (mg/L)	Absorbancias	Conc. Medida (mg/L)
DIA 1	0,026	0,001	0,025	0,003	0,025	0,004
	0,064	0,020	0,061	0,019	0,059	0,019
	0,123	0,049	0,128	0,048	0,122	0,047
	0,229	0,101	0,241	0,098	0,230	0,094
	0,331	0,151	0,357	0,149	0,351	0,147
	0,430	0,199	0,478	0,202	0,469	0,199
DIA 2	0,026	0,005	0,026	0,007	0,025	0,006
	0,064	0,020	0,060	0,019	0,062	0,019
	0,137	0,047	0,137	0,045	0,136	0,045
	0,265	0,095	0,285	0,096	0,285	0,096
	0,408	0,148	0,443	0,150	0,440	0,149
	0,558	0,205	0,598	0,203	0,596	0,203
DIA 3	0,025	0,007	0,025	0,006	0,026	0,006
	0,058	0,019	0,063	0,019	0,065	0,019
	0,130	0,046	0,137	0,045	0,141	0,045
	0,265	0,095	0,285	0,095	0,286	0,095
	0,408	0,148	0,454	0,153	0,450	0,151
	0,562	0,205	0,599	0,202	0,601	0,202

Aplicando la ecuación (15) a los valores de absorbancia y concentración medida respectivamente, se tiene:

Tabla 4.88. Valores de absorbancia con sus correspondientes concentraciones medidas de CN<sup>-</sup>

(y) Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancias	(x) Concentración Medida (mg/L)
0	0,025	0,005
0,02	0,062	0,019
0,05	0,132	0,046
0,1	0,263	0,096
0,15	0,405	0,150
0,2	0,543	0,202

Concentraciones teóricas establecidas

#### 4.9.3 Linealidad del procedimiento

Aplicando el procedimiento descrito en el literal 4.1.3 a los datos “y” y “x” de la tabla 4.88 se obtiene:

La curva de ajuste del método  $y = mx + b$ :  $y = 0,9999x - 0,00002$

Tabla 4.89. Resultados de la regresión lineal. CN

Pendiente de la curva	<b>m</b>	1,0009
Desviación estándar de la pendiente	<b>S<sub>m</sub></b>	0,0227
Coordenada de origen	<b>b</b>	0,0002
Desviación estándar de la coordenada de origen	<b>S<sub>b</sub></b>	0,0025
Coefficiente de correlación	<b>r</b>	0,99897

#### 4.9.4 Límites de detección y de cuantificación

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$LD = \frac{4,30 * 0,0025}{0,99897} = 0,011 \text{mg} / L$$

$$LC = \frac{4,30 * 0,0039}{0,99897} = 0,017 \text{mg} / L$$

#### 4.9.5 Precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Con el análisis ANOVA se obtiene:

Tabla 4.90. Valores de Precisión ( $S_r$ ,  $S_R$ ,  $\%CV_r$ ,  $\%CV_R$ ). Método Cianuros

Conc. Teórica mg/L	$S_r$ , ppm	$\%CV_r$	$S_R$ , ppm	$\%CV_R$
<b>0,02</b>	0,0003	1,55	0,0003	1,54
<b>0,05</b>	0,0008	1,77	0,0008	1,73
<b>0,1</b>	0,0016	1,64	0,0016	1,62
<b>0,15</b>	0,0014	0,93	0,0014	0,93
<b>0,2</b>	0,0012	0,61	0,0012	0,60
<b>GLOBAL</b>	<b>0,001</b>	<b>1,30</b>	<b>0,001</b>	<b>1,28</b>

#### 4.9.6 Determinación de la Incertidumbre del Método

##### Incertidumbre estándar

Para el cálculo de la incertidumbre estándar, se empleó la ecuación (31):

$$\mu_e(x) = \sqrt{(\mu_{SR})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{eD})^2 + (\mu_C)^2}$$

Los datos de  $\mu_{SR}$  se obtienen de la tabla 4.90.

La incertidumbre de resolución del equipo:  $\mu_R = 0,0029$

La deriva de la exactitud del método ( $\mu_{eD}$ ) se calcula con los datos de la tabla (4.88) y conforme las ecuaciones (28) y (27).

Tabla 4.91. Valores de exactitud del equipo y su deriva para soluciones de Cianuros

Conc. Teórica (mg/L)	Exactitud equipo (mg/L)	$\mu_D$ Deriva (mg/L)
<b>0,02</b>	-0,03	-0,016
<b>0,05</b>	-0,056	-0,032
<b>0,1</b>	-0,025	-0,014
<b>0,15</b>	0,005	0,003
<b>0,2</b>	0,018	0,011

### Cálculo de la incertidumbre estándar corregida en la preparación de muestras ( $\mu_C$ )

#### Determinación de la incertidumbre de la concentración de la solución terciaria

Concentración de la solución terciaria de KCN:

$$CN_{1ppm}^- = \frac{CN_{1000ppm}^- \times v_1 \times v_2}{V_1 \times V_2} \quad (94)$$

Donde:

$CN_{1ppm}^-$  = concentración cianuros, solución terciaria.

$CN_{1000ppm}^-$  = concentración de cianuros contenidos en la solución estándar de KCN

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de cianuros (10ppm) = 10ml

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de cianuros (1ppm) = 10ml

$V_1$  = Volumen (ml NaOH 0,04N) de aforo de la solución intermedia = 1000ml

$V_2$  = Volumen (ml NaOH 0,04N) de aforo de la solución terciaria = 100ml.

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $CN^-$  presentes de la solución terciaria, se empleó la Regla 2 (ecuación 30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (94):

$$\mu CN_{1ppm}^- = CN_{1ppm}^- \times \sqrt{\left(\frac{\mu CN_{1000ppm}^-}{CN_{1000ppm}^-}\right)^2 + \left(\frac{\mu v_1}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{\mu v_2}{v_2}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_2}{V_2}\right)^2} \quad (95)$$

Donde:

$CN_{1ppm}^-$  = concentración cianuros, solución terciaria.

$\mu CN_{1ppm}^-$  = Incertidumbre de la concentración cianuros, solución terciaria.

$CN_{1000ppm}^-$  = concentración de cianuros contenidos en la solución estándar de KCN

$\mu CN_{1000ppm}^-$  = Incertidumbre en la concentración de cianuros contenidos en la solución de KCN

$v_1$  = Vol. tomado de la sol. estándar para preparar una sol. intermedia de cianuros de 10ppm = 10ml

$\mu v_1$  = Incertidumbre de  $v_1$  = pipeta  $10 \pm 0,02$ ml

$v_2$  = Vol. tomado de la sol. intermedia para preparar una sol. terciaria de cianuros de 1ppm = 10ml

$\mu v_2$  = Incertidumbre de  $v_2$  = pipeta  $10 \pm 0,02$ ml

$V_1$  = Volumen (ml NaOH 0,04N) de aforo de la solución intermedia = 1000ml

$\mu V_1$  = Incertidumbre de  $V_1$  [sol. NaOH 0,01N en 1000ml] = balón  $1000 \pm 0,4$ ml & balanza  $\pm 0,0012$ mg

$V_2$  = Volumen (ml NaOH 0,04N) de aforo de la solución terciaria = 100ml.

$\mu V_2$  = Incertidumbre del  $V_2$  [sol. NaOH 0,01N en 100ml] = balón  $100 \pm 0,1$ ml & balanza  $\pm 0,0012$ mg

### Cálculo de la concentración de la solución estándar KCN

$$CN_{1000ppm}^- = \frac{(V_{sol} - V_{bco}) \times N_{KCN} \times P_{eq\ CN}}{V_{mstra}} \times 1000 \quad (96)$$

Donde:

$CN_{1000ppm}^-$  = concentración de cianuros

$V_{sol}$  = Volumen (ml) de  $AgNO_3$  gastados en la solución de KCN=10ml

$V_{bco}$  = Volumen (ml) del titulante  $AgNO_3$  gastados en el blanco=0,5ml

$N_{KCN}$  = Normalidad de la solución KCN

$P_{eq-CN}$  = Peso equivalente de  $CN^-$  = 26 gr/mol

$V_{mstra}$  = Volumen de la muestra KCN para la titulación = 10ml

Para el cálculo de la incertidumbre en la concentración de  $CN^-$  (mg/L) presentes de la solución estándar, se empleó la Regla 2 según ecuación (30) y se desarrolló la siguiente fórmula, conforme ecuación (96):

$$\mu CN_{1000ppm} = CN_{1000ppm} \times \sqrt{\left[\frac{\mu V_{sol}}{V_{sol}}\right]^2 + \left[\frac{\mu V_{bco}}{V_{bco}}\right]^2 + \left[\frac{\mu N_{KCN}}{N_{KCN}}\right]^2 + \left[\frac{\mu V_{mstra}}{V_{mstra}}\right]^2}$$

(97)

Donde:

$\mu CN_{1000ppm}$  = Incertidumbre de la concentración de cianuros de 1000ppm

$CN_{1000ppm}$  = concentración de cianuros de 1000ppm

$V_{sol}$  = Volumen (ml) de  $AgNO_3$  gastados en la solución de KCN=10ml

$\mu V_{sol}$  = Incertidumbre de  $V_{sol}$  = bureta  $25 \pm 0,05$ ml

$V_{bco}$  = Volumen (ml) del titulante  $AgNO_3$  gastados en el blanco=0,5ml

$\mu V_{bco}$  = Incertidumbre de  $V_{bco}$  = bureta  $25 \pm 0,05$ ml

$N_{KCN}$  = Normalidad de la solución KCN

$\mu N_{KCN}$  = Incertidumbre de la Normalidad de la solución KCN

$V_{mstra}$  = Volumen de la muestra KCN para la titulación = 10ml

$\mu V_{mstra}$  = Incertidumbre de  $V_{mstra}$  = pipeta  $10 \pm 0,02$ ml

### Calculo de la normalidad de la solución estándar de KCN

Para el cálculo de la normalidad se empleó la ecuación (88), donde:

$m_{gr}$  = Masa (gr) de KCN=2,51gr

$P_{eq}$  = Peso equivalente KCN =65gr/mol

$V_{lt}$  = Volumen (lt) de aforo = 1Lt.

$$N_{KCN} = \frac{2,51_{gr}}{65_{gr/mol} \times 1_{Lt}} = 0,039_{eq-gr/L}$$

Para el cálculo de la incertidumbre en la normalidad, se empleó la ecuación (89), donde:

$\mu m_{gr}$  = Incertidumbre de la Masa (gr) de KCN

$\mu V_{lt}$  = Incertidumbre del Volumen (lt) de aforo = balón de  $1 \pm 0,0002$ Lt.

Obteniéndose:

$$\mu N_{KCN} = 0,0386 \times \sqrt{\left(\frac{0,006}{2,51}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2} = 9,26E^{-5} mg/L$$

Conforme los datos calculados, se reemplaza la ecuación (96), obteniéndose:

$$CN_{1000ppm}^{-} = \frac{(10_{ml} - 0,05_{ml}) \times 0,0386_{eq-gr/L} \times 26_{gr/ml}}{10_{ml}} \times 1000 = 998,98_{mg/L}$$

Para el cálculo de su incertidumbre, se reemplaza la ecuación (97):

$$\mu CN_{1000ppm}^{-} = 998,98_{mg/L} \times \sqrt{\left[\frac{0,020}{10}\right]^2 + \left[\frac{0,020}{0,05}\right]^2 + \left[\frac{9,26^{-5}}{0,039}\right]^2 + \left[\frac{0,008}{10}\right]^2} = 0,41_{mg/L}$$

Finalmente, los resultados del procedimiento se reemplazan en las ecuaciones (94) y (95), obteniéndose:

$$CN_{1ppm}^{-} = \frac{998,98_{mg/L} \times 10_{ml} \times 10_{ml}}{100_{ml} \times 1000_{ml}} = 0,999_{mg/L}$$

$$\mu CN_{1ppm}^{-} = 0,999_{mg/L} \times \sqrt{\left(\frac{0,41_{mg/L}}{998,98_{mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,008_{ml}}{10_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,008_{ml}}{10_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,041_{ml}}{100_{ml}}\right)^2 + \left(\frac{0,164_{ml}}{1000_{ml}}\right)^2} = 0,001_{mg/L}$$

\* Incertidumbre del  $V_1$  [sol. NaOH 0,01N en un balón 100ml] (ec.23y25):  $\mu_V = \mu_m + \mu_{Ll} = 0,0012/2 + 0,1/\sqrt{6} = 0,041$

\* Incertidumbre del  $V_2$  [sol. NaOH 0,01N en un balón 1000ml] (ec. 23y25):  $\mu_V = \mu_m + \mu_{Ll} = 0,0012/2 + 0,4/\sqrt{6} = 0,164$

### **Determinación de la incertidumbre de preparación de las muestras ( $\mu_{Ci}$ )**

Para el cálculo de la incertidumbre se empleó la ecuación (71), donde:

$C_1$  = concentraciones promedio "x" (tabla 4.88)

$C_2$  = concentración de la solución estándar de KCN = 0,999 mg/L

$\mu C_2$  = incertidumbre de  $C_2$  = 0,002 mg/L

$V_2$  = volumen de aforo de las muestras = balón de 100ml

$\mu V_2$  = incertidumbre de  $V_2$  = 0,04ml

$V_1$  = volumen tomado de la solución estándar de KCN<sub>1ppm</sub> (tabla 4.92)

$\mu V_1$  = incertidumbre del  $V_1$  (tabla 4.92)



Tabla 4.92. Valores de incertidumbre del material volumétrico

Conc. teórica (mg/L)	V <sub>1</sub> = ml tomados del estándar de KCN	MATERIAL VOLUMÉTRICO EMPLEADO	APRECIACIÓN REGISTRADA	INCERTIDUMBRE (μ)	ERROR TOTAL # mediciones*μ
<b>0,020</b>	2	pipeta automática	0,001	0,0004	0,001
<b>0,050</b>	5	pipeta 5ml	0,015	0,006	0,006
<b>0,100</b>	10	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,008
<b>0,150</b>	15	pipeta 10ml + pipeta 5ml	0,02 + 0,015	0,008 + 0,006	0,014
<b>0,200</b>	20	pipeta 10ml	0,02	0,008	0,016

Volumen máximo tomado con la pipeta automática = 1 ml.

Aplicando la ecuación (71) se obtiene los valores de  $\mu C_1$  (mg/L), luego estos resultados se sustituyen en la ecuación (26) obteniéndose la corrección respectiva  $\mu C$  mg/L.

Tabla 4.93. Incertidumbre de preparación corregida para diferentes concentraciones. CN<sup>-</sup>

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\mu C_1$ (mg/L)	$\mu C$ (mg/L)
<b>0,020</b>	0,019	0,00003	0,00001
<b>0,050</b>	0,046	0,00008	0,00004
<b>0,100</b>	0,096	0,00015	0,0001
<b>0,150</b>	0,150	0,00025	0,0001
<b>0,200</b>	0,202	0,00032	0,0002

Los valores obtenidos de  $\mu C_1$  (mg/L), se utilizan para el cálculo de la incertidumbre estándar ( $\mu_e$ ) conforme ecuación (31), obteniéndose:

Tabla 4.94. Incertidumbre estándar para muestras de diferente concentración. CN<sup>-</sup>

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_e$ (mg/L)
<b>0,020</b>	0,019	0,016
<b>0,050</b>	0,046	0,032
<b>0,100</b>	0,096	0,01
<b>0,150</b>	0,150	0,003
<b>0,200</b>	0,202	0,01

### Incetidumbre total expandida absoluta y relativa

Para el cálculo de la incertidumbre total expandida absoluta  $\mu_{expABS}$  y relativa  $\% \mu_{expREL}$  se emplearon las ecuaciones (32) y (33) respectivamente.

Tabla 4.95. Incertidumbre relativa y absoluta para soluciones de diferente concentración. CN<sup>-</sup>

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. medida (mg/L)	$\mu_{expABS}$ (mg/L)	$\% \mu_{expREL}$
<b>0,020</b>	0,019	0,031	156,92
<b>0,050</b>	0,046	0,065	129,03
<b>0,100</b>	0,096	0,029	28,53
<b>0,150</b>	0,150	0,007	4,44
<b>0,200</b>	0,202	0,021	10,73

#### 4.9.7 Porcentaje de recuperación y la exactitud

Para el cálculo del porcentaje de recuperación  $\%R$  y la exactitud  $\%Error_{exactitud}$ , se reemplazaron las ecuaciones (34) y (35) respectivamente

Tabla 4.96. Porcentaje de recuperación y exactitud para soluciones de Cianuros

Conc. Teórica (mg/L)	Conc. Medida (mg/L)	$\%R$ Recuperación	$\%Error_{exactitud}$
<b>0,020</b>	0,019	96,16	3,84
<b>0,050</b>	0,046	92,44	7,56
<b>0,100</b>	0,096	96,06	3,94
<b>0,150</b>	0,150	99,70	0,30
<b>0,200</b>	0,202	101,11	1,11

## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 5.1 ALCALINIDAD

En el método de determinación de alcalinidad se reportaron límites de cuantificación de 6,35mg/L si el titulante es el HCl y de 5,40mg/L si el titulante es el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estos resultados permiten reportar concentraciones desde los 5,40mg/L o 6,35mg/L hasta los 1000mg/L<sup>34</sup>, según la solución titulante empleada y con las debidas modificaciones en cada procedimiento. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 50 a 1000mg/L.

Cuando el titulante es el HCl, el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,41 y 2,34%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>35</sup> de criterio de aceptación. Se verifica también un porcentaje de recuperación que oscila entre el 93,38 al 98,70%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>35</sup>, donde  $4S = 4 \times 2,34 = 9,36$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 1).

Cuando el titulante es el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,30 y 2,28%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>35</sup> de criterio de aceptación. Se verifica también un porcentaje de recuperación que oscila entre el 93,03 al 97,44%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>35</sup>, donde  $4S = 4 \times 2,28 = 9,12$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 2).

---

<sup>34</sup> Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 2320-B.

<sup>35</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.

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

El procedimiento cumple a cabalidad con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Alcalinidad es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales.

## 5.2 DUREZA

El método de análisis de Dureza reportó un límite de cuantificación de 6,13mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 500mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 6,13mg/L hasta los 600mg/L<sup>36</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 20 a 600mg/L.

Para concentraciones de 50 a 600mg/L el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,16 y 1,89%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>37</sup> de criterio de aceptación. En cuanto a las concentraciones de 20 y 30mg/L se reportan coeficientes de variación de 3,13% y 3,14% respectivamente, se detectan estas anomalías debido al bajo nivel de concentración del analito y a las características técnicas de equipo de medición empleado, sin embargo el método de análisis de Dureza dentro del rango trabajado es válido.

Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 98,22 al 108,89%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>37</sup>, donde  $4S=4 \times 3,14=12,56$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 3)

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Dureza es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

---

<sup>36</sup> Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 2324-C

<sup>37</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.

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

### 5.3 CLORUROS

El método de análisis de Cloruros reportó un límite de cuantificación de 2,28mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 250mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 2,28mg/L hasta los 400mg/L<sup>38</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 5 a 400mg/L.

El método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,00 y 2,28%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>39</sup> de criterio de aceptación. Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 99,31 al 107,72%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>39</sup>, donde  $4S = 4 \times 2,28 = 9,12$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 4).

El método analítico desarrollado para la cuantificación de cloruros cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

### 5.4 FLUORUROS

El método de análisis de Fluoruros reportó un límite de cuantificación de 0,086mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 1,5mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 0,086mg/L hasta los 2mg/L<sup>40</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 0,02 a 2mg/L.

---

<sup>38</sup> Standard Methods for the examination of water and wastewater. Método 4500-Cl<sup>-</sup> B

<sup>39</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.  
<http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>

<sup>40</sup> Manual HACH DR5000, Método 190 Fluoruros

El método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,28 y 2,84%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>41</sup> de criterio de aceptación. Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 90,60 al 103,77%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>41</sup>, donde  $4S=4 \times 2,84=11,36$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 5).

El método analítico desarrollado para la cuantificación de Fluoruros cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

## 5.5 NITRÓGENO AMONIAICAL

El método de análisis de Nitrógeno amoniacal reportó un límite de cuantificación de 0,037mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 1mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 0,037mg/L hasta los 2,5mg/L<sup>42</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 0,05 a 2,5mg/L.

Para concentraciones de 0,1 a 2,5mg/L el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,25 y 1,87%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>41</sup> de criterio de aceptación. En cuanto a la concentración de 0,05mg/L se reportó un coeficiente de variación de 5,79%, se detecta esta anomalía debido al bajo nivel de concentración del analito y la sensibilidad del reactivo NESSLER conjuntamente con sus estabilizantes minerales, sin embargo el método de análisis de Nitrógeno amoniacal dentro del rango trabajado es válido.

Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 88,55 al 102,19%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>41</sup>, donde  $4S=4 \times 3=12$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 6)

---

<sup>41</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.

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

<sup>42</sup> Manual HACH DR5000, Método 380 Nitrógeno Amoniacal

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Nitrógeno amoniacal es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

## 5.6 CROMO HEXAVALENTE

El método de análisis de Cromo hexavalente reportó un límite de cuantificación de 0,067mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite máximo permisible para descarga al sistema de alcantarillado público es de 0,5mg/L. Sin embargo, este método no es apto para detectar el analito en aguas para consumo humano, ya que el TULAS especifica un límite máximo de 0,05mg/L.

El límite de cuantificación permite reportar concentraciones desde los 0,067mg/L hasta los 0,7mg/L<sup>43</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 0,05 a 0,7mg/L.

El método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,21 y 1,43%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>44</sup> de criterio de aceptación. Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 99,30 al 102,72%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>44</sup>, donde  $4S = 4 \times 1,43 = 5,72$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 7).

El método analítico desarrollado para la cuantificación de Cromo hexavalente cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas residuales aprobadas en la legislación nacional.

---

<sup>43</sup> Manual HACH DR5000, Método 90 Cromo hexavalente

<sup>44</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.  
<http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>

## 5.7 SULFUROS

El método de análisis de Sulfuros reportó un límite de cuantificación de 1,560µg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible de descarga en un cuerpo de agua dulce o marina es de 500µg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 1,560µg/L hasta los 800µg/L<sup>45</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 5 a 800µg/L.

Para concentraciones de 50 a 800µg/L el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,31 y 2,51%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>46</sup> de criterio de aceptación. En cuanto a las concentraciones de 5, 10 y 25µg/L reportan coeficientes de variación de 10,92, 8,69 y 6,76% respectivamente, se detectan estas anomalías debido al bajo nivel de concentración del analito y a la sensibilidad de los reactivos colorimétricos Sulfide 1 y Sulfide 2, sin embargo el método de análisis de Sulfuros dentro del rango trabajado es válido, ya que se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 99,42 al 100,76%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>46</sup>, donde  $4S=4 \times 3=12$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 8)

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Sulfuros es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

## 5.8 NITRITOS

El método de análisis de Nitritos reportó un límite de cuantificación de 0,004mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 1mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 0,004mg/L hasta

---

<sup>45</sup> Manual HACH DR5000, Método 690 Sulfuros

<sup>46</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.

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



los 0,3mg/L<sup>47</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 0,01 a 0,3mg/L.

Para concentraciones de 0,02 a 0,3mg/L el método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,16 y 0,58%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>48</sup> de criterio de aceptación. En cuanto a la concentración de 0,01mg/L se reportó un coeficiente de variación de 4,83%, se detecta esta anomalía debido al bajo nivel de concentración del analito y a la sensibilidad de los reactivos colorimétricos Nitriver3, sin embargo el método de análisis de Nitritos dentro del rango trabajado es válido.

Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 85,23 al 100,63%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>48</sup>, donde  $4S=4 \times 3=12$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 9)

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Nitritos es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

## 5.9 CIANUROS

El método de análisis de Cianuros reportó un límite de cuantificación de 0,017mg/L, dicho indicador se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria (TULAS), en donde indica que el límite permisible para aguas de consumo humano es de 0,1mg/L. Además, este resultado permite reportar concentraciones desde los 0,017mg/L hasta los 0,2mg/L<sup>49</sup>. El rango de trabajo dentro del cual se realizó el análisis fue de 0,02 a 0,2mg/L.

---

<sup>47</sup> Manual HACH equipo Espectrofotómetro DR5000. Método 371 Nitritos

<sup>48</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.  
<http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>

<sup>49</sup> Manual HACH equipo Espectrofotómetro DR5000. Método 160 Cianuros

El método reporta un coeficiente de variación comprendido entre el 0,61 y 1,77%, el cual se encuentra bajo el 3%<sup>50</sup> de criterio de aceptación.

Se verifica también, un porcentaje de recuperación que oscila entre el 92,44 al 101,11%, cumpliendo igualmente con el rango establecido de aceptación de  $100\% \pm 4S$ <sup>50</sup>, donde  $4S = 4 \times 1,77 = 7,08$ . (Ver resultados Anexo 2, tabla 10)

El procedimiento cumple con los criterios de aceptación, por lo que se confirma que el método de determinación de Cianuros es repetible y reproducible dentro de los rangos fijados y cumple con la precisión, exactitud y linealidad establecidas para su aplicación en fines ambientales en aguas limpias y residuales aprobadas en la legislación nacional.

---

<sup>50</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4 y 6.

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

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1 CONCLUSIONES

- Los resultados de los Límites de Detección y Límites de Cuantificación obtenidos en el proceso de validación de métodos químicos para el análisis de: cloruros, dureza, fluoruros, nitrógeno amoniacal, sulfuros, nitritos y cianuros; se encuentran bajo los límites máximos permisibles para su aplicación en aguas limpias y residuales señalados en la legislación nacional. A excepción del cromo hexavalente, debido a que su Límite de Cuantificación permite un análisis solamente en aguas residuales. Sin embargo, los métodos validados son aptos para su aplicación en fines ambientales aprobados en la legislación nacional vigente bajo las condiciones de trabajo realizadas en el laboratorio.
- Los valores de precisión (ANOVA), expresados como coeficientes de variación de repedibilidad ( $\%CV_r$ ) y de reproducibilidad ( $\%CV_R$ ), calculados en los análisis de alcalinidad, dureza, cloruros, fluoruros, cromo hexavalente y cianuros, cumplen con el criterio de aceptación: “*la repetibilidad debe ser igual o menor al 3%, la reproducibilidad es de 2 veces la repetibilidad*”<sup>51</sup>; por tanto, estos métodos son precisos bajo las condiciones de trabajo establecidas.  
Por otro lado, los coeficientes de variación correspondientes al nitrógeno amoniacal, sulfuros y nitritos; exceden el 3% de aceptación de repetibilidad pero cumplen con la condición de reproducibilidad. No obstante, estos métodos son

---

<sup>51</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 6.

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

válidos, porque esta variación sólo ocurre a muy bajas concentraciones del analito, y se debe a la poca sensibilidad de los reactivos colorimétricos a dichas concentraciones.

- Los resultados de exactitud reportados como porcentaje de recuperación (%R), en los procedimientos de análisis químicos de: alcalinidad, dureza, cloruros, fluoruros, nitrógeno amoniacal, sulfuros, cromo hexavalente, nitritos y cianuros; cumplen con el criterio: “ $100\% \pm 4 * S$ , donde  $S$  es la mayor desviación estándar de la precisión del método,  $S = \%CV_r = 3\%_{max}$ ”<sup>52</sup>, lo que implica que se encuentran dentro del porcentaje aceptable; es decir, estos métodos son considerados exactos en las condiciones de trabajo empleadas para este estudio.
- En los rangos de trabajo establecidos para: alcalinidad, dureza, cloruros, fluoruros, nitrógeno amoniacal, sulfuros, cromo hexavalente, nitritos y cianuros, se comprobó la linealidad de cada método, ya que en todos los casos se obtuvo una relación lineal al graficar los valores de las concentraciones promedio, obteniendo un coeficiente de determinación mayor a 0.995.
- Todos los métodos validados, cuentan con procedimientos técnicos analíticos adecuados al propósito de muestreo y análisis del laboratorio. Por lo que cada uno de dichos procedimientos analíticos constan en un Manual de Procedimientos Técnicos, que forma parte del Sistema de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente.

## 6.2 RECOMENDACIONES

- El proceso de validación de los métodos químicos, es un proceso complejo que requiere del conocimiento detallado de los métodos químicos de medición. Así mismo, se debe disponer de información estadística de los datos que se obtienen en forma rutinaria en el laboratorio, por lo cual se recomienda realizar previamente estudios de validación de métodos, materiales y equipos.

---

<sup>52</sup> Guía de Validación de Métodos Analíticos, Pág. 4.

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

- Si un nuevo analista desea producir cambios en: equipos, reactivos, instrumentación y materiales del laboratorio de trabajo para el análisis de los métodos químicos desarrollados en este trabajo, se deberá realizar un nuevo procedimiento de validación.
- Se recomienda siempre trabajar con reactivos de referencia actuales, disponer de los certificados de calibración de los equipos, tener los manuales de trabajo actualizados y trabajar respetando las políticas de manejo del laboratorio.
- El nuevo analista deberá estandarizar los reactivos de análisis químico y llevar un registro de los mismos, ya que dichos valores aportan a la incertidumbre de preparación de muestras en un determinado analito.
- La validez e importancia de la información del laboratorio, particularmente las referidas a procedimientos de validación involucran complejos procesos de análisis, por consiguiente se recomienda el diseño e implementación de un software para el procesamiento, registro, generación de informes, almacenamiento y recuperación de los datos de ensayo o calibración, con la finalidad de automatizar los procesos de validación y facilitar el intercambio interlaboratorial de ensayos proporcionando un alto grado de confianza y calidad al sistema de acreditación.

## **GLOSARIO**

### **ABSORBANCIA**

Es la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra, es adimensional.

### **ACREDITACIÓN**

Proceso mediante el cual un organismo autorizado otorga a un laboratorio, con base a prácticas internacionales un reconocimiento de su competencia técnica, mostrando evidencias de la credibilidad de los servicios que realiza y eliminando la necesidad de múltiples evaluaciones realizadas por sus clientes.

### **AGENTE QUELANTE**

Quelato o antagonista de metales pesados, es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. Evita la toxicidad de los metales pesados.

### **ALCALINIDAD**

Capacidad de un agua para neutralizar ácidos o aceptar protones y representa la suma de las bases titulables.

### **ALÍCUOTA**

Volumen de una solución que se va a emplear en un análisis de laboratorio.

### **ANALITO**

Elemento, compuesto o ion de interés analítico de una muestra. Son especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer. El analito puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química.

### **BASE**

Cualquier sustancia que en disolución acuosa aporta iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) al medio.

### **BLANCO**

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

**EDTA**

El ácido etilendiaminotetraacético, es un agente quelante, se usa para determinar la dureza de sales de calcio y magnesio. Fórmula química  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  Peso mol. 292.242 g/mol.

**ESPECIFICIDAD**

Habilidad de evaluar inequívocamente el analito en presencia de componentes que se puede esperar que estén presentes. Típicamente éstos pueden incluir impurezas, productos de degradación, la matriz, etc.

**ESPECTROFOTÓMETRO**

Equipo que mide la absorbancia de una muestra en los espectros de luz ultravioleta y visible (200 a 850 nm). El largo de onda es determinado por un prisma que descompone el rayo de luz de acuerdo al largo de onda escogido. Luego la luz pasa por una hendidura que determina la intensidad del haz. Este haz atraviesa la muestra y llega a un tubo fotográfico, donde es medido. La cantidad de luz que atraviesa la muestra es el porcentaje (%) de transmitancia.

**EXACTITUD**

Expresa la cercanía entre el valor que es aceptado, sea como un valor convencional verdadero (material de referencia), sea como un valor de referencia aceptado (material de referencia certificado) y el valor encontrado (valor promedio) obtenido al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces.

**DESVIACIÓN ESTÁNDAR**

Medida de dispersión de los valores alrededor de su respectiva media. En la población hay  $n$  valores, representados por  $x_i$ , y su media o promedio es  $\bar{X}$ , entonces las desviaciones son  $x_i - \mu$ , y la desviación estándar es:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

**DIAZOTACIÓN**

Reacción química entre una amina aromática con ácido nitroso para obtener un compuesto diazótico.

**DIFENILCARBAZIDA**

Reactivo en polvo, de fórmula molecular ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ), es una solución indicadora que reacciona en presencia de iones  $Cr^{6+}$ , produciendo un color rojo-violeta.

**DUREZA**

La dureza es una característica química del agua que está determinada por el contenido de iones de calcio y magnesio a un pH de 10.

**INCERTIDUMBRE**

Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

**INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR**

Incetidumbre del resultado de una medición, expresada en forma de desviación estándar.

**INCERTIDUMBRE COMBINADA**

Incetidumbre típica del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada de una serie de términos, siendo éstos las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes, ponderadas en función de la variación del resultado de medida con la variación de dichas magnitudes.

**INCERTIDUMBRE EXPANDIDA**

Magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando.

**ION**

Es una partícula cargada constituida por un átomo o conjunto de átomos neutros que ganaron o perdieron electrones, fenómeno que se conoce como ionización.

**ION HIDRÓXIDO**

Es un grupo funcional compuesto de 1 átomo de oxígeno y 1 de hidrógeno ( $OH^-$ ).

**ISO**

Organización Internacional para la Normalización.



**LINEALIDAD**

Habilidad dentro de un rango establecido del procedimiento analítico de obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra.

**NESSLER**

Reactivo, compuesto alcalino en solución acuosa al 5 % de yoduro potásico, 2,5% de cloruro de mercurio y al 16 % de hidróxido de potasio. En presencia de iones amoniacos, se descompone formando yoduro de dimercuriamonio permitiendo la determinación de los iones amonios.

**NITRÓGENO AMONIACAL**

Nitrógeno combinado en forma de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) o amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). El amoniaco y el amonio son gases que se producen de forma natural por fermentaciones microbianas de productos nitrogenados, por ejemplo en la descomposición de proteínas o urea.

**NORMALIDAD**

Número de equivalentes gramo de soluto contenidos en un litro de solución.

$$N = \frac{\#Eq - gr.Soluto}{Litros.solución} = \frac{gr.Soluto}{Peso.equív * Litros.solución} = \frac{gr.Soluto}{\frac{Pmolecular.soluto}{valencia} \times Litros.solución}$$

**pH**

Potencial hidrógeno. Es una escala numérica que indica la tendencia ácida ( $\text{pH} < 7$ ), alcalina ( $\text{pH} > 7$ ) o neutra ( $\text{pH} = 7$ ) de una solución.

**ppm**

Partes por millón, unidad de concentración expresadas como mg/L.

**PRECISIÓN**

Expresa la cercanía de coincidencia (grado de dispersión) entre una serie de mediciones obtenidas de múltiples muestreos de una misma muestra homogénea bajo condiciones establecidas. Puede considerarse a dos niveles: repetibilidad y reproducibilidad.

Debe determinarse utilizando muestras originales y homogéneas. Sin embargo, si no es posible obtener una muestra homogénea puede ser determinada usando muestras preparadas o una disolución de la muestra.

**REPETIBILIDAD**

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

**REPRODUCIBILIDAD**

Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios interlaboratoriales diseñados para estandarizar la metodología.

**SESGO**

Se usa en el sentido de exactitud de un promedio. Es la diferencia en el valor esperado (promedio de un número infinito de valores individuales teóricos independientes) del valor verdadero, correcto o asumido.

**SPANDS**

Reactivo en polvo que contiene Sal trisódica del ácido 1,8-dihidroxi-2-(4- sulfofenilazo) naftalen-3,6-disulfónico, Es un reactivo para detectar los iones fluor disueltos en agua.

**SULFIDE 1 Y 2**

Reactivo en polvo que contiene oxalato de N,N-dimetil -p-finelendiamina, el hidrógeno sulfurado y los sulfuros metálicos solubles en medio ácido reaccionan con el oxalato para formar azul de metileno.

**TITULACIÓN**

Método de análisis químico volumétrico cuantitativo, que se utiliza para determinar la concentración desconocida de un reactivo conocido. Un reactivo llamado “titulante”, de volumen y concentración conocida se utiliza para que reaccione con una solución del analito, de concentración desconocida.

**VALIDACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO ANALITICO**

Procedimiento para establecer por medio de estudios laboratoriales una base de datos que demuestren científicamente que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas.

Implica la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y al azar de un procedimiento, no solo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras reales.

## ANEXOS

**ANEXO 1: TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL SECUNDARIA  
“NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES:  
RECURSO AGUA”**

**TABLA 1. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.**

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
<b>Amoniaco</b>	N-Amoniacal	mg/l	1,0
<b>Cianuros</b>	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,1
<b>Cloruro</b>	Cl	mg/l	250
<b>Cromo hexavalente</b>	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,05
<b>Dureza</b>	CaCO <sub>3</sub>	mg/l	500
<b>Fluoruros</b>	F	mg/l	1,5
<b>Nitrito</b>	N-Nitrito	mg/l	1,0

**TABLA 2. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.**

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
<b>Amoniaco</b>	N-Amoniacal	mg/l	1,0
<b>Cianuro</b>	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,01
<b>Cloruro</b>	Cl	mg/l	250
<b>Cromo hexavalente</b>	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,05
<b>Dureza</b>	CaCO <sub>3</sub>	mg/l	500
<b>Fluoruros</b>	F	mg/l	< 1,4
<b>Nitrito</b>	N-Nitrito	mg/l	1,0

**TABLA 3. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.**

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite Máximo Permissible		
			A. Marina	A. Dulce	A. Estuario
<b>Amoniaco</b>	N-amoniacal	mg/l	0,02	0,02	0,4
<b>Cianuro</b>	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,01	0,01	0,01

**TABLA 4. Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.**

Parámetros	Unidad	Límite Máximo Permissible	
		Agua Marina	Agua Dulce
<b>Fluoruros</b>	µg/l	1 400	4
<b>Nitritos</b>	µg/l	1 000	60

TABLA 6. Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Cianuro	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,1
Flúor	F	mg/l	1,0

TABLA 8. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Cianuro	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	1,0
Nitritos	N-nitrito	mg/l	1,0

TABLA 11. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	1,0
Cromo Hexavalente	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,5
Sulfuros	S	mg/l	1,0

TABLA 12. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Cianuro	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,1
Cloruros	Cl <sup>-</sup>	mg/l	1000
Cromo hexavalente	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,5
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Nitritos	N-nitrito	mg/l	10,0
Sulfuros	S	mg/l	0,5

TABLA 13. Límites de descarga a un cuerpo de agua marina

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Cianuro	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,5
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Sulfuros	S	mg/l	0,5

## ANEXO 2: HOJAS DE VALIDACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTO ANALITICOS

Tabla 1. Hoja de Validación para Alcalinidad. Titulante HCL 0.02N

CUANTITATIVO • CUALITATIVO DE IDENTIFICACIÓN			<b>Analito:</b> Alcalinidad <b>Unidades:</b> mg/L de CaCO <sub>3</sub> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,073	
S <sub>m</sub>		N/A			0,002	
b		N/A			-1,860	
S <sub>b</sub>		N/A			0,778	
R <sup>2</sup>		N/A			0,99999	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μ <sub>expandida</sub>
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	μ (k= 2)
1: 50ppm	1,11	2,34	1,12	2,32	96,43	2,24
2: 75ppm	1,43	1,94	1,43	1,93	98,70	2,87
3: 100ppm	1,28	1,32	1,28	1,31	97,49	2,57
4: 125ppm	1,81	1,54	1,81	1,53	94,72	3,63
5: 200ppm	0,91	0,48	0,91	0,48	93,87	1,85
6: 250ppm	1,43	0,61	1,46	0,62	93,61	2,95
7: 500ppm	1,92	0,41	1,92	0,41	93,48	3,93
8: 1000ppm	3,79	0,41	3,79	0,41	93,38	7,74
Global	1,71	1,58	1,46	1,55	100,04	3,08
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>					3,12	
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>					6,35	
Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional. (TULAS)					No Registra	
Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.(TULAS)					No Registra	
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>					50 - 1000 ppm de CaCO <sub>3</sub>	

Tabla 2. Hoja de Validación para Alcalinidad. Titulante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Alcalinidad <b>Unidades:</b> mg/L de CaCO <sub>3</sub> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,076	
S <sub>m</sub>		N/A			0,002	
b		N/A			-1,187	
S <sub>b</sub>		N/A			0,727	
R <sup>2</sup>		N/A			1,0000	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud %Recuper.	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>		
<b>1: 50ppm</b>	1,09	2,28	1,09	2,28	95,76	3,19
<b>2: 75ppm</b>	0,89	1,24	1,60	2,18	97,44	4,37
<b>3: 125ppm</b>	2,18	1,85	2,18	1,84	94,92	3,58
<b>5: 200ppm</b>	1,78	0,96	1,78	0,95	93,56	2,68
<b>5: 250ppm</b>	1,26	0,54	1,32	0,57	93,32	0,82
<b>6: 500ppm</b>	1,41	0,30	4,71	1,01	92,99	1,61
<b>7: 1000ppm</b>	2,82	0,30	3,01	0,32	93,03	0,00
<b>Global</b>	<b>1,63</b>	<b>1,07</b>	<b>2,24</b>	<b>1,31</b>	<b>94,43</b>	<b>2,32</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			2,91			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			5,40			
Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional. (TULAS)			No Registra			
Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.(TULAS)			No Registra			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			50 - 1000 ppm de CaCO <sub>3</sub>			

Tabla 3. Hoja de Validación para Dureza. Titulante EDTA

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Dureza <b>Unidades:</b> mg/L de CaCO <sub>3</sub> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,016	
S <sub>m</sub>		N/A			0,002	
b		N/A			-0,858	
S <sub>b</sub>		N/A			0,787	
R <sup>2</sup>		N/A			0,99998	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
1: 20ppm	0,67	3,13	0,67	3,06	108,89	1,34
2: 30ppm	0,94	3,14	0,94	3,10	101,48	1,89
3: 50ppm	0,94	1,89	0,99	1,94	101,78	1,98
4: 100ppm	0,94	0,96	0,95	0,96	99,33	1,92
5: 300ppm	1,33	0,32	1,33	0,45	98,74	2,71
6: 500ppm	1,33	0,19	1,41	0,28	98,98	2,90
7: 600ppm	1,49	0,16	1,82	0,31	98,22	3,73
Global	1,09	1,40	1,16	1,44	101,06	2,35
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			3,30 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			6,13 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional. (TULAS)			500 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.(TULAS)			500 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			20 - 600 ppm de CaCO <sub>3</sub>			

Tabla 4. Hoja de Validación para Cloruros

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Cloruros <b>Unidades:</b> mg/L de Cl <sup>-</sup> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,005	
S <sub>m</sub>		N/A			0,001	
b		N/A			-0,177	
S <sub>b</sub>		N/A			0,232	
R <sup>2</sup>		N/A			0,99999341	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 5ppm</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	97,93	0,03
<b>2: 10ppm</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	107,72	0,10
<b>3: 25ppm</b>	0,57	2,28	0,58	2,31	100,97	1,17
<b>4: 50ppm</b>	0,80	1,61	0,80	1,60	100,32	1,62
<b>5: 100ppm</b>	0,92	0,93	0,93	0,94	99,56	1,92
<b>6: 150ppm</b>	0,73	0,62	0,77	0,52	99,45	1,68
<b>7: 200ppm</b>	0,98	0,47	0,98	0,49	99,40	2,15
<b>8: 300ppm</b>	0,65	0,31	0,65	0,22	99,31	1,86
<b>9: 400ppm</b>	0,46	0,23	0,60	0,15	99,78	2,14
<b>Global</b>	<b>0,51</b>	<b>0,65</b>	<b>0,53</b>	<b>0,65</b>	<b>100,49</b>	<b>1,41</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,99 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			2,28 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional. (TULAS)			250 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección. (TULAS)			250 ppm			
Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce. (TULAS)			1000 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			5 - 400 ppm de Cl <sup>-</sup>			



Tabla 5. Hoja de Validación para Fluoruros

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Fluoruros <b>Unidades:</b> mg/L de F <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			0,995	
S <sub>m</sub>		N/A			0,010	
b		N/A			0,0013	
S <sub>b</sub>		N/A			0,009	
R <sup>2</sup>		N/A			0,99967	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 0,02ppm</b>	0,0005	2,84	0,0005	2,75	90,60	0,083
<b>2: 0,05ppm</b>	0,001	1,60	0,001	1,59	96,54	0,029
<b>3: 0,1ppm</b>	0,001	1,01	0,001	1,00	98,07	0,014
<b>4: 0,2ppm</b>	0,001	0,34	0,001	0,34	101,33	0,018
<b>5: 0,5ppm</b>	0,005	1,09	0,005	1,08	101,63	0,030
<b>6: 1ppm</b>	0,016	0,53	0,016	1,54	103,77	0,064
<b>7: 1,5ppm</b>	0,030	0,37	0,030	1,98	101,14	0,070
<b>8: 2ppm</b>	0,045	0,28	0,045	2,27	98,98	0,091
<b>Global</b>	<b>0,01</b>	<b>1,01</b>	<b>0,01</b>	<b>1,57</b>	<b>99,01</b>	<b>0,05</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,038 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			0,086 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.			1,5 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.			< 1,4 ppm			
Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.			Agua marina = 1,4 ppm		Agua dulce = 0,04 ppm	
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			0,02 - 2 ppm de F			

Tabla 6. Hoja de Validación para Nitrógeno Amoniacal

<b>CUANTITATIVO</b> •			<b>Analito:</b> Nitrógeno Amoniacal			
CUALITATIVO			<b>Unidades:</b> mg/L de NH <sub>3</sub> -N			
DE IDENTIFICACIÓN			<b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			0,990	
S <sub>m</sub>		N/A			0,003	
b		N/A			0,001	
S <sub>b</sub>		N/A			0,004	
R <sup>2</sup>		N/A			0,999966	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 0,05ppm</b>	0,003	5,79	0,003	5,67	88,55	0,10
<b>2: 0,1ppm</b>	0,001	1,40	0,001	1,39	95,06	0,04
<b>3: 0,2ppm</b>	0,004	1,87	0,004	1,85	96,68	0,02
<b>4: 0,5ppm</b>	0,006	1,20	0,006	1,19	102,19	0,04
<b>5: 1ppm</b>	0,015	0,61	0,015	1,46	101,86	0,06
<b>6: 2ppm</b>	0,052	0,30	0,052	2,58	101,34	0,11
<b>7: 2,5ppm</b>	0,058	0,25	0,058	2,31	100,54	0,12
<b>Global</b>	<b>0,02</b>	<b>1,63</b>	<b>0,02</b>	<b>2,35</b>	<b>98,03</b>	<b>0,07</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,018 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			0,037 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.			1 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.			1 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			0,05 – 2,5 ppm de NH <sub>3</sub> -N			

Tabla 7. Hoja de Validación para Cromo Hexavalente

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Cromo hexavalente <b>Unidades:</b> mg/L de Cr <sup>6+</sup> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			0,9999	
S <sub>m</sub>		N/A			0,0056	
b		N/A			0,00002	
S <sub>b</sub>		N/A			0,0023	
R <sup>2</sup>		N/A			0,999922	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 0,05ppm</b>	0,0001	0,17	0,0001	0,17	102,72	0,032
<b>2: 0,1ppm</b>	0,001	1,43	0,0013	1,41	95,07	0,044
<b>3: 0,2ppm</b>	0,0004	0,21	0,0004	0,21	101,32	0,017
<b>4: 0,5ppm</b>	0,003	0,69	0,003	0,68	100,68	0,017
<b>5: 0,6ppm</b>	0,004	0,57	0,004	0,73	100,45	0,015
<b>6: 0,7ppm</b>	0,004	0,50	0,004	0,51	99,30	0,008
<b>Global</b>	<b>0,002</b>	<b>0,60</b>	<b>0,002</b>	<b>0,62</b>	<b>99,92</b>	<b>0,020</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,009 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			0,067 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.			0,05 ppm			
Límites de descarga al sistema de alcantarillado público			0,5 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			0,05 – 0,7 ppm de Cr <sup>6+</sup>			

Tabla 8. Hoja de Validación para Sulfuros

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> sulfuros <b>Unidades:</b> $\mu\text{g/L}$ de $\text{S}^{2-}$ <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			0,998	
$S_m$		N/A			0,001	
b		N/A			-0,524	
$S_b$		N/A			0,208	
$R^2$		N/A			0,99999927	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	$\mu$ expandida $\mu$ (k= 2)
	$S_r$	$\%CV_r$	$S_R$	$\%CV_R$	$\%Recuper.$	
<b>1:</b> 5 $\mu\text{g/L}$	0,50	10,92	0,50	10,13	99,42	1,01
<b>2:</b> 10 $\mu\text{g/L}$	0,81	8,69	0,81	8,51	95,32	1,62
<b>3:</b> 25 $\mu\text{g/L}$	1,69	6,76	1,69	6,72	100,35	3,37
<b>4:</b> 50 $\mu\text{g/L}$	1,04	2,13	1,51	3,01	100,35	3,03
<b>5:</b> 100 $\mu\text{g/L}$	2,51	2,51	2,51	2,49	100,76	5,02
<b>6:</b> 250 $\mu\text{g/L}$	4,03	1,00	4,03	1,60	100,47	8,09
<b>7:</b> 500 $\mu\text{g/L}$	6,26	0,50	6,26	1,25	100,42	12,59
<b>8:</b> 800 $\mu\text{g/L}$	5,58	0,31	5,58	0,70	100,31	11,38
<b>Global</b>	<b>2,80</b>	<b>4,10</b>	<b>2,86</b>	<b>4,30</b>	<b>99,68</b>	<b>5,76</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,644 $\mu\text{g/L}$			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			1,560 $\mu\text{g/L}$			
<b>Límites de descarga al sistema de alcantarillado público</b>			1000 $\mu\text{g/L}$			
<b>Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce o marina</b>			500 $\mu\text{g/L}$			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			5 – 800 $\mu\text{g/L}$ de $\text{S}^{2-}$			

Tabla 9. Hoja de Validación para Nitritos

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Nitritos <b>Unidades:</b> mg/L de NO <sub>2</sub> -N <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,000	
S <sub>m</sub>		N/A			0,003	
b		N/A			0,000005	
S <sub>b</sub>		N/A			0,000454	
R <sup>2</sup>		N/A			0,999974	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 0,01ppm</b>	0,0004	4,83	0,0004	4,56	85,23	0,138
<b>2: 0,02ppm</b>	0,0001	0,32	0,0001	0,31	99,51	0,003
<b>3: 0,05ppm</b>	0,0001	0,16	0,0001	0,16	100,29	0,005
<b>4: 0,1ppm</b>	0,0004	0,42	0,0004	0,42	100,63	0,011
<b>5: 0,2ppm</b>	0,0012	0,58	0,0012	0,58	100,29	0,009
<b>6: 0,3ppm</b>	0,0009	0,39	0,0009	0,30	99,81	0,002
<b>Global</b>	<b>0,0006</b>	<b>29,08</b>	<b>0,0006</b>	<b>17,30</b>	<b>97,63</b>	<b>0,01</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,002 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			0,004 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.			1 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.			1 ppm			
Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.			Agua marina = 1 ppm		Agua dulce = 0,06ppm	
Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce			10 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			0,01 – 0,3 mg/L de NO <sub>2</sub> -N			

Tabla 10. Hoja de Validación para Cianuros

<b>CUANTITATIVO</b> • <b>CUALITATIVO</b> <b>DE IDENTIFICACIÓN</b>			<b>Analito:</b> Cianuros <b>Unidades:</b> mg/L de CN <sup>-</sup> <b>Matriz:</b> agua			
FUNCIÓN DE RESPUESTA		INSTRUMENTAL			DEL MÉTODO	
m		N/A			1,0009	
S <sub>m</sub>		N/A			0,0227	
b		N/A			0,0002	
S <sub>b</sub>		N/A			0,0025	
R <sup>2</sup>		N/A			0,99897	
Nivel: Conc. Teórica	PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE					
	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud	μexpandida μ (k= 2)
	S <sub>r</sub>	%CV <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	%CV <sub>R</sub>	%Recuper.	
<b>1: 0,02ppm</b>	0,0003	1,55	0,0003	1,54	96,16	0,031
<b>2: 0,05ppm</b>	0,0008	1,77	0,0008	1,73	92,44	0,065
<b>3: 0,10ppm</b>	0,0016	1,64	0,0016	1,62	96,06	0,029
<b>4: 0,15ppm</b>	0,0014	0,93	0,0014	0,93	99,70	0,007
<b>5: 0,2ppm</b>	0,0012	0,61	0,0012	0,60	101,11	0,021
<b>Global</b>	<b>0,001</b>	<b>1,30</b>	<b>0,001</b>	<b>1,28</b>	<b>97,10</b>	<b>0,02</b>
<b>LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)</b>			0,011 ppm			
<b>LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)</b>			0,017 ppm			
Límites permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.			0,1 ppm			
Límites de descarga al sistema de alcantarillado público			1 ppm			
Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce o marina			0,1 ppm			
<b>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO</b>			0,02 – 0,2 mg/L de CN <sup>-</sup>			

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Libros

- APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15ª Ed. 1990. Analytical Methods.
- Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty, Gene F. Parkin. *Química para Ingeniería Ambiental*. Edición Limusa 4ta. Colombia: McGraw-Hill 2001.
- Crubellati, Ricardo & Di Risio, Cecilia, *Aspectos Prácticos de Validación e Incertidumbre en Medidas Químicas*, Tomo 1, 1ª. Edición, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Buenos Aires 2009
- EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.
- EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.
- IUPAC. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, edición 1995
- Manual de Métodos de Análisis del Espectrofotómetro HACH DR/5000, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí Ecuador 2009.
- *Procedimiento General de Validación de Métodos Analíticos* PGI-LMA-07, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí Ecuador 2009.
- *Procedimiento General para la Estimación de la Incertidumbre en los Métodos Analíticos* PGI-LMA-08, Laboratorio de Medio Ambiente Ingeniería Geográfica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí Ecuador 2009.
- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenberg y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

- *Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS)*, Libro VI – Anexo I, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua.

### Tesis

- Arias María Cristina. *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en aguas por espectrometría de absorción atómica*, Edición, 2008.
- Ortega, Pesantes, Fabio. *Desarrollo de procedimientos de análisis químicos en aguas limpias y residuales para la validación en el laboratorio de medio ambiente*, Edición enero 2009. Pág. 20.

### Internet

- Sanchez, Moroto Alicia, *Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina*, Tesis Doctoral. Terragona 2002. [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121/tesis\\_Alicia\\_Maroto.PDF](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121/tesis_Alicia_Maroto.PDF)
- [http://tesis.ula.ve/postgrado/tde\\_busca/archivo.php?codArchivo=109](http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/archivo.php?codArchivo=109). MSc. Maribel Valero. Tesis doctoral: *Acoplamiento de los sistemas en flujo utilizando la espectroscopía de absorción molecular como forma de detección*, pág. 57.
- <http://www.cepis.org.pe/bvsacd/scan/026578/Tomo%202/026578-02b.pdf>. Determinación cianuros por espectrofotometría. Pág. 5
- Boqué, Ricard, *Límite de detección de un método analítico*, Grupo de Quimiometría y Cualimetría, Universitat Rovira i Virgili Terragona. Pág 5-8. Marzo 2011. <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/lod.pdf>
- *ANALISIS INSTRUMENTAL Calibración y Límite de Detección en Técnicas Instrumentales*. Marzo 2011 <http://www.qi.fcen.uba.ar/materias/ai/calibracion1.pdf>
- Guía de Validación de Métodos Analíticos, abril 2011, Pág. 6. <http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
- Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos, abril 2011. Anexo A Pág. 11. [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/CR/CR\\_05.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/CR/CR_05.pdf)